# MODELADO EN COLUMNA DE LECHO FIJO PARA LA BIOADSORCIÓN DE Cd<sup>2+</sup> Y Pb<sup>2+</sup> CON CÁSCARA DE CACAO

# Luisa Mayra VERA-CABEZAS\*, Daniel BERMEJO-CAMPOS, María Fernanda UGUÑA-ROSAS, Nancy GARCÍA-ALVEAR, Marittza FLORES-ZAMORA y Diana BRAZALES

Centro de Estudios Ambientales, Universidad de Cuenca, apartado 01.01.168, Av. 12 de abril y Agustín Cuevas, Provincia de Azuay, Ecuador \*Autora para correspondencia: mayrav81@yahoo.es

(Recibido mayo 2017; aceptado enero 2018)

Palabras clave: bioadsorbente, metales pesados, modelación matemática, curva de ruptura

### RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de ensayos de bioadsorción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  con cáscara de cacao en columnas de lecho fijo. Se realizó un estudio hidrodinámico en el que se variaron el diámetro y la altura de la columna, así como el diámetro y la masa del bioadsorbente, para determinar las mejores condiciones hidrodinámicas. El resultado fue un flujo de 2.12 mL/min a través de la columna. Los datos experimenta-les fueron ajustados a varios modelos en función del volumen del efluente, los cuales describen la curva de ruptura para sistemas mono y bicomponentes. Los porcentajes de remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en sistemas monocomponentes fueron de 91 y 90 %, respectivamente. En sistemas bicomponentes ( $Pb^{+2}$ - $Cd^{+2}$ ) el porcentaje de remoción de plomo y cadmio fue de 88 y 90 %, respectivamente. El modelo de dosis-respuesta en sistemas bi y monocomponentes fue el que mejor reprodujo las curvas de ruptura experimentales en todo el rango medido.

Key words: biosorbent, heavy metals, mathematical modeling, rupture curve

# ABSTRACT

In this work the results of the biosorption of Pb<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> with cocoa shell in fixed bed columns are presented. A hydrodynamic study was performed varying diameter and height of the column, as well as diameter and mass of biosorbent, to determine the best hydrodynamic conditions, which resulted in a flow through the column of 2.12 mL/min. Experimental data were adjusted to several models depending on the effluent volume, which describe the rupture curve for single component and two component systems. The removal percentages of Pb<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> in single component systems are 91 and 90 %, respectively. In bicomponent systems (Pb<sup>+2</sup>-Cd<sup>+2</sup>) the removal percentages of lead and cadmium were 88 and 90 %, respectively. The dose-response model in bi and mono-component systems best reproduced the experimental rupture curves throughout the measured range.

# INTRODUCCIÓN

Las principales fuentes de contaminación ambiental con metales pesados son los residuos procedentes de los vertidos industriales. Una vez liberados al ambiente, los metales pesados circulan entre los ciclos bióticos y abióticos, se acumulan en diferentes compartimentos de la cadena trófica o en el ambiente, y pueden alcanzar concentraciones tóxicas para animales, plantas, microorganismos e inclusive el hombre (Akhtar et al. 2004, Özer et al. 2008).

Los métodos utilizados para el tratamiento de efluentes con metales pesados, que incluyen precipitación química, tratamiento electroquímico, intercambio iónico, adsorción y tecnologías de membrana, entre otros, la mayoría de las veces son inviables técnica y/o económicamente, en especial cuando los metales disueltos están contenidos en grandes volúmenes de agua y en concentraciones relativamente bajas (Gupta et al. 2012, Imran 2012). De esta forma, la mayoría de las investigaciones se han orientado a la búsqueda de nuevos procesos y materiales, entre ellos la bioadsorción, una de las tecnologías más prometedoras no sólo por su bajo costo sino porque posibilita el tratamiento de grandes volúmenes de agua con bajas concentraciones de metal en forma eficaz (Ali 2014). Además, la posibilidad de emplear biomasa muerta o productos derivados de su metabolismo supera problemas de toxicidad e incluso permite la regeneración y reutilización del biomaterial por varios ciclos de adsorción/desorción (Gupta et al. 2012, Imran 2012).

La mayor parte de los estudios sobre bioadsorción que aparecen en la literatura se han realizado en sistemas discontinuos, aunque desde un punto de vista práctico los procesos de bioadsorción a gran escala se llevan a cabo de un modo continuo, generalmente en columnas de lecho fijo. Para diseñar unidades efectivas de lecho empacado con adsorbente sólido, se requieren modelos matemáticos que puedan simular satisfactoriamente las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente (Ali et al. 2012). Estos modelos deben predecir la dinámica del proceso de adsorción o de intercambio iónico para facilitar el desarrollo de aplicaciones novedosas, tales como el diseño de columnas empacadas con material biosorbente para remover metales pesados de aguas residuales indus-

#### triales (Alomá et al. 2013, Fallah et al. 2015).

Se han reportado diversos estudios en sistemas

discontinuos que utilizan cáscara de cacao para la remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en solución acuosa, los

cuales han determinado la influencia del pH de la disolución, la dosis de adsorbente, el tiempo de equilibro y los parámetros termodinámicos y cinéticos del equilibrio de adsorción (Olu-owolabi et al. 2012, Odoemelam et al. 2011). Sin embargo, no se han reportado estudios en columnas utilizando la cáscara de cacao como bioadsorbente, por lo que el objetivo del presente trabajo fue la remoción de Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> de soluciones sintéticas en columna de lecho fijo y ajustar los datos experimentales a varios modelos que describen la curva de ruptura para sistemas mono y bicomponentes en función del volumen del efluente.

# MARCO TEÓRICO

# Bioadsorción de metales pesados en sistemas continuos

El sistema continuo más estudiado es el de columna de lecho fijo, ya que su implementación a escala industrial es más factible (Yan y Viraraghavan 2001, Khoramzadeh et al. 2013). El funcionamiento y la eficiencia de las columnas de lecho fijo se describen mediante el concepto de curva de ruptura, que resulta al graficar la concentración normalizada (C/ Co) en función del tiempo o del volumen tratado, siendo éste el menos utilizado en investigaciones recientes. El tiempo de operación y la curva de ruptura son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de bioadsorción y extrapolar los datos a escala industrial (Bhatnagar y Minocha 2010, Rodríguez et al. 2014).

# Parámetros de funcionamiento de la columna Volumen del efluente

$$V_{ef} = Q * t_{total} \tag{1}$$

donde Q es el caudal que circula por la columna (mL/min) y t<sub>total</sub> el iempo total (min).

## Capacidad máxima de la columna

El área bajo la curva de ruptura, entre los límites apropiados, representa la cantidad total de metal retenido,  $q_{\text{total}}$  (mm), para una determinada concentración de la alimentación, y puede determinarse por integración:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_R dt$$
(2)

donde  $C_{\rm R}$  es la concentración de metal retenido (mg/L).

## Cantidad total de metal que pasa por la columna

$$m_{total} = \frac{C_O * Q * t_{total}}{1000} \tag{3}$$

Porcentaje total de metal retenido durante la operación

$$\% retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} * 100$$
<sup>(4)</sup>

# Longitud de lecho no utilizada

El cálculo de la longitud de lecho no utilizada constituye un método para evaluar la capacidad de adsorción de bioadsorbentes en columnas de flujo continuo:

$$LNU = H^* \left(\frac{t_s - t_r}{r}\right)$$
(5)

ts

donde H es la altura del lecho (cm),  $t_s$  el tiempo en que

se alcanza la saturación del bioadsorbente (min), y  $t_{\rm r}$  el tiempo en que se alcanza el punto de ruptura (min).

## Modelado matemático del proceso de bioadsorción en columnas

Para conocer la capacidad de adsorción de una biomasa es importante describir la cinética del proceso. Con este fin existen varios modelos matemáticos, los cuales son útiles para el diseño experimental y suministran las predicciones para la ejecución del proceso de bioadsorción en cuestión, en diferentes condiciones operativas.

Entre los modelos matemáticos más utilizados para describir el comportamiento dinámico de la eliminación de contaminantes en columna de lecho fijo en función del volumen del efluente están el de Thomas y el dosis-respuesta. Éstos se aplicarán a los datos experimentales obtenidos para bioadsorción de Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> con cáscara de cacao.

## Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de bioadsorción en columnas de lecho fijo. Este modelo se usa para conocer la máxima capacidad de adsorción de un adsorbente y obtener el rendimiento teórico de la columna.

El modelo se describe mediante:

Thomas (mg/g),  $m_B$  la masa del bioadsorbente (g),  $V_{ef}$  el volumen del efluente (mL) y Q el caudal de alimentación (mL/min)

### Modelo de dosis-respuesta

Este modelo ha sido comúnmente utilizado en la farmacología para describir diferentes tipos de procesos. En la actualidad se emplea para describir los procesos de bioadsorción en columna, y su importancia radica en que describe la curva completa

de ruptura con gran exactitud, además de que puede minimizar los errores que arroja el modelo de Thomas, especialmente con tiempos de remoción bajos o altos.

En función del volumen del efluente,

$$\begin{pmatrix}
\hline C & -C
\end{pmatrix} \xrightarrow{ef} * \dots (7)$$

$$In \begin{pmatrix}
C \\
o
\end{pmatrix} = a * In \begin{pmatrix}
C \\
\hline e^{-C} \\
\hline e^{-C} \\
a
\end{pmatrix} In \begin{pmatrix}
q_o * m_b \\
C_o
\end{pmatrix}$$

Considerando en función del volumen, se pueden obtener los valores de los parámetros del modelo, a y  $q_o$ , a partir de la pendiente y la ordenada al origen, donde a es la constante del modelo y  $q_o$  es la concentración máxima de soluto en la fase sólida (mg/g).

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

## **Materiales bioadsorbentes**

La cáscara de cacao se obtuvo en el cantón de Portovelo, ubicado en las estribaciones de la cordillera occidental de los Andes, al sureste de la provincia de El Oro. La altitud del cantón varía de 600 a 3000 msnm y sus coordenadas geográficas son 9594200-9578900 lat. N, 680900-650500 long. E. La cáscara fue lavada, secada, triturada y tamizada, para determinar propiedades físicas química como densidad, porosidad, sitios ácidos y básicos, punto de carga cero. Se trabajó con partículas >1 mm.

## Preparación de las soluciones

Las soluciones se prepararon a partir de nitrato de plomo y cadmio, adquiridos como estándares certificados de 1000 ppm trazables del National Institute of Standards and Technology (NIST). Se utilizó agua destilada para las diluciones correspondientes a pH 5, que garantiza la especiación iónica de los metales. donde  $K_{\text{th}}$  es la constante de velocidad (mL/min mg),  $q_0$  la capacidad de adsorción en el modelo de

Se realizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo 20 SXB, para identificar los grupos funcionales.

- Cada muestra fue sometida a un proceso de secado a 50-60 °C por 24 h.
- Para realizar el análisis de infrarrojo se prepararon pastillas de KBr, con fragmentos de cada una de las muestras trituradas en un mortero.
- Se obtuvo el espectro por transmitancia realizando 25 barridos en la frecuencias de 4000 a 450 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

# Pruebas hidráulicas y selección de los parámetros de operación

Los experimentos de bioadsorción se realizarons en dos columnas de vidrio 1.5 y 1.6 cm de diámetro interno, ambas con una altura de 50 cm. La preparación de las columnas se llevó a cabo como se describe a continuación:

- En la parte inferior de las columnas se colocó gravilla con un diámetro de 2 mm con el objetivo de que las partículas del bioadsorbente no fueran arrastradas en el proceso de bioadsorción.
- A continuación, se introdujo el bioadsorbente en el interior de las columnas, hasta la altura de lecho correspondiente a cada experimento.
- Finalmente, la parte superior de la columna se rellenó con gravilla con un φ de 5 mm para evitar la flotación del lecho y la pérdida de material.
- La operación del sistema se realizó con flujo descendente.
- Los experimentos se ejecutaron a temperatura ambiente (17 °C).

#### Cuantificación de las muestras

Una vez estudiada la bioadsorción de Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> en la columna de lecho fijo, se aplicaron varios modelos a los datos experimentales de las curvas de ruptura y la determinación de los parámetros. Las concentraciones de plomo y cadmio se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 400.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la bioadsorción de Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> en columnas utilizando la cáscara de cacao como bioadsorbente. El proceso inicia con un análisis infrarrojo para determinar los grupos funcionales del bioadsorbente.

## Análisis de infrarrojo

La **figura 1** muestra el espectro infrarrojo obtenido para la cáscara de cacao antes y después de la bioadsorción de los metales. Se puede observar la banda ancha entre las longitudes de 3000 a 3600 cm<sup>-1</sup>. En esta región aparecen vibraciones del grupo –OH, el más abundantes tanto en la celulosa como en el ácido péctico. El pico a 2915 cm<sup>-1</sup> se atribuye a enlaces C-H alifáticos.

Pueden observarse una serie de señales superpuestas en la banda centrada en 1600 cm<sup>-1</sup>, en la cual se consideran las vibraciones de los grupos carbonilos (C=O) provenientes de ésteres, amidas y, en menor



proporción, de ácidos carboxílicos presentes en las moléculas de ácido péctico. La banda centrada en 1477 cm<sup>-1</sup> es la vibración estrecha de un ácido carboxílico dímero (el cual forma puentes de hidrógeno intermoleculares con otro ácido carboxílico) que puede estar presente en la celulosa. Finalmente, la banda centrada en 1052 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración del enlace -C-O.

Después de la bioadsorción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ , el espectro ha cambiado poco. Se muestra una disminución en la intensidad de las bandas característica de los grupos éster alifáticos, lo que sugiere que hay una fuerte interacción de estos grupos funcionales con los metales.

## Estudio hidrodinámico

Se realizó el estudio hidrodinámico en columnas para conocer el flujo a través de las mismas, variando la altura del lecho fijo, el diámetro de las columnas y el diámetro de las partículas (**Cuadro I**).

CUADRO I. ESTUDIO HIDRODINÁMICO EN COLUMNAS

Cáscara de cacao				
Masa de bioadsorbente				
Diámetro de	h	(gramos)		Q
la columna (cm)	(cm)	<pre></pre>	φ partícula > 0.594 mm	(mL/min)
1.5	10.5	0	5	0.34
1.5	10.5	5	0	0.72
1.5	10.5	5	0	0.72
1.6	10.5	5	0	1.25
1.6	15	7	0	2.12

Q: caudal de alimentación

El estudio hidrodinámico a escala de laboratorio permitió conocer que las mejores condiciones de operación, en las que no hay inundación ni fragmentación de la columna fueron las siguientes: diámetro de la columna = 1.6 cm; tamaño de partícula >1 mm (fracción gruesa); altura del lecho de 15 cm, y 7 g de biomasa para el relleno, con un flujo a través de la columna de 2.12 mL/min, recomendado por varios autores (Aksu y Gonen 2004, Calero et al. 2009, Ali 2014).

Se han llevado a cabo estudios para remoción de  $Pb^{+2}$  de soluciones acuosas sintéticas utilizando aserrín de *Pinus sylvestris* en una columna empacada, con las siguientes condiciones hidrodinámicas: 1.5 cm de diámetro, 15 cm de largo y 2.51 mL/min (Taty et al. 2005).

# Ensayos de bioadsorción en columnas. Análisis de la curva de ruptura

Para analizar la remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  en columna de lecho fijo se graficó la relación de concentración final e inicial (C/C<sub>0</sub>) en mg/L vs. el tiempo (t), siendo las concentraciones iniciales de 10 mg/L y pH de 5. Los resultados se ilustran en las **figuras 2** y **3** para sistemas mono y bicomponentes, respectivamente.

Para los sistemas mono y bicomponentes, el área

bajo la curva es mayor para el  $Cd^{+2}$  que para el  $Pb^{+2}$ ,

por lo que existe mayor afinidad de los sitios activos por el  $Pb^{+2}$ .

En la mayoría de los estudios de bioadsorción en

sistemas con mezclas de metales se ha encontrado que los grupos funcionales presentan mayor afinidad por unos iones que por otros, lo que parece estar relacionado, entre otros factores, con determinadas características iónicas del metal como el radio iónico, la electronegatividad o el índice covalente que relaciona



Fig. 2. Curva de ruptura en sistema monocomponente



Fig. 3. Curva de ruptura para sistema bicomponente

ambos parámetros (Liu et al. 2012,Senthilkumar et al 2010). En general, los bioadsorbentes suelen presentar mayor afinidad por los iones con mayor radio iónico o índice covalente y se produce una mayor competitividad entre iones con características semejantes (Wang y Chen 2009, Vijayaraghavan y Balasubramanian 2013). En este caso, el Pb<sup>+2</sup> posee mayor radio iónico y electronegatividad que el Cd<sup>+2</sup>.

En el **cuadro II** se muestran los resultados de los parámetros obtenidos con la curva de ruptura en ambos sistemas.

CUADRO II. PARÁMETROS OBTENIDOS DE LAS CUR-VAS PARA SISTEMAS MONO Y BICOMPO-NENTES

Parámetros		Sistema monocomponente		Sistema bicomponente	
		$Pb^{+2}$	$Cd^{+2}$	Pb <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>
Curvas de ruptura	tr (min)	328	306	254	232
	ts (min)	643	522	641	463
	$V_{\rm ef}$ (mL)	629.76	587.52	624.84	570.72
	$q_{\rm o} ({\rm mg/g})$	1.181	0.787	0.837	0.765
	LNU (cm)	4.34	12.69	9.06	7.48
	$M_{\rm total} ({\rm mg})$	15.06	15.06	19.29	19.29
	$q_{\rm t} ({\rm mg})$	13.71	13.58	17.01	17.4
0	% adsorción	91	90	88	90

 $t_r$ : tiempo de ruptura,  $t_s$ : tiempo de saturación,  $V_{ef}$ : volumen del efluente,  $q_o$ : capacidad de adsorción, LNU: lecho no utilizado,  $M_{\text{total}}$ : cantidad total de metal que pasa por la columna,  $q_t$ : cantidad total de metal retenido

En sistemas mono y bicomponentes se logran resultados superiores con el Pb<sup>+2</sup> en cuanto a los parámetros, tiempos de ruptura y saturación de la columna ( $t_r$  y  $t_s$ ), volumen tratado al alcanzar el punto

de ruptura ( $V_r$ ), y la cantidad de metal retenida por gramos de bioadsorbente ( $q_t$ ).

El lecho no utilizado (LNU) para el Pb<sup>+2</sup> es menor que para el Cd<sup>+2</sup> en sistemas monocomponentes, a diferencia de los sistemas bicomponentes. El porcentaje de remoción en ambos sistemas es muy similar para el Pb<sup>+2</sup> y el Cd<sup>+2</sup>.

# Modelos aplicados en función del volumen del efluente en sistema monocomponentes. Modelos de Thomas y dosis-respuesta

De todos los modelos que se mencionan en la metodología, sólo el de Thomas y el de dosis-respuesta se encuentran en función del volumen del efluente. Es recomendable destacar la importancia de predecir las curvas de ruptura en función del volumen del

efluente, ya que para fines prácticos permite conocer la cantidad de volumen del efluente que se puede

tratar antes de iniciar la operación. En las **figuras 4** y **5** se presenta la modelación de las mismas.

El modelo de dosis-respuesta se ajusta adecuadamente a los datos experimentales de adsorción de Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> en toda la curva, a diferencia del modelo de Thomas, donde se ve una variación en la curva que no se ajusta en todo el experimento realizado, con valores de coeficientes de determinación ( $\mathbb{R}^2$ ) para dosisrespuesta de 0.98 para el Pb<sup>+2</sup> y 0.99 para el Cd<sup>+2</sup>.

En el **cuadro III** se muestran los valores obtenidos de la constante de velocidad del modelo de Thomas ( $K_{th}$ ) y la capacidad de adsorción ( $q_0$ ), que son mayores para el Pb<sup>+2</sup> que para el Cd<sup>+2</sup>, lo cual ratifica la afinidad del Pb<sup>+2</sup> por los sitios activos del cacao. En el modelo de dosis-respuesta la capacidad de adsorción es mayor para el Pb<sup>+2</sup> que para el Cd<sup>+2</sup>; sin embargo, los coeficientes de determinación (R<sup>2</sup>) para el Cd<sup>+2</sup> muestran mayor relación debido a su ajuste a la forma de la curva de ruptura.



Fig. 4. Comparación de las curvas de ruptura experimental de  $Pb^{+2}$  con las obtenidas por los modelos



Fig. 5. Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd<sup>+2</sup> con las obtenidas por los modelos

CUADRO III. PARÁMETROS OBTENIDOS DE LOS MODELOS APLICADOS PARA LA BIO-ADSORCIÓN DE Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> (SISTEMAS MONOCOMPONENTES)

Para	ámetros	Metal Pb <sup>+2</sup>	Metal Cd <sup>+2</sup>
Thomas	$ \begin{array}{l} K_{\rm Th} \ ({\rm L/min} \ {\rm mg}) \\ q_{\rm o} \ ({\rm mg/g}) \\ {\rm R}^2 \end{array} $	5.2418 0.214 0.97	1.8855 1.248 0.97
Dosis-respuesta	a	5.2281	7.9198
	$q_{\rm o} ({\rm mg/g})$	0.205	1.127
	R <sup>2</sup>	0.98	0.99

 $K_{\text{Th}}$ : constante de velocidad,  $q_0$ : capacidad de adsorción, *a*: constante del modelo, R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación

# Modelos aplicados en función del volumen del efluente en sistemas bicomponentes. Modelos de Thomas y de dosis-respuesta

Para sistemas bicomponentes los modelos de Thomas y de dosis-respuesta de aplicaron por

separado para apreciar mejor los ajustes de las curvas de ruptura modeladas con los resultados experimentales.

La **figura 6** ilustra las curvas de ruptura experimentales de  $Pb^{+2}$ -Cd<sup>+2</sup> con las respectivas curvas del modelo de Thomas, donde se evidencia que no hay un buen ajuste.

Como se observa en el **cuadro IV**, la constante de velocidad del modelo de Thomas ( $K_{th}$ ) es mayor para el Cd<sup>+2</sup> que para el Pb<sup>+2</sup>, en tanto que la capacidad de adsorción ( $q_o$ ) es mayor para el Pb<sup>+2</sup>. En la **figura 7** se comparan las curvas de ruptura experimentales del Pb<sup>+2</sup>-Cd<sup>+2</sup> con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de dosis-respuesta (en función del volumen del efluente), mientras que en la



Fig. 6. Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb<sup>+2</sup>-Cd<sup>+2</sup> con las obtenidas por el modelo de Thomas en sistema bicomponentes



		P	Pb+2	
Pará	metros	Pb <sup>+2</sup>	$Cd^{+2}$	
omas	K <sub>Th</sub> (L/min mg)	1.1228	1.8612	
	$q_{\rm o}({\rm mg/g})$	1.458	1.254	
Th	$\mathbb{R}^2$	0.96	0.97	

 $K_{\text{Th}}$ : constante de velocidad,  $q_{0}$ : capacidad de adsorción, R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación

**cuadro V** se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

En la **figura 7** se observa que el modelo de dosisrespuesta reproduce la curva de ruptura completa con valores de  $R^2$  de 0.95 y 0.97 para el Pb<sup>+2</sup> el Cd<sup>+2</sup>, respectivamente. Varios investigadores han obtenido este ajuste a los modelos de dosis-respuesta



Parámetros		Me	etal
		Pb <sup>+2</sup>	$Cd^{+2}$
-respuesta	а	3.964	6.1284
	$q_{\rm o} ({\rm mg/g})$	1.21	1.03
Dosis	$\mathbb{R}^2$	0.95	0.97

*a*: constante del modelo,  $q_0$ : capacidad de adsorción, R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación

en la adsorción del  $Cu^{+2}$  con corteza de pino y Cr<sup>6+</sup> con bagazo de caña de azúcar (Calero et al. 2009, Rodríguez et al. 2014).



**Fig. 7.** Comparación de las curvas de ruptura experimentales de pb<sup>+2</sup> -cd<sup>+2</sup> con las obtenidas por el modelo de dosis-respuesta en sistemas bicomponentes

## CONCLUSIONES

El residuo de cáscara de cacao es un material de bajo costo que se propone como alternativa para la tecnología de adsorción de Pb<sup>+2</sup> y Cd<sup>+2</sup> en procesos de tratamiento de aguas residuales utilizando columnas de lecho fijo.

En el estudio de los sistemas monocomponentes para  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  existe un porcentaje de remoción de 91 % para  $Pb^{+2}$  y de 90 % para  $Cd^{+2}$ , mientras que en sistema bicomponentes ( $Pb^{+2}$ - $Cd^{+2}$ ) la remoción fue de 88 % para  $Pb^{+2}$  y de 90 % para  $Cd^{+2}$ .

El modelo de dosis-respuesta en sistemas mono y bicomponentes fue el que mejor reprodujo las curvas de ruptura experimentales en todo el rango medido. A través de los parámetros encontrados con este modelo es posible obtener una expresión que reproduzca el comportamiento de las columnas en otras condiciones experimentales, sin necesidad de realizar experimentos adicionales, manteniendo las mismas condiciones de operación del sistema de lecho fijo.

## **AGRADECIMIENTO**

Agradecemos a la Secretaría Nacional de Educación (proyecto PROMETEO) y al Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por la oportunidad de realizar este trabajo que traerá resultados novedosos al aplicarlo a la industria minera.

## REFERENCIAS

- Ali I., Asim M. y Khan A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. J. Environ. Manage. 113 (2), 170-183. DOI: 10.101610/j. jenvman.2012.08.028
- Ali I. (2014). Water treatment by adsorption columns: Evaluation at ground level. Sep. Purif. Techonol. 43 (3), 175-205.

DOI: 10.1080/15422119.2012.748671

Akhtar N., Iqbal J. e Iqbal M. (2004). Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of Chlorella sorokiniana: Characterization studies. J. Hazard. Mater. 108 (2), 85-94.

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.01.002

Aksu Z. y Gonen F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. Process. Biochem. 39 (5), 599-613. DOI: 10.12691/ijebb-1-1-3

- Alomá I., Martın L., Rodríguez I., Blázquez C. y Calero M. (2013). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption of sugarcane bagasse. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 43 (2), 275-281. DOI: 10.1016/j.jtice.2011.10.011
- Bhatnagar A. y Minocha A. (2010). Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. Biochem. Eng. J. 48 (2), 181-186. DOI: 10.1016/j.bej.2009.10.005
- Calero M., Hernainz F., Blázquez G., Tenorio G. y Martín-Lara M. (2009). Study of Cr (III) biosorption in a fixedbed column. J. Hazard. Mater. 171(1-3), 886-893. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.082
- Chu K.H. (2003). Prediction of two-metal biosorption equilibria using a neural network. Eur. J. Miner. Miner. Process. Environ. Prot. 3 (1), 119-127.
- Fallah N., Hasanzadeh M., Nasernejad B. y Halladj R. (2015). Biosorption of styrene from synthetic wastewater by sugar cane waste (Bagass). Adv. Environ. Technol. 1 (1), 31-40.
  DOI: 10.1016/j.jtice.2012.09.004
- Gupta V., Imran A., Kumar V., Saleh T. y Nayak A. (2012). Chemical treatment technologies for wastewater recycling-an overview. RSC Adv. 2 (16), 6380-6388.

DOI: 10.1039/C2RA20340E

- Imran A., Mohd. A. y Tabrez A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. J. Environ. Manage. 113, 170-183. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028
- Imran A. (2012). New generation adsorbents for water treatment. Chem. Rev. 112 (10), 5073-5091. DOI: 10.1021/cr300133d
- Khoramzadeh E., Nasernejad B. y Halladj R. (2013). Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. J. Taiwan Inst. Chem. E. 44 (2), 266-269. DOI: 10.1016/j.jtice.2012.09.004
- Liu C., Ngo H., Guo W. y Tung K. (2012). Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. Bioresource. Technol. 119, 349-354. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.004
- Odoemelam S., Iroh C. e Igwe J. (2011). Copper (II), cadmium (II) and lead (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified adn unmodified cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) waste biomass. Res. J. Appl. Sci. 6 (1), 44-52. DOI:10.3923/rjasci.2011.44.52
- Olu-owolabi B., Oputu U., Adebowale O. y Ogunsolu O. (2012). Biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions onto mango stone and cocoa pod waste: Kinetic and equilibrium studies. Sci. Res. Essays. 7 (15), 1614-1629. DOI: 10.5897/SRE11.2248

- Özer A., Gurbüz G., Çalimli A. y Körbahti B. (2008). Investigation of nickel (II) using response surface analysis. J. Hazard. Mater. 152 (2), 778-788. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.088
- Rodríguez I., Kumar N. y Alomá I. (2014). Modeling of two up-flow fixed-bed columns in series for the biosorption of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by sugarcane Bagasse. Desalin. Water. Treat. 56 (3), 792-805. DOI: 10.1080/19443994.2014.940395
- Senthilkumar R., Vijayaraghavan K. y Jegan J. (2010). Batch and column removal of total chromium from aqueous solution using *Sargassum polycystum*. Environ. Prog. Sustain. 29 (3), 334-341. DOI: 10.1002/ep.10416
- Taty C., Fauduet, H., Porte C. y Ho Y. (2005). Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. J. Hazard. Mater. 123 (1-3), 135-144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.032

- Vijayaraghavan K. y Balasubramanian R. (2013). A comparative evaluation of sorbents for the treatment of complex metal-bearing laboratory wastewaters. J. Environ. Chem. Eng. 1 (3), 473-479 DOI: 10.1016/j.jece.2013.06.017
- Wang J. y Chen C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. Biotechnol. Adv. 27 (2), 195-226. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
- Yan G. y Viraraghavan T. (2001). Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. Bioresource Technol. 78 (3), 243-9.
  DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00020-7