



**UNIVERSIDAD DE CUENCA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

**TÍTULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN:**

**“BIOSORCIÓN EN TANQUE AGITADO DE  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  CON CÁSCARA DE CACAO”**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL**

**AUTOR:**

**NERVO ANDRÉS SÁNCHEZ SALAMEA**

**DIRECTORA:**

**DRA. MARÍA FERNANDA UGUÑA, MSC**

**ASESORA:**

**DRA. LUISA MAYRA VERA CABEZAS, PHD**

**CUENCA – ECUADOR**

**2016**



## RESUMEN

En la búsqueda de tecnologías más limpias para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados se ha dirigido la atención hacia la biosorción. Este estudio permitió abordar el proceso de biosorción de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  en efluentes mineros a través de la cáscara de cacao. Se determinó las características físico-químicas del biosorbente y el resultado obtenido fue: la cáscara de cacao tiene una superficie neutra, compuesta principalmente por grupos ésteres alifáticos; además se estudió los factores que afectan este proceso como son: pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto, Temperatura, y la concentración inicial del metal. El pH óptimo para la biosorción de plomo es entre 4 y 5 y para el cadmio fue entre 5 y 6; con respecto al tiempo de contacto necesario para eliminar la mayor cantidad de iones metálicos fue de 10 minutos, siendo el resultado obtenido en la remoción tanto de cadmio como de plomo de 86,92% y 96,74% respectivamente. Se observó que la temperatura no afecta significativamente el proceso de biosorción como el pH y se determinó como óptima  $25^{\circ}C$ ; también se analizó que la cáscara de cacao tiene mayor afinidad por el cadmio por tener un radio iónico más pequeño que el plomo permitiéndole alcanzar poros reducidos; además al aumentar la concentración, la eliminación de cadmio disminuyó y para el plomo aumentó pero no de forma significativa. Los datos experimentales de la biosorción de plomo y cadmio en cáscara de cacao, reproducen favorablemente el modelo cinético Pseudo Segundo Orden, con coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para  $Pb^{+2}$  de 0,999 y  $Cd^{+2}$  de 1. Finalmente en el estudio de equilibrio el modelo de Langmuir describe el proceso de adsorción para  $Cd^{+2}$  y el modelo de Freundlich se ajustó mejor a los datos experimentales para  $Pb^{+2}$ .

**Palabras claves:** Biosorción, cáscara de cacao, metales pesados, modelos cinéticos, modelos termodinámicos.



## ABSTRACT

In the search for cleaner technologies for the treatment of effluents containing heavy metals has directed attention to the biosorption. This study allowed us to address the process of biosorption of  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  in effluents miners through the shell of cacao. It was determined the physical and chemical characteristics of the sorbent and the result obtained was: the shell of cacao has a neutral surface composed primarily by groups aliphatic esters; was also studied the factors affecting this process as are: pH, particle size, contact time, temperature, and the initial concentration of metal. The optimal pH for the biosorption lead is between 4 and 5 and for cadmium was between 5 and 6; with respect to the contact time necessary to eliminate the largest amount of metal ions was 10 minutes, being the result obtained in the removal of both cadmium and lead of 86.92% and 96,74% respectively. It was noted that the temperature does not affect as much as the pH and was determined as the optimal 25°C to control the demining process; it also analyzed that the shell of cacao has higher affinity for the cadmium by ionic have a radius smaller than the lead thus enabling you to reach the smaller pores; in addition to the increasing concentration, the elimination of cadmium decreased and for the lead increased but not significantly. The experimental data of the biosorption of lead and cadmium in shell of cocoa, reproduced favorably the pseudo second order kinetic model, with coefficients of correlation ( $R^2$ ) for  $Pb^{+2}$  of 0,999 and  $Cd^{+2}$  of 1. Finally in the study of balance the Langmuir model describes the process of adsorption for  $Cd^{+2}$  and the model of Fleundlich was adjusted better to the experimental data for  $Pb^{+2}$ .

**Key words:** Biosorption, shell of cocoa, heavy metals, kinetic models, thermodynamic models.



## ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
DEDICATORIA.....	12
AGRADECIMIENTOS.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO I.....	16
1 MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 Metales pesados.....	16
1.1.1 Cadmio.....	16
1.1.2 Plomo.....	16
1.2 Tecnologías para la eliminación de los metales pesados.....	17
1.3 Problema de las minas.....	18
1.4 Adsorción.....	18
1.5 Biosorción.....	18
1.5.1 Biosorbentes.....	19
1.6 Caracterización del Biosorbente.....	19
1.6.1 Punto de carga cero.....	19
1.6.2 Espectroscopia de infrarrojos.....	19
1.6.3 Análisis elemental.....	20
1.7 Mecanismos de biosorción.....	20
1.7.1 Complejación o quelación.....	20
1.7.2 Adsorción física.....	21
1.7.3 Intercambio iónico.....	21
1.8 Factores que afectan la biosorción.....	22
1.8.1 Tiempo de equilibrio.....	22
1.8.2 Influencia de la temperatura.....	22
1.8.3 Influencia del pH.....	23
1.8.4 Influencia de la presencia de otros iones de metales pesados.....	24
1.8.5 Influencia del Tamaño de partícula.....	25
NERVO ANDRÉS SÁNCHEZ SALAMEA	3



1.9	Sitios activos.....	25
1.10	Modelos de equilibrio y cinéticos.....	27
1.10.1	El modelo de Langmuir.....	28
1.10.2	El modelo de Freundlich.....	28
1.10.3	Modelos Cinéticos.....	29
1.10.4	Modelo de Primer Orden Reversible.....	29
1.10.5	Modelo de Pseudo Segundo Orden.....	30
1.10.6	Modelo de Elovich.....	30
1.10.7	Modelo de Difusión Intraparticular.....	30
1.11	Biosorción en discontinuo.....	31
1.12	Producción de Cacao en Ecuador.....	31
CAPÍTULO II.....		33
2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	33
2.1	Caracterización de las aguas provenientes de la minería.....	33
2.2	Preparación del biosorbente.....	34
2.3	Propiedades físicas del biosorbente.....	35
2.3.1	Densidad real.....	35
2.3.2	Densidad aparente.....	36
2.3.3	Porosidad.....	36
2.4	Caracterización del biosorbente.....	36
2.4.1	Determinación del pH en el punto de carga cero.....	36
2.4.2	Método de titulación de Boehm.....	38
2.4.3	Análisis infrarrojo.....	40
2.5	Influencia del tamaño de partícula.....	40
2.6	Influencia del pH.....	41
2.7	Influencia del tiempo de contacto.....	44
2.8	Influencia de la temperatura.....	46
2.9	Influencia de la concentración en la biosorción.....	47
2.10	Influencia de la presencia de otros metales.....	49
2.11	Estudio cinético.....	49
2.11.1	Modelo de Primer Orden Reversible.....	50
2.11.2	Modelo de Pseudo Segundo Orden.....	51



2.11.3	Modelo de Elovich. ....	51
2.11.4	Modelo de Difusión Intraparticular. ....	51
2.12	Estudio de Equilibrio. ....	52
2.12.1	Isoterma de Langmuir. ....	53
2.12.2	Isoterma de Freundlich. ....	53
CAPÍTULO III. ....		54
3	DISCUSIONES Y RESULTADOS. ....	54
3.1	Propiedades físicas del biosorbente. ....	54
3.2	Caracterización del biosorbente. ....	55
3.2.1	Determinación del pH en el punto de carga cero. ....	55
3.2.2	Método de titulación de Boehm. ....	58
3.2.3	Análisis infrarrojo. ....	60
3.3	Influencia del tamaño de partícula. ....	62
3.4	Influencia del pH. ....	63
3.5	Mecanismo de adsorción. ....	66
3.6	Influencia del tiempo de contacto. ....	67
3.7	Influencia de la temperatura. ....	70
3.8	Influencia de la concentración en la biosorción. ....	73
3.9	Influencia de la presencia de otros metales pesados. ....	79
3.10	Estudio cinético. ....	79
3.10.1	Estudio Cinético para Plomo. ....	80
3.10.2	Estudio cinético para Cadmio. ....	86
3.11	Estudio de equilibrio. ....	92
3.11.1	Isotermas del proceso de adsorción. ....	92
CAPÍTULO IV. ....		100
CONCLUSIONES. ....		100
RECOMENDACIONES. ....		101
BIBLIOGRAFÍA. ....		102
ANEXOS. ....		109



## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Diagrama de especiación para $Cd + 2$ .....	24
Figura 2. Piscina de Cianuración,                      Figura 3. Efluentes mineros. ....	33
Figura 4. Lavado y secado de la cáscara de cacao. ....	34
Figura 5. Triturado de la cáscara de cacao. ....	34
Figura 6. Tamizado del triturado de la cáscara de cacao. ....	34
Figura 7. Método del picnómetro. ....	35
Figura 8. Procedimiento para obtener el punto de carga cero. ....	37
Figura 9. Método de titulación de Boehm. ....	39
Figura 10. Diagrama de distribución de especies para $Cd + 2$ . ....	41
Figura 11. Diagrama de distribución de especies para $Pb + 2$ . ....	42
Figura 12. Procedimiento para el estudio de la influencia del pH. ....	44
Figura 13. Procedimiento para el estudio del tiempo de contacto. ....	45
Figura 14. Procedimiento para el estudio de la influencia de la temperatura. ....	47
Figura 15. Procedimiento para el estudio de la influencia de la concentración. ....	48
Figura 16. Determinación del pH en el punto de carga cero. ....	55
Figura 17. Réplica determinación del pH en el punto de carga cero. ....	56
Figura 18. PZC para la cascarilla de arroz      Figura 19. PZC para la corteza de coco. ....	57
Figura 20. Curvas de titulación para la determinación de los sitios ácidos. ....	58
Figura 21. Curvas de titulación para determinación de los sitios básicos. ....	59
Figura 22. Espectro FTIR de cáscara de cacao. ....	60
Figura 23. Espectro FTIR de cáscara de cacao con $Pb + 2$ y $Cd + 2$ después del proceso de biosorción. ....	60
Figura 24. Espectro FTIR de cáscara de cacao con $Pb + 2$ y $Cd + 2$ y cáscara de cacao sin metales. ....	61
Figura 25. Influencia del pH en el porcentaje de remoción de $cd + 2$ y $Pb + 2$ . ....	63
Figura 26. Efecto del pH sobre la biosorción de iones de $Pb + 2$ y $Cd + 2$ sobre aserrín. ....	64
Figura 27. Efecto del pH sobre la adsorción de iones $Pb + 2$ y $Cd + 2$ sobre alginato. ....	65
Figura 28. Influencia del tiempo de contacto en la remoción de $Pb + 2$ y $Cd + 2$ . ....	68
Figura 29. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de $Cd + 2$ en CPC (cáscara de cacao). ....	69
Figura 30. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de $Pb + 2$ en CPC (cáscara de cacao). ....	69
Figura 31. Influencia de la temperatura en la adsorción de $Cd + 2$ . ....	72
Figura 32. Influencia de la temperatura en la adsorción de $Pb + 2$ . ....	72
Figura 33. Influencia de la concentración inicial en la remoción de $Pb + 2$ y $Cd + 2$ . ....	74
Figura 34. Influencia de la concentración en la adsorción de $Pb + 2$ . ....	75
Figura 35. Influencia de la concentración en la adsorción de $Cd + 2$ . ....	76
Figura 36. Influencia de la concentración inicial en la remoción de $Pb + 2$ en cáscara de naranja. ....	77
Figura 37. Influencia de la concentración inicial en la remoción de $Cd + 2$ en CPC (cáscara de cacao). ....	78



<i>Figura 38. Influencia de la concentración inicial en la adsorción de Pb + 2 en CPC (cáscara de cacao).</i>	78
<i>Figura 39. Cantidad adsorbida (mg/g) de Pb + 2 vs tiempo (minutos)</i>	80
<i>Figura 40. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	81
<i>Figura 41. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	81
<i>Figura 42. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Primer Orden Reversible para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	82
<i>Figura 43. Ajuste al modelo de Pseudo segundo Orden para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	82
<i>Figura 44. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Pseudo Segundo Orden para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	83
<i>Figura 45. Ajuste al modelo de Elovich para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	83
<i>Figura 46. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Elovich para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	84
<i>Figura 47. Ajuste al modelo de Weber y Morris para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	84
<i>Figura 48. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Weber y Morris para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	85
<i>Figura 49. Ajuste de los resultados experimentales a los 4 modelos cinéticos para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	85
<i>Figura 50. Cantidad adsorbida (mg/g) de Cd + 2 vs tiempo (minutos).</i>	86
<i>Figura 51. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	87
<i>Figura 52. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	87
<i>Figura 53. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Primer Orden Reversible para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	88
<i>Figura 54. Ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	88
<i>Figura 55. Ajuste de los resultados experimentales al modelo Pseudo Segundo Orden para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	89
<i>Figura 56. Ajuste al modelo de Elovich para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	89
<i>Figura 57. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Elovich para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	90
<i>Figura 58. Ajuste al modelo de Weber y Morris para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	90
<i>Figura 59. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Weber y Morris para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	91
<i>Figura 60. Ajuste de los resultados experimentales a los 4 modelos cinéticos para plomo a 10 ppm.</i>	92
<i>Figura 61. Ajuste al modelo de Langmuir para Pb + 2 a 25°C.</i>	93
<i>Figura 62. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Langmuir para Pb + 2 a 25°C.</i>	93
<i>Figura 63. Factor de separación vs concentración inicial de Pb + 2 (mg/L).</i>	94
<i>Figura 64. Ajuste al modelo de Freundlich para Pb + 2 a 25°C.</i>	94
<i>Figura 65. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Langmuir para Pb + 2 a 25°C.</i>	95
<i>Figura 66. Ajuste al modelo de Langmuir para Cd + 2 a 25°C.</i>	95



<i>Figura 67. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Langmuir para Cd + 2 a 25°C.</i>	96
<i>Figura 68. Factor de separación vs concentración inicial de Cd + 2 (mg/L).</i>	96
<i>Figura 69. Ajuste al modelo de Freundlich para Cd + 2 a 25°C.</i>	97
<i>Figura 70. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Freundlich para Cd + 2 a 25°C.</i>	97

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Tecnologías convencionales para la eliminación de metales de efluentes.</i>	17
<i>Tabla 2. Capacidades máximas de sorción para diferentes tipos de biosorbentes (mg/g).</i>	26
<i>Tabla 3. Ejemplos de modelos físicos y químicos de absorción.</i>	27
<i>Tabla 4. Producción nacional de cacao.</i>	32
<i>Tabla 5. Comparación con la norma TULSMA.</i>	33
<i>Tabla 6. Determinación de los sitios ácidos y básicos.</i>	39
<i>Tabla 7. Densidad real de la cáscara de cacao.</i>	54
<i>Tabla 8. Densidad aparente de la cáscara de cacao.</i>	54
<i>Tabla 9. Porosidad de la cáscara de cacao.</i>	54
<i>Tabla 10. pH-inicial y final de las muestras.</i>	55
<i>Tabla 11. pH -inicial y final de las muestras, réplica.</i>	56
<i>Tabla 12. Resultados de la titulación para el método de Boehm.</i>	58
<i>Tabla 13. Características superficiales de la cáscara de cacao.</i>	59
<i>Tabla 14. Análisis de grupos funcionales.</i>	61
<i>Tabla 15. Influencia del tamaño de partícula en la remoción de Cd + 2.</i>	62
<i>Tabla 16. Influencia del pH en el porcentaje de remoción de Pb + 2 y Cd + 2.</i>	63
<i>Tabla 17. pH-inicial y pH-final para Cd + 2.</i>	67
<i>Tabla 18. Influencia del tiempo de contacto para Pb + 2.</i>	67
<i>Tabla 19. Influencia del tiempo de contacto para Cd + 2.</i>	67
<i>Tabla 20. Comparación de la influencia del tiempo de contacto en la remoción de Pb + 2 en diferentes biosorbentes.</i>	70
<i>Tabla 21. Influencia de la temperatura a 25°C para Cd + 2.</i>	70
<i>Tabla 22. Influencia de la temperatura a 50°C para Cd + 2.</i>	71
<i>Tabla 23. Influencia de la temperatura a 25°C para Pb + 2.</i>	71
<i>Tabla 24. Influencia de la temperatura a 50°C para Pb + 2.</i>	71
<i>Tabla 25. Influencia de la concentración inicial en la remoción de Cd + 2.</i>	73
<i>Tabla 26. Influencia de la concentración inicial en la remoción de Pb + 2.</i>	74
<i>Tabla 27. Influencia de la concentración de 10 ppm en la adsorción de Pb + 2.</i>	75
<i>Tabla 28. Influencia de la concentración de 30 ppm en la adsorción de Pb + 2.</i>	75
<i>Tabla 29. Influencia de la concentración de 10 ppm en la adsorción de Cd + 2.</i>	76
<i>Tabla 30. Influencia de la concentración de 30 ppm en la adsorción de Cd + 2.</i>	76



<i>Tabla 31. Competencia entre Pb + 2 y Cd + 2 por los sitios activos en la cáscara de cacao.</i>	79
<i>Tabla 32. Resultados experimentales para Pb + 2 a 10ppm.</i>	80
<i>Tabla 33. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	80
<i>Tabla 34. Ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	82
<i>Tabla 35. Ajuste al modelo de Elovich para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	83
<i>Tabla 36. Ajuste al modelo de Weber y Morris para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	84
<i>Tabla 37. Resumen de todos los modelos cinéticos para Pb + 2 a 10 ppm.</i>	85
<i>Tabla 38. Resultados experimentales para Cd + 2 a 10ppm.</i>	86
<i>Tabla 39. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	86
<i>Tabla 40. Ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	88
<i>Tabla 41. Ajuste al modelo de Elovich para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	89
<i>Tabla 42. Ajuste al modelo de Weber y Morris para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	90
<i>Tabla 43. Valores de los parámetros característicos y coeficientes de correlación de los modelos.</i>	91
<i>Tabla 44. Resumen de todos los modelos cinéticos para Cd + 2 a 10 ppm.</i>	91
<i>Tabla 45. Ajuste al modelo de Langmuir para Pb + 2 a 25°C.</i>	92
<i>Tabla 46. Ajuste al modelo de Freundlich para Pb + 2 a 25°C.</i>	94
<i>Tabla 47. Ajuste al modelo de Langmuir para Cd + 2 a 25°C.</i>	95
<i>Tabla 48. Ajuste al modelo de Freundlich para Cd + 2 a 25°C.</i>	96
<i>Tabla 49. Valores de los parámetros característicos y coeficientes de correlación para los modelos.</i>	98
<i>Tabla 50. Capacidad de adsorción de metales pesados (mg/g) de algunos sorbentes.</i>	99



Universidad de Cuenca  
Clausula de derechos de autor

---

*Nervo Andrés Sánchez Salamea*, autor de la tesis "Biosorción en tanque agitado de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  con cáscara de cacao.", reconozco y acepto el derecho de la Universidad de Cuenca, en base al Art. 5 literal c) de su Reglamento de Propiedad Intelectual, de publicar este trabajo por cualquier medio conocido o por conocer, al ser este requisito para la obtención de mi título de Ingeniero Ambiental. El uso que la Universidad de Cuenca hiciere de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autor.

Cuenca, 7 de julio de 2016

---

Nervo Andrés Sánchez Salamea.

C.I: 0706331949



Universidad de Cuenca  
Clausula de propiedad intelectual

---

*Nervo Andrés Sánchez Salamea*, autor de la tesis "Biosorción en tanque agitado de  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$  con cáscara de cacao", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 7 de julio de 2016

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Nervo Andrés Sánchez Salamea".

---

Nervo Andrés Sánchez Salamea.

C.I: 0706331949



## DEDICATORIA

*Este trabajo va dedicado a mis padres que siempre me han apoyado y enseñado el valor del esfuerzo y nunca darme por vencido por más dura que se la situación, a pesar de la distancia siempre estuvieron presentes en mi corazón siendo el motor para alcanzar este logro, también va dedicado a la Virgen de Guadalupe que siempre me acompañó durante este trayecto y supo guiarme por el camino del bien cuando el paisaje se tornaba negro y finalmente va dedicado a mis hermanas, sobrinos y novia que estaban pendiente de mí que con sus palabras me motivaban a seguir adelante para culminar con este trabajo.*

Nervo Andrés Sánchez Salamea.

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica que es la voluntad”.*

Albert Einstein.



## AGRADECIMIENTOS

### **Expreso mis sinceros agradecimientos para:**

El Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por permitirme realizar los análisis en su laboratorio.

Dra. Fernanda Uguña directora del presente trabajo por su motivación, apoyo, confianza y conocimientos, demostrando calidad humana y profesional.

Dra. Mayra Vera tutora del presente trabajo por brindarme sus conocimientos, experiencia, paciencia, consejos y apoyo en todo momento para culminar con éxito este proyecto, evidenciando ser una eminencia en el tema.

Ing. Diana Brazales por su incondicional ayuda en los análisis de laboratorio de los diferentes parámetros requeridos en este estudio, siendo fundamental para la realización de este trabajo.



## INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados es un problema ambiental que afecta al mundo entero, debido a que son altamente tóxicos, persistentes, bioacumulables y no biodegradables. Alterando los ecosistemas y la salud de los seres humanos.

En pequeñas concentraciones algunos elementos son esenciales para el adecuado funcionamiento biológico de los seres vivos, como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, molibdeno, vanadio o hierro sin embargo el plomo y cadmio no tienen ninguna función biológica. El aumento de las concentraciones de estos metales provoca daños a los ecosistemas y afecta la calidad de vida de las personas, este incremento se debe a las actividades antropogénicas que introducen metales pesados al medio ambiente, tales como operaciones mineras y de fundición, tratamientos electrolíticos, vertidos de aguas residuales, fabricación de plásticos, obtención de pigmentos, fabricación de baterías, uso de fertilizantes y pesticidas, etc. (Beiger y Jernelöv, 1986; Barisic et al., 1992 y Erlinch, 1997).

Las tecnologías que se usan actualmente para el tratamiento de efluentes con metales pesados son precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja (Volesky, 1990 y Zinkus et al., 1998).

Hoy en día está tomando mucha fuerza la biosorción, adsorción de metales mediante la utilización de biomasa viva o muerta. Se han llevado a cabo investigaciones en residuos agrícolas con muy buenos resultados, por ejemplo, en el Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca se han realizado pruebas de biosorción con bagazo, mesocarpio de coco y mazorca de maíz; los resultados obtenidos en la remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  fueron los siguientes: bagazo de caña se ha observado una disminución de  $Cd^{+2}$  de un 87.63%, y 98.8 % de  $Pb^{+2}$ ; con el mesocarpio (fibra) de coco se redujo el  $Cd^{+2}$  en un 88.32% y el  $Pb^{+2}$  en un 99.8 %; con la mazorca de maíz se registró una disminución del  $Cd^{+2}$  de 72.34% y del 93.12% de  $Pb^{+2}$ . (Vera, 2016).

La biosorción es considerada una tecnología limpia en la eliminación de metales pesados debido a que no necesita energía, no necesita la adición de químicos y se puede recuperar el metal, además es de bajo costo y eficiente a bajas concentraciones.

Ecuador posee un alto potencial para la implementación de esta tecnología, gracias a que genera grandes cantidades de residuos agrícolas por ser un gran productor y exportador de cacao, banano, café, caña de azúcar y frutas entre



otros. Es por ello que se puede obtener biomasa constantemente para poder llevar a cabo este proceso en todas las empresas mineras existente, de este modo prevenir la contaminación de los cuerpos de agua, recuperar los ecosistemas acuáticos y no poner en riesgo la salud de las personas que se benefician de este recurso.

Para la presente investigación se planteó como hipótesis:

Es posible la remoción de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  de las aguas residuales mineras utilizando la cáscara de cacao como biosorbente.

Y los siguientes objetivos:

**Objetivo General:**

Remover  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  de las aguas residuales mineras utilizando como biosorbente la cáscara de cacao.

**Objetivos específicos:**

1. Preparar el biosorbente (Cáscara de cacao) para la determinación de las propiedades físico-químicas.
2. Simular el proceso de biosorción a escala de laboratorio para estudiar el efecto de los parámetros experimentales que afectan el proceso, tales como efecto del pH, tiempo de contacto, concentración de la especie metálica así como la cinética.
3. Obtener las isotermas de biosorción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .



## CAPÍTULO I

### 1 MARCO TEÓRICO.

#### 1.1 Metales pesados.

Los metales pesados son un grupo de aproximadamente 40 elementos, poseen un peso atómico elevado (mayor a 44 UMA) con una densidad mayor o igual que  $5 \text{ g/cm}^3$  (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos). Algunos de los metales pesados son esenciales para el funcionamiento correcto de los organismos vivos como V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, y Mo, pero en concentraciones elevadas tienen efectos tóxicos sobre las células, alterando principalmente el funcionamiento de proteínas o su desnaturalización. Los metales más tóxicos son plomo, mercurio y cadmio, para los cuales no se ha encontrado función biológica alguna. (Volesky, 2003).

##### 1.1.1 Cadmio.

El cadmio es un metal blanco cuya masa molar relativa es 112.4 g/mol, funde a  $321^\circ\text{C}$  y entra en ebullición a  $767^\circ\text{C}$ . Este elemento no se encuentra libre en la naturaleza sino en forma de sales o asociado a distintos minerales de Zn, Pb y Cu (Colangelo y Abbiatti, 2003).

El cadmio llega a los ambientes acuáticos a través de las industrias de galvanizados metálicos, de baterías de cadmio-níquel, de fertilizantes fosfatados, amalgamas dentarias, lámparas incandescentes, minería, pigmentos, estabilizantes, etc. También tiene aplicación en las centrales atómicas en donde sirve como adsorbente de neutrones en los reactores nucleares (Colangelo y Abbiatti, 2003).

El cadmio y sus compuestos se encuentran clasificados como carcinógenos para humanos y debido a su toxicidad se encuentra sujeto a una de las legislaciones más severas en términos ambientales y de salud humana. En el agua el cadmio aumenta su toxicidad al actuar sinérgicamente con otras sustancias presentes y puede incorporarse a los peces a través de dos rutas principales: ingestión e introducción en las escamas (Oyarzun e Higuera, 2005).

##### 1.1.2 Plomo.

El plomo se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, está presente en un gran número de minerales, siendo la forma más común el sulfuro de plomo.



También son comunes, aunque en orden decreciente, la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) y la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). Su masa molar relativa es de 207.2 g/mol (Fergusson, 1990).

El plomo es un metal carente de valor biológico, es decir, no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Debido a su tamaño y carga, puede sustituir al calcio y acumularse en los tejidos óseos; y causar anemia ya que interfiere en la síntesis del grupo hemo. En ambientes naturales los animales pueden absorber plomo por inhalación o ingestión, si la absorción es lenta, la excreción lo es aún más, de manera que el plomo tiende a acumularse. Por otro lado la presencia del metal en valores mayores a 0.1 ppm retrasa la oxidación bioquímica de la materia orgánica (Fergusson, 1990).

El plomo es utilizado para el revestimiento de cables, fabricación de anticorrosivos, pinturas y esmaltes, en la industria de recuperación de metal y minería, entre otros (Fergusson, 1990).

## 1.2 Tecnologías para la eliminación de los metales pesados.

Existen muchas técnicas para el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados las cuales se citan en la tabla 1 donde se analiza sus ventajas y desventajas.

*Tabla 1. Tecnologías convencionales para la eliminación de metales en efluentes.*

Método.	Ventajas	Desventajas
<b>Precipitación química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Simple.</li> <li>✓ Poco costoso</li> <li>✓ La mayoría de los metales pueden ser removidos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Se produce grandes cantidades de lodos</li> <li>✓ Problemas de disposición final</li> </ul>
<b>Coagulación química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Lodos sedimentados</li> <li>✓ Deshidratación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Costoso</li> <li>✓ Gran consumo de químicos</li> </ul>
<b>Intercambio iónico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alta regeneración del material</li> <li>✓ Selectividad por metales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Costoso</li> <li>✓ Un reducido número de metales pueden ser removidos</li> </ul>
<b>Métodos electroquímicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alta selectividad por metales</li> <li>✓ No hay consumo de químicos</li> <li>✓ La recuperación del metal es posible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alto costo de inversión</li> <li>✓ Alto costo de mantenimiento</li> </ul>
<b>Procesos de membrana y ultrafiltración</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Se producen pocos desechos sólidos</li> <li>✓ El consumo de químicos es bajo</li> <li>✓ Alta eficiencia mayor a 95%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Los costos iniciales y de mantenimiento son altos</li> <li>✓ El caudal empleado es bajo</li> <li>✓ La eficiencia se ve reducida por la presencia de otros metales</li> </ul>

**Fuente:** (O'Connell et al., 2008).



### 1.3 Problema de las minas.

La actividad minera a nivel mundial es una de las principales fuentes de ingresos económicos para algunos países, además es de alto impacto ambiental provocando contaminación de agua, suelo y aire en todas sus etapas. En la explotación, la contaminación del agua es de suma importancia debido a que muchas empresas mineras descargan sus efluentes a cuerpos de agua, sin ningún tratamiento alterando los ecosistemas y ocasionando daños en la salud de las personas que usan este recurso. Los efluentes provenientes de las minas de oro contienen altas concentraciones de cianuro, mercurio que son utilizados en la recuperación del oro, y además cromo, plomo y cadmio. En cantones como Zaruma, Portovelo y Ponce Enríquez se dedican a la actividad minera desde muchos años atrás, la mayoría de empresas mineras no tratan sus efluentes descargando directamente a los ríos y afectando a las zonas aledañas. A pesar que las normas ecuatorianas establecen límites permisibles para descargar, pero esto no siempre se cumple por la falta de control de las autoridades y compromiso de las empresas en inversiones de plantas de tratamiento.

### 1.4 Adsorción.

Seader y Henley (2006) citan que la adsorción es la acumulación de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Se distingue entre adsorción física o fisisorción, en la que la especie adsorbida mantiene su forma química original interviniendo atracciones de tipo electrostático y fuerzas de van der Waals; mientras que la adsorción de tipo químico o quimisorción, la especie adsorbida cambia de forma química como consecuencia de la formación de enlaces con el sólido. En general, en la adsorción física, la velocidad del proceso global está controlada por las etapas de transferencia de materia, ya que la retención es casi instantánea porque únicamente depende de la frecuencia de colisión y de la orientación de las moléculas. En cambio, si la adsorción es de tipo químico, lo cual implica la formación de enlaces, la etapa de la reacción química puede ser lenta y llegar a controlar el proceso.

### 1.5 Biosorción.

Volesky (2003) menciona que la biosorción es el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos o de otras sustancias. Está basada en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomasa inactivas o muertas para enlazar y acumular a estos elementos mediante mecanismos de intercambio iónico, adsorción física y complejación.

Las ventajas de la biosorción son:



- Se trata de una tecnología de bajo costo, por el reducido gasto de los materiales bioadsorbentes, la escasa necesidad de reactivos y el reducido consumo energético del proceso.
- Presenta una elevada eficacia, especialmente cuando la concentración de metal en el agua residual es baja, ya que en las técnicas convencionales se muestran ineficaces.
- Es posible la regeneración de un gran número de biosorbentes, pudiéndose utilizar en ciclos sucesivos de adsorción-desorción.
- Se puede recuperar el metal después del proceso de biosorción.
- No se genera lodos.

### 1.5.1 Biosorbentes.

Volesky (2003) indica que Existen dos tipos de biosorbentes:

- **Biomasa microbiana:** algas, bacterias, hongos y levaduras que son fácilmente disponibles y en grandes cantidades en la naturaleza. La inmovilización de la biomasa en estructuras sólidas crea un material con el tamaño, resistencia mecánica, rigidez y porosidad necesarios para su uso en columnas.
- **Residuos vegetales:** procedentes de procesos industriales o agrícolas.

## 1.6 Caracterización del Biosorbente.

### 1.6.1 Punto de carga cero.

Según Dzombak y Morel (1990) para caracterizar el comportamiento ácido-base del biosorbente, se utiliza el valor del pH en el punto de carga cero (pHZPC, *zero point charge pH*), que corresponde al valor del pH al cual la densidad de carga superficial del adsorbente es 0. Cuando el pH de la disolución es menor al punto de carga cero, la carga total sobre la superficie del adsorbente será positiva, dificultando la interacción con especies de la disolución cargadas positivamente; por el contrario, si el pH de la disolución es superior al punto de carga cero, la carga de la superficie del adsorbente es negativa. En consecuencia, la capacidad de adsorción de las especies catiónicas se incrementa al aumentar el pH del sistema.

### 1.6.2 Espectroscopia de infrarrojos.

Skoog y West (1987) definen a la espectroscopia de infrarrojos como el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), la interacción será de



diferente naturaleza. En la técnica de espectroscopia de infrarrojos, la molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto

Un modo de confirmar el rol de determinados grupos activos en la biosorción de metales pesados es el análisis del biosorbente mediante espectroscopía molecular antes y después del proceso. Esta fue la estrategia seguida por varios investigadores, como Fourest y Volesky (1996) para investigar el mecanismo de la biosorción de cadmio mediante el alga marrón *Sargassum fluitans*. Estos autores determinaron que los grupos carboxílicos están implicados en el proceso de biosorción al observar diferencias en los espectros antes y después de la biosorción del metal, especialmente a las frecuencias correspondientes a estos grupos.

### 1.6.3 Análisis elemental.

Según Skoog y West (1987) el análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólida como líquida. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $N_2$ , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

## 1.7 Mecanismos de biosorción.

Para el atrapamiento de los iones metálicos pueden existir diferentes mecanismos de fijación como:

### 1.7.1 Complejación o quelación.

En la complejación, el metal se une a los sitios activos del biosorbente, mediante enlaces químicos covalentes y formando determinados complejos.



Según Treen-Sears et al., (1984); Hall et al., (2001) y Han et al., (2006), la biosorción de uranio en el hongo *Rhizopus*, cobre en *Pseudomonas syringae* o de  $Cr^{+3}$  en la microalga *Chlorella miniata*, la complejación es el principal mecanismo responsable de la acumulación de estos metales en la superficie celular. También Zhou et al., (2005) estudiaron los mecanismos de biosorción de  $Pb^{+2}$  en celulosa/quitina a pH 5 y concluyeron que el mecanismo predominante era el de complejación. Otro ejemplo de mecanismo por reacción química es el estudio realizado por Chojnacka et al., (2005) para la eliminación de  $Cr^{+3}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Cu^{+2}$  mediante *Spirulina sp.*

### 1.7.2 Adsorción física.

Kuyucak y Volesky (1988) mencionan que la adsorción física está asociada a las fuerzas de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible, además las fuerzas de atracción entre el metal y la superficie del biosorbente es débil. Como ejemplo, se conoce que la biosorción de uranio, cadmio, cobre, zinc y cobalto en biomasa muerta de determinadas algas, hongos y levaduras podría llevarse a cabo a través de las interacciones electrostáticas entre el metal y la superficie celular. También se han demostrado que las interacciones electrostáticas son las responsables de la biosorción de cobre mediante la bacteria *Zoogloea ramigera* y el alga *Chlorella vulgaris* (Aksu et al. 1992) y de la extracción de cromo con los hongos *Canoderma lucidum* y *Aspergillus Níger* (Venkobachar, 1990). Así mismo, Marshall et al., (1993) estudiaron la eliminación de metales pesados por cáscara de arroz, indicando que las proteínas y hemicelulosa de las cáscaras del arroz poseen grupos negativamente cargados a pH levemente ácido (5,8-6,0). Estos grupos se consideran muy aptos para atraer los iones del metal a través de interacciones electrostáticas.

### 1.7.3 Intercambio iónico.

Niu y Volesky (2006) indican que el intercambio iónico es propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible. Estudios previos proponen al intercambio iónico como el principal mecanismo en la biosorción de  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Ni^{+2}$  con corteza de pino (Al-Asheh y Duvnjak, 1998). Davis y et al., (2003) han confirmado que este mecanismo es predominante en la biosorción de metales pesados por algas. Así mismo, Fiol et al., (2006) determinaron que el mecanismo predominante en la biosorción de níquel por hueso de aceituna es el intercambio iónico. También determinados hongos, el quitosán y la quitina del esqueleto de los crustáceos pueden actuar como intercambiadores iónicos.



Horsfall y Abia (2003) han observado que el mecanismo de eliminación del metal es un proceso que se desarrolla en cuatro pasos:

- Migración de los iones de metal desde la solución a la superficie del sorbente.
- Difusión a través la capa superficial de la biomasa.
- Fijación en el grupo activo.
- Difusión intra-particular hacia el interior de la biomasa.

## 1.8 Factores que afectan la biosorción.

El estudio de los factores que afectan la biosorción es de suma importancia para obtener resultados favorables en la remoción de metales pesados. En todos los procesos de sorción se necesita analizar la naturaleza del biosorbente, pH, la concentración inicial del metal, el tiempo de contacto, temperatura y tamaño de la partícula.

### 1.8.1 Tiempo de equilibrio.

Según Blázquez et al., (2005) el tiempo de equilibrio es el tiempo en el cual el biosorbente se satura y no aumenta la remoción del metal. Para lo cual se debe realizar un estudio del efecto del tiempo de contacto para llegar a determinar el tiempo de equilibrio y complementar con un estudio cinético para conocer la naturaleza del proceso.

La mayoría de investigadores indica que la biosorción es un proceso rápido que se da entre 15 y 30 minutos donde se remueve la mayoría de los metales pesados. En este sentido, Gong et al., (2005) indican que la máxima retención de plomo con *Spirulina máxima* se produce a los 60 minutos de tiempo de contacto; Gode y Pehlivan (2005), en la biosorción de cromo con carbón, establecen el equilibrio a los 15 minutos de tiempo de contacto. Para la biosorción de cadmio con hueso de aceituna se observa como el proceso también es rápido, ya que a los 20 minutos se ha retirado el 80 % del cadmio en disolución aproximadamente y el equilibrio se alcanza antes de los 120 minutos del inicio de la operación.

### 1.8.2 Influencia de la temperatura.

Según Volesky (2003) el efecto de la temperatura en la biosorción depende del cambio de entalpía que acompaña el proceso de adsorción. Si se trata de adsorción física  $\Delta H < 0$ , por lo tanto la reacción de adsorción es exotérmica y se produce preferentemente a bajas temperaturas. Cuando la adsorción es química  $\Delta H > 0$ , entonces la reacción de adsorción es endotérmica y se favorece a altas temperaturas. En general, la energía para la adsorción de metales pesados y livianos se encuentra en el siguiente rango 7-11 kJ/mol y 2,1-6 kJ/mol,



respectivamente. Estos rangos son tan estrechos, que el efecto de la temperatura es despreciable a los fines prácticos de aplicación de un proceso de biosorción respecto a otros factores como el pH.

Por ejemplo, al aumentar la temperatura la biosorción de plomo aumenta usando orujo como sólido sorbente. (Doyurum y Çelik, 2006). Ahuja et al., (1999), De Rome y Gadd (1987), Ho et al., (2004) y Dal Bosco et al., (2005) determinan que no existe relación entre la capacidad de biosorción de cadmio y la temperatura. Este mismo resultado se ha obtenido para la biosorción de  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Ni^{+2}$  mediante corcho (Chubar et al., 2004). Por el contrario, Cruz et al., (2004) y Aksu (2001) obtuvieron que la capacidad de biosorción de cadmio disminuye con la temperatura. Khormaei et al., (2007) hallan resultados similares para el caso de la biosorción de cobre con residuo de naranja.

### 1.8.3 Influencia del pH.

El pH es el factor más importante en el proceso de biosorción, determina la especiación del metal, grado de protonación y desprotonación de los grupos funcionales que afectara el proceso de adsorción.

Por ejemplo, Krishnan y Anirudhan (2003), encuentran capacidades de biosorción bajas para el cadmio usando como biosorbente carbón obtenido de la caña de azúcar cuando se trabaja a valores de pH inferiores a 5. Gupta et al., (2009) estudiaron la capacidad de eliminación de  $Cu^{+2}$  y  $Ni^{+2}$  en turba en el intervalo de pH comprendido entre 2 y 8 y obtuvieron que el incremento más importante se produjo al aumentar el pH de la disolución de 2.0 a 3.5, y que por encima de un valor de pH igual a 4.5 la eliminación de  $Ni^{+2}$  no sufría grandes variaciones, mientras que para el  $Cu^{+2}$  se producía un aumento hasta un pH de 6.0.

Se considera que existen tres mecanismos como influye el pH en la biosorción:

#### 1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH.

Cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos, la disponibilidad de los sitios libres depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente (Schiewer, 1996).

## 2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración (desorción) del sorbente.

Un valor extremo de pH podría dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, la pérdida significativa de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores (Aldor et al., 1995; Kuyucak y Volesky, 1989).

## 3. La especiación del metal en solución depende del pH.

A bajos pH los cationes se encuentran como iones pero a pH superiores formar otros compuestos que puede precipitar, para determinar el rango de pH de trabajo se usa el software Hydra y medusa, en la figura 1 se muestra un ejemplo del diagrama de especiación para cadmio (Schiewer, 1996).

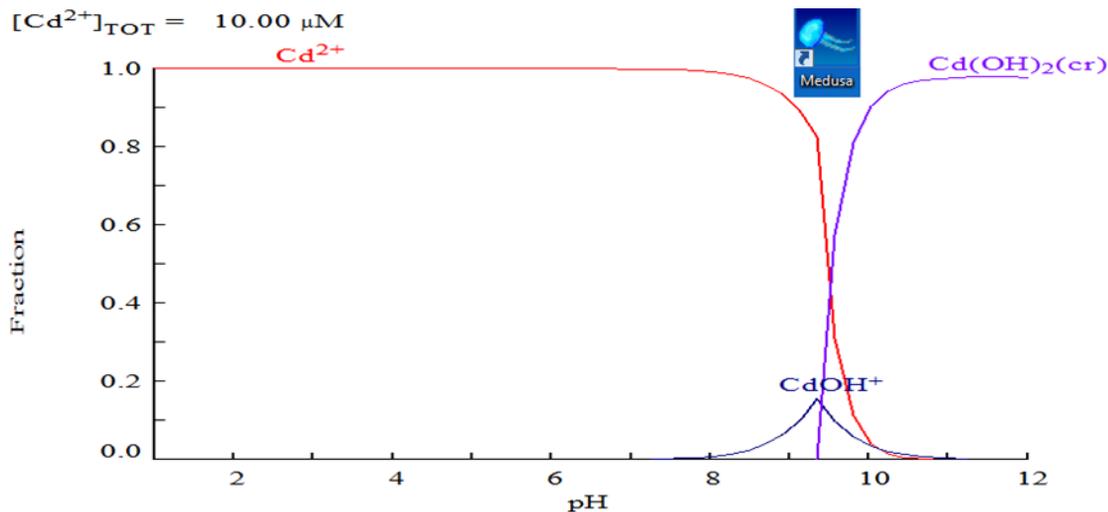


Figura 1. Diagrama de especiación para  $Cd^{+2}$

### 1.8.4 Influencia de la presencia de otros iones de metales pesados.

Low et al., (2000) y Palma et al., (2003) mencionan que no se sabe con certeza por qué unos metales pesados tienen mayor afinidad por el material biosorbente que otros. Algunas propiedades químicas de los iones, como el radio iónico, la carga eléctrica y potencial iónica, han sido señaladas como factores que influyen en la selectividad del material por unos u otros iones metálicos. No obstante la superficie irregular y heterogénea de la mayoría de biosorbentes dificulta la comprensión y modelización de los mecanismos.



### 1.8.5 Influencia del Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula del bioadsorbente afecta tanto a la capacidad de adsorción como a la velocidad de la reacción. La existencia de un mayor número de centros activos disponibles para la reacción y la mayor facilidad con que el adsorbato puede acceder a ellos, con una menor limitación a la difusión en el interior de los poros, son las causas del aumento de la capacidad de retención con la disminución del tamaño de partícula.

En cuanto al efecto sobre la cinética del proceso, Gérente et al., (2000) determinaron un aumento de tiempo de equilibrio desde 20 minutos a 2 horas al incrementar el tamaño de partícula de 0.5–1.0 mm, en la bioadsorción de Cu sobre pulpa de remolacha azucarera. Schiewer y Balaria (2009) determinaron que la piel de naranja con un menor tamaño de partícula alcanzaba el equilibrio tras 30 minutos de contacto entre el bioadsorbente y la disolución, mientras que para aquella de mayor tamaño fueron necesarias entre 1 y 2 horas para alcanzar la máxima saturación.

### 1.9 Sitios activos.

Crist et al., (1981); Hunt (1986) y Greene et al., (1987) han identificado numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de retención de metales. Entre estos grupos se pueden citar los hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol, fosfonato, fosfodiéster). Para que un determinado grupo tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa, deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- Cantidad de sitios en el material biosorbente.
- Accesibilidad del sitio.
- Estado químico del sitio, es decir, disponibilidad.
- Afinidad entre el sitio y el metal, es decir, fuerza de unión.

Para la unión covalente de un metal en un sitio activo, incluso si éste ya está ocupado, hay que tener en cuenta su fuerza de enlace y su concentración, comparada con la del metal que ya ocupa el sitio de unión. Para uniones de metal de tipo electrostático, un sitio sólo está, disponible si es ionizado (Crist et al., 1981; Hunt, 1986 y Greene et al., 1987).

Actualmente son conocidos una gran cantidad de biosorbentes que resultan efectivos para la separación de los metales pesados, si bien algunos de ellos resultan más útiles para ciertas aplicaciones específicas. En este sentido, una vez que se han llevado a cabo los experimentos para determinar la potencialidad del



biosorbente con respecto a alguno de los iones metálicos, es preciso replantearse su aplicación a escala planta piloto o industrial; así, existen básicamente dos clases de residuos líquidos que precisan tratamiento antes del vertido al medio ambiente:

- Elevados volúmenes líquidos que contienen pequeñas concentraciones de metales contaminantes (<100 mg/L) como son, por ejemplo, los residuos de la explotación minera.
- Pequeños volúmenes líquidos que contienen altas concentraciones de metales contaminantes, como ocurre en las industrias de tratamientos metálicos de superficie.

En el primer caso, se debe usar un biosorbente que tenga una elevada afinidad por el tipo específico de metal contaminante mientras que en el segundo, el biosorbente debe tener una elevada capacidad de retención de metales pesados en general (Kratochvil y Volesky, 1998).

Existen varios estudios realizados de Biosorción para diferentes metales pesados obteniendo muy buenos resultados en la tabla 2 se expone las capacidades máximas de los diferentes biosorbentes.

*Tabla 2. Capacidades máximas de adsorción para diferentes tipos de biosorbentes (mg/g).*

Material	Cd(II)	Cr(VI)	Hg(II)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Referencia
Estiércol	15,73	640,00	560,00	1030,0	20,97		Babel y Kumiawan, 2003
Bagazo de cenizas volantes	6,20					6,50	Srivastava y col., 2006
Serrín		2,29			13,80		Babel y Kumiawan, 2003
Vaina del arroz		45,60					Babel y Kumiawan, 2003
Residuos de la piel de naranja (Citrus reticulata)						54,35	Babel y Kumiawan, 2003
Residuos de la piel de naranja modificados				51,80			Xuan y col., 2006
Residuo de la extracción de agar de algas Gelidium				44,00			Vilar y col., 2005
Residuo agrícola (Cicer arietinum, cáscara de grano negro)	39,99			49,97	25,73	19,56	Saeed y col., 2005
Corcho					14,00	10,00	Chubar y col., 2004
Lodos activos de aguas residuales			460,00	95,30			Babel y Kumiawan, 2003
Lodos de aguas residuales de una fábrica de pinturas					116,00		Pamukoglu y Kargi, 2006
Residuos de tallos de uvas	9,18						Villaescusa y col., 2004

Fuente: (Lara, 2008).



### 1.10 Modelos de equilibrio y cinéticos.

Distintos modelos físicos y químicos se utilizan para estudiar los equilibrios de adsorción. En estos modelos se trata de relacionar la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente ( $q$ ) con la concentración remanente del metal en solución ( $C_{eq}$ ). La tabla 3 presenta las ecuaciones que describen los modelos más empleados en los estudios de biosorción.

**Tabla 3.** Ejemplos de modelos físicos y químicos de absorción.

Modelos	Ecuación	Referencia
Langmuir	$q = \frac{bq_m C_{eq}}{1 + bC_{eq}}$	Langmuir (1918)
Freundlich	$q = K_f C_{eq}^{1/n}$	Freundlich (1906)
Combinación Langmuir- Freundlich	$q = \frac{q_m b C_{eq}^{1/n}}{1 + b C_{eq}^{1/n}}$	Sips(1948)
Redlich-Peterson	$q = \frac{K_{Rp} C_{eq}}{1 + a_{Rp} C_{eq}^\beta}$	Redlich- Peterson (1959)
Radke-Prausnitz	$q = \frac{a \tau C_{eq}^\rho}{a + \tau C_{eq}^{\rho-1}}$	Radke-Prausnitz (1979)
Brunauer-Emmet- Teller (BET)	$q = \frac{BQ^0 C_{eq}}{(C_s - C_{eq})[1 + (B-1)C_{eq}/C_s]}$	Brunauer y col., (1938)

**Fuente:** (Wang y Chen, 2009)

Según Selatnia et al., (2004) los modelos más aplicados en biosorción, debido a su sencillez, capacidad predictiva y bondad de ajuste son los Freundlich y Langmuir. El modelo de Freundlich supone que adsorbe una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente pudiendo establecerse interacciones adyacentes entre las moléculas que están adsorbidas y una distribución heterogénea de los sitios de adsorción debido a la diversidad de los sitios de unión como así también a la naturaleza de los iones metálicos adsorbidos. El modelo de Langmuir en tanto, supone una monocapa de adsorción con distribución homogénea tanto de los sitios de adsorción y las energías de adsorción sin interacción entre las moléculas adsorbidas.



### 1.10.1 El modelo de Langmuir.

Langmuir (1916) utilizó este modelo originalmente para la adsorción de un gas sobre carbón activo, admitiendo la formación de una monocapa. Los dos parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido y la afinidad del mismo por el gas. En este modelo la atracción entre los iones de metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y no se tienen en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La superficie de adsorción es uniforme.
- Se forma una sola capa de moléculas adsorbidas (monocapa).
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Es decir, la velocidad de adsorción por el centro activo es uniforme.
- Todas las moléculas de sorbato se adsorben siguiendo el mismo mecanismo.

Estas hipótesis configuran la denominada “superficie ideal”, que se caracteriza por una entalpía molar de adsorción constante e independiente del grado de recubrimiento u ocupación de la superficie. Langmuir consideró que en el sistema constituido por una superficie sólida y un gas, las moléculas del gas chocarían continuamente con la superficie, y una fracción de ellas quedaría adherida al sólido. Sin embargo, debido a su energía cinética y vibracional, las moléculas con más energía se desprenderían continuamente de la superficie. Por tanto en estado estacionario se alcanza el equilibrio: la velocidad con que las moléculas se adsorben (chocan y adhieren) es igual a la velocidad a la que se desprenden de la superficie. El proceso puede asimilarse a una reacción reversible entre el sorbato y los centros activos de la superficie sólida (Lara, 2008).

### 1.10.2 El modelo de Freundlich.

Freundlich (1926) supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Para aplicar la isoterma de Freundlich hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- No hay quimisorción.



Por tanto, la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea solamente un proceso físico y no haya un cambio en la configuración de las moléculas cuando han sido adsorbidas.

### 1.10.3 Modelos Cinéticos

La velocidad del proceso de biosorción es un factor muy importante para el diseño y control operacional, para su estudio los modelos cinéticos se convierten en una herramienta muy importante que permite describir el comportamiento de todos los metales que son retenidos por un determinado biosorbente.

Cortes (2007) menciona que existen cuatro tipos de mecanismos de control de la velocidad: transferencia total externa (o difusión en la película), difusión en los poros, difusión superficial y reacciones químicas intrínsecas.

### 1.10.4 Modelo de Primer Orden Reversible.

Ho y McKay (1999) desarrollaron y aplicaron este modelo a varios sistemas de adsorción, tales como cáscaras de cacahuate para la adsorción de  $Cr^{+6}$ , residuos de té y café para la adsorción de  $Cr^{+6}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Al^{+3}$ , carbón activado para cianuro y ceniza volátil para  $Cr^{+6}$ . La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$q_t = q_e * (1 + e^{-k_1*t})$$

$q_t$  = La cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\frac{mg}{g}$ ).

$q_e$  = La cantidad adsorbida en el equilibrio ( $\frac{mg}{g}$ ).

$k_1$  = La constante cinética de primer orden (min<sup>-1</sup>).

$t$  = Tiempo de agitación (minutos).



### 1.10.5 Modelo de Pseudo Segundo Orden.

Ho y McKay (1999) desarrollaron este modelo, en él suponen que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. Otras investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

$k_2$ = Constante cinética de Pseudo Segundo Orden ( $\frac{g}{mg*min}$ ).

$h = k_2 * q_e^2$  ; Siendo  $h$  la velocidad inicial de adsorción. ( $\frac{mg}{g*min}$ ).

### 1.10.6 Modelo de Elovich.

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t)$$

$\alpha$ = La velocidad inicial de adsorción ( $\frac{mg}{g*min}$ ).

$\beta$ = Está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción ( $\frac{mg}{g}$ ).

### 1.10.7 Modelo de Difusión Intraparticular.

El mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de las partículas del adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. Weber y Morris (1963) concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la



velocidad de difusión intraparticular. Con base en lo anterior, la ecuación que define la difusión intraparticular viene dada por:

$$q_t = K_1 * \sqrt{t}$$

$K_1$  = La constante de velocidad de difusión intraparticular ( $\frac{mg}{g \cdot min^{\frac{1}{2}}}$ ).

### 1.11 Biosorción en discontinuo.

La realización de experimentos de biosorción en discontinuo nos permite determinar la influencia ejercida por diversos parámetros, como el pH, la temperatura, la concentración inicial y el tiempo de contacto, sobre el proceso de biosorción. En este caso se puede trabajar en tanques, que contienen la disolución a tratar y el adsorbente a la temperatura deseada. Se pueden colocar tantos tanques en serie como sean necesarios para optimizar el proceso; lo más habitual es que estos tanques funcionen en contracorriente, y suelen funcionar con agitación, ya sea mecánica o por burbujeo. No obstante también se pueden usar lechos fluidizados. (Wang y Chen, 2009)

### 1.12 Producción de Cacao en Ecuador.

El cacao es conocido en el Ecuador como la “pepa de oro”, que dominó por varios siglos la generación de divisas para el país antes del boom petróleo, dando lugar al apareamiento de los primeros capitales y desarrollando sectores importantes como la banca, industria y el comercio. El cacao es uno de los más significativos símbolos del país. Durante casi un siglo, el orden socioeconómico ecuatoriano se desarrollaba en gran medida alrededor del mercado internacional del cacao. Hoy, el Ecuador posee una gran superioridad en este producto: Más del 70% de la producción mundial de cacao fino de aroma se encuentra en nuestras tierras convirtiéndonos en el mayor productor de cacao fino o de aroma del mundo.

Los datos de producción disponibles hasta el año 2011, registran a nivel nacional de 224,163 TM, con una superficie sembrada de 521,091 Ha. Y una superficie cosechada de 399,467 Ha. Tanto la superficie sembrada, la cosecha y la producción registran incrementos en los últimos cinco años registrados (2007 – 2011), dando una tasa de crecimiento promedio anual de 5.35% para la superficie sembrada, 2.87% para la superficie cosechada y 14.28% para la producción de cacao (MAGAP, 2015).



*Tabla 4. Producción nacional de cacao*

<b>TABLA DE SUPERFICIE, PRODUCCIÓN Y RENDIMIENTO DEL CACAO</b>				
<b>Año</b>	<b>Superficie sembrada (Hectáreas)</b>	<b>Superficie cosechada (Hectáreas)</b>	<b>Producción (Ton. Métricas)</b>	<b>Rendimiento</b>
2007	422,985	356,657	131,419	0.37
2008	455,414	360,025	132,100	0.37
2009	468,840	376,604	143,945	0.38
2010	470,054	398,104	189,755	0.48
2011	521,091	399,467	224,163	0.56

Fuente: Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca

Por la creciente producción de cacao para cubrir la demanda como pudimos constatar en la tabla 4, la cáscara de cacao es una excelente opción para utilizar como biosorbente ya que esta no es utilizada después y se genera en grandes cantidades permitiendo que esta sea utilizada constantemente.

## CAPÍTULO II

### 2 MATERIALES Y MÉTODOS.

#### 2.1 Caracterización de las aguas provenientes de la minería.

Se recolectó una muestra simple de 1 litro del Río Balao del Cantón Ponce Enríquez y otra de una piscina de cianuración de una empresa minera, con el objetivo de evidenciar la presencia de metales pesados y se realizó una comparación con la norma TULSMA, como se indica en la tabla 5.

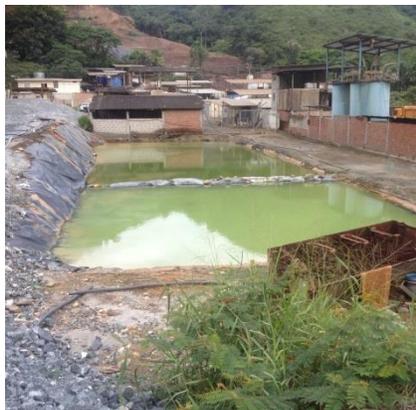
**Tabla 5. Comparación con la norma TULSMA.**

Parámetro	Unidades	LMP descarga de efluentes	LMP para preservación de flora y fauna	PC	RIO
<b>Cadmio</b>	mg/L	0,02	0,001	0,042	10,1
<b>Cobre</b>	mg/L	1	0,02	72,446	0,504
<b>Niquel</b>	mg/L	2	0,025	1,048	0,050
<b>Plomo</b>	mg/L	0,2	-----	1,3	5,02
<b>Zinc</b>	mg/L	5	0,18	0,036	0,048

**LMP:** Límite máximo permisible.

**PC:** Piscina de cianuración.

Todas las concentraciones marcadas con rojo que se muestran en la tabla 5 son las que sobrepasan los límites establecidos en el TULSMA. Se decidió trabajar con el plomo y cadmio ya que son los más tóxicos y no tienen ninguna función biológica en los seres vivos, a nivel de laboratorio se trabajará a 10 ppm de los metales mencionados.



**Figura 2.** Piscina de Cianuración,



**Figura 3.** Efluentes mineros.

## 2.2 Preparación del biosorbente.

1. Lavar la cáscara de cacao y secar durante 10 días en una marquesina.



*Figura 4. Lavado y secado de la cáscara de cacao.*

En la Figura 2 se observa el lavado, el secado en la marquesina y la materia prima obtenida después de este procedimiento.

2. Triturar la cáscara de cacao en un molino de martillos como se observa en la Figura 3.



*Figura 5. Triturado de la cáscara de cacao.*

3. Tamizar para obtener tres diámetros diferentes de partículas. Utilizar un tamiz de 20 mesh de la serie Taylor de 0,031 pulgadas y 28 mesh de 0,01653 pulgadas, como se muestra en la figura 4. Se clasificó en partículas menores a 0,031 in, mayores a 0,031 in y menores a 0,01653 in.



*Figura 6. Tamizado del triturado de la cáscara de cacao.*

## 2.3 Propiedades físicas del biosorbente.

### 2.3.1 Densidad real.

Para la obtención de la densidad real se utilizó el método del picnómetro.

#### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- 1 Cápsula.
- Balanza analítica.
- 1 Picnómetro de 25ml.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- Agua destilada.

#### Procedimiento.

1. Pesarse una masa de 0,5 gramos de cáscara de cacao ( $m$ ).
2. Pesarse el picnómetro solo ( $P_p$ ).
3. Pesarse el picnómetro + muestra ( $P_{p+m}$ ).
4. Adicionar agua destilada hasta el enrase del picnómetro y se pesó ( $P_{p+a}$ ).
5. Pesarse el picnómetro + muestra + agua destilada. ( $P_{p+m+a}$ ).

Con estos datos se procedió a calcular la densidad real mediante la siguiente fórmula:

$$\rho_{real} = \frac{m}{(P_{p+a}) - [(P_{p+m+a}) - (P_{p+m} - m)]} \rho_{agua} \quad [Ec. 1]$$



Figura 7. Método del picnómetro.



### 2.3.2 Densidad aparente.

Para el cálculo de la densidad aparente se utilizó el método de la probeta.

#### Metodología

#### Materiales y reactivos.

- Probeta de 50 ml.
- Balanza analítica.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.

#### Procedimiento.

1. Pesar una determinada cantidad de biosorbente.
2. Colocar el biosorbente pesado en la probeta, dando unos pequeños golpes para eliminar el aire contenido.
3. Medir el volumen ocupado en la probeta.

### 2.3.3 Porosidad.

La porosidad es una medida del volumen total de vacíos, describiendo la rugosidad y calidad de la superficie se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$Porosidad = \frac{\rho_{real} - \rho_{ap}}{\rho_{real}} [Ec. 2]$$

## 2.4 Caracterización del biosorbente.

### 2.4.1 Determinación del pH en el punto de carga cero.

El punto de carga cero (PZC) se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual.

Franks y Meagher (2003) indica que el punto de carga cero es donde la curva del pH inicial en función del pH final corta la diagonal. Además, el punto de carga cero indica el intervalo de pH para alcanzar un mayor porcentaje de remoción de los contaminantes de naturaleza aniónica o catiónica.

Cuando el pH es mayor al PZC la superficie del adsorbente es negativa, mayor adsorción de especies catiónicas y cuando el pH es menor al PZC la superficie del adsorbente es positiva, menor absorción de especies catiónicas.

Se utilizó el método de la deriva del pH que consiste en variar el pH para cada muestra.

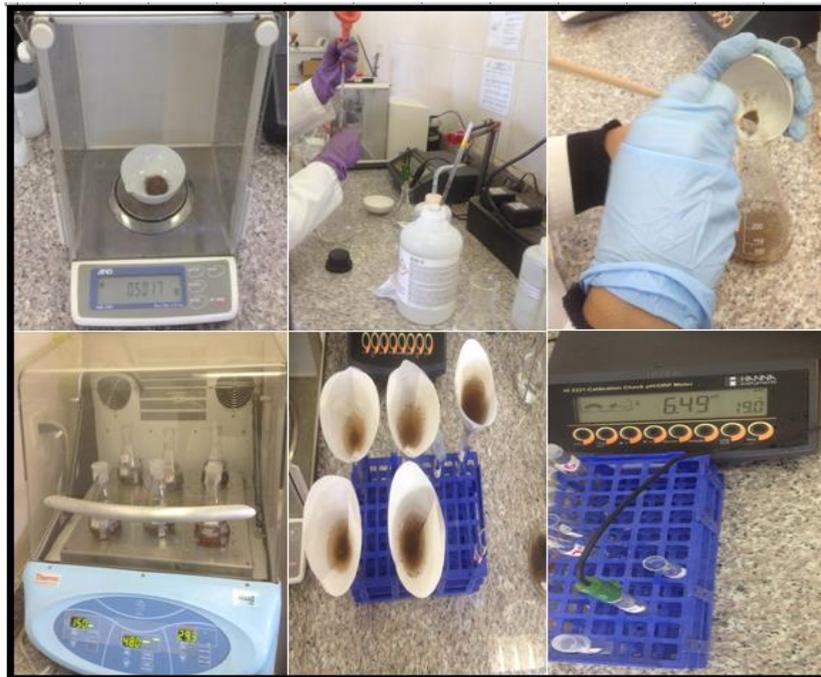
## Metodología.

### Materiales y reactivos

- Balanza analítica.
- 6 Cápsulas.
- 6 Erlenmeyer.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 5 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de Na(OH) y HCl al 0,2N.

### Procedimiento.

1. Agregar 50ml de agua destilada a cada uno de los Erlenmeyer.
2. Ajustar el pH de cada solución a 3, 4, 5, 6, 8, 10 con Na(OH) y HCl al 0,2N.
3. Añadir 0,5 gramos de cáscara de cacao a cada uno de los Erlenmeyer.
4. Colocar los 6 Erlenmeyer en el agitador durante 48 horas continuas a 150 rpm a temperatura ambiente.
5. Filtrar y medir el pH final de las muestras.



*Figura 8. Procedimiento para obtener el punto de carga cero.*



### 2.4.2 Método de titulación de Boehm.

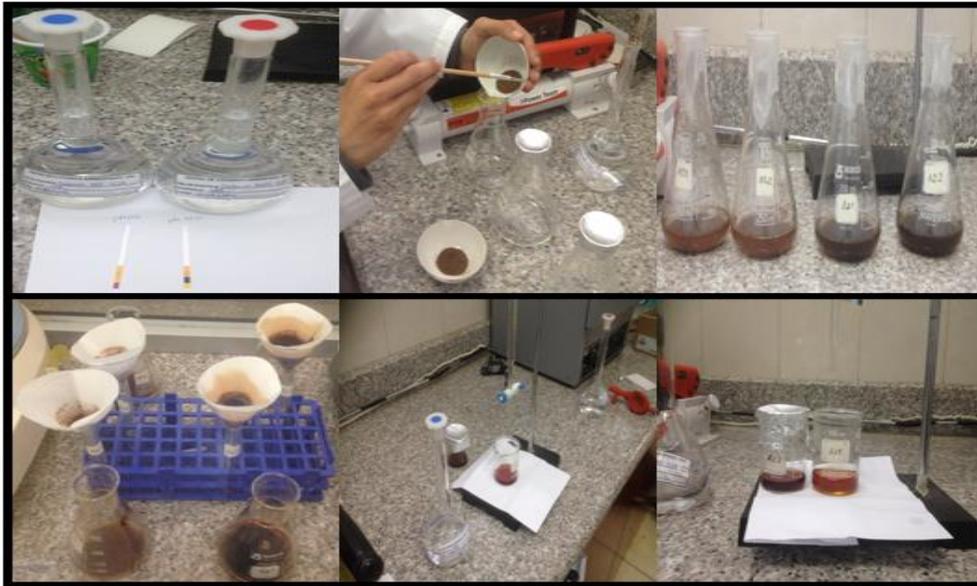
Los grupos ácidos y básicos de la cáscara de cacao se determinaron por el método de Boehm. El total de sitios ácidos, se neutraliza usando una solución 0,1 N Na(OH) y los sitios básicos se neutralizan con una solución 0,1 N de HCl (Boehm, 1966).

#### **Materiales.**

- Balanza analítica.
- 6 Cápsulas.
- 6 Erlenmeyer.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 6 Embudos.
- Papel filtro.
- disoluciones de Na(OH) y HCl al 0,1N.

#### **Procedimiento.**

1. Pesar 1 gramo de biosorbente por duplicado, una cantidad se utiliza para determinar los grupos ácidos y la otra para los grupos básicos.
2. Colocar un gramo de biosorbente en cada Erlenmeyer y 50 ml de 0,1 N de Na(OH), para los dos restantes se coloca un gramo de biosorbente y 50 ml de 0,1 N de HCl.
3. Tapar los Erlenmeyer y dejar a temperatura constante de 25 °C durante 5 días y se agito manualmente dos veces diarias.
4. Una vez pasados los 5 días se tomaron muestras de 10 mL de cada una de las soluciones y cada una se titula con la solución de 0,1N de Na(OH) y 0,1N de HCl según sea el caso, se midió el pH durante la titulación con el pH-metro.



*Figura 9. Método de titulación de Boehm.*

*Tabla 6. Determinación de los sitios ácidos y básicos.*

Muestra	Peso de cáscara de cacao(g)	Solución añadida
A1.1	1,00	Na(OH)
A1.2	1,00	Na(OH)
A2.1	1,00	HCl
A2.2	1,00	HCl

Los grupos ácidos y básicos se calculan con la siguiente ecuación:

$$C_{\text{grupos ácido-base}} = \frac{C_{\text{ag.titulante}}(V_T - V_{\text{pto equivalencia}})}{m_{\text{sólido}}} \quad [\text{Ec. 3}]$$

$C_{\text{ag.titulante}}$  = La Concentración del agente titulante (Normalidad).

$V_T$  = El Volumen total (mililitros).

$V_{\text{pto equivalencia}}$  = El Volumen en el punto de equilibrio (mililitros).

$m_{\text{sólido}}$  = El Peso del biosorbente (gramos).



### 2.4.3 Análisis infrarrojo.

#### Materiales y reactivos.

- Espectrofotómetro FT-IR.
- Troquel para la preparación de pastillas.
- Prensa hidráulica.

#### Metodología.

1. Se preparó pastillas de KBr con fragmentos de cada una de las muestras trituradas en el mortero.
2. Se obtuvo el espectro por transmisión realizando 25 barridos en el rango de 4000 a 450  $cm^{-1}$  con una resolución de 4  $cm^{-1}$ .

### 2.5 Influencia del tamaño de partícula.

#### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- Balanza analítica.
- 3 Cápsulas.
- 3 Erlenmeyer.
- 3 Frascos esterilizados de plástico.
- pH-metro marca HANNA HI 2221
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Tres diferentes diámetros de partículas de la cáscara de cacao. ( $D > 0,031$ ,  $D < 0,031$ ,  $D < 0,01553$ ).
- 3 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de  $Pb(NO_3)_2$  y  $Cd(NO_3)_2$ .
- Disoluciones de  $Na(OH)$  y  $HCl$  al 0,2N.

#### Procedimiento.

1. Pesar 1 gramo de biosorbente de cada diámetro de partícula en tres cápsulas para cadmio.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{mg}{l}$  de cadmio en cada Erlenmeyer para las pruebas correspondientes.
3. Regular el valor del pH de cada Erlenmeyer con  $HCl$  al 0,2N o  $Na(OH)$  al 0,2N para obtener un pH entre 4-5 y 5-6, para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.

4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao de cada diámetro a los Erlenmeyer.
5. Ubicar los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm de agitación durante 60 minutos y temperatura de 25°C.
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.

## 2.6 Influencia del pH.

Uno de los principales factores que afecta la capacidad de sorción de un biosorbente es el pH, por esta razón se deben realizar experimentos a diferentes pH para encontrar el óptimo. Para llevar a cabo el estudio se utiliza el programa HYDRA Y MEDUSA que permite conocer la especiación en la que se encuentra el metal.

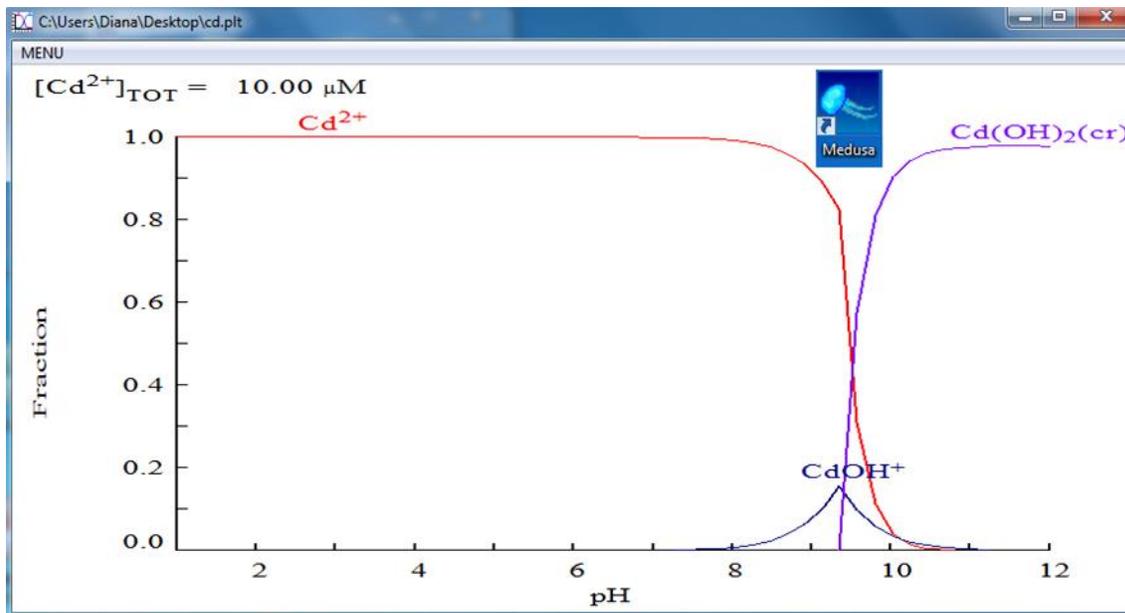
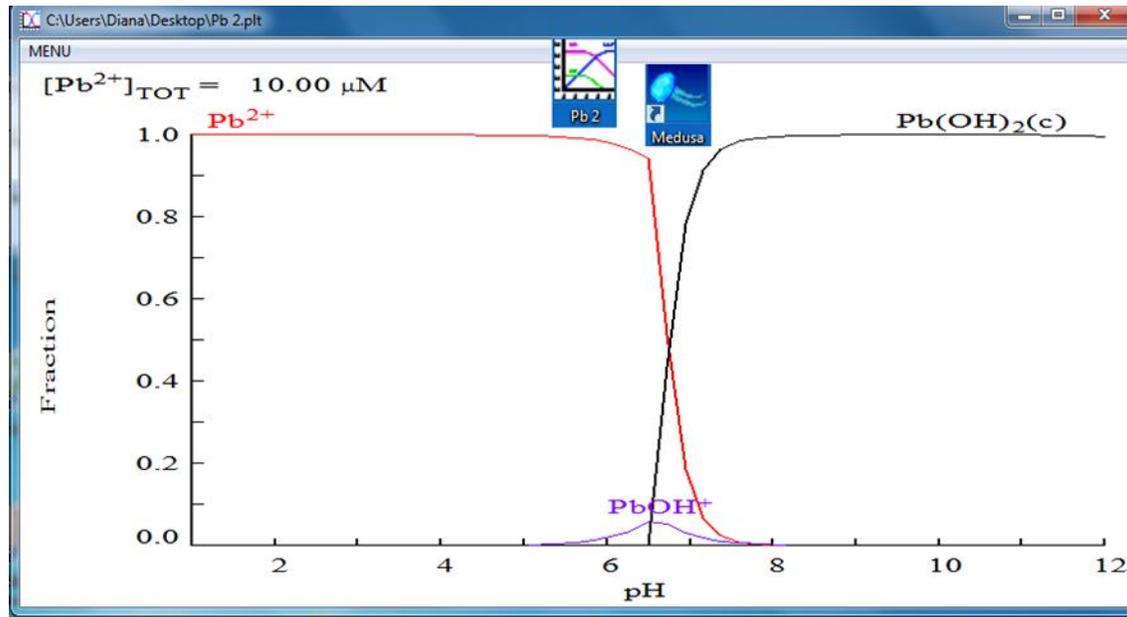


Figura 10. Diagrama de distribución de especies para  $\text{Cd}^{+2}$ .



*Figura 11. Diagrama de distribución de especies para  $Pb^{+2}$ .*

En la figura 8 el metal se encuentra en forma de  $Cd^{+2}$  hasta pH 8 y a partir de este valor comienza a formar otro compuesto ( $Cd(OH)_2$ ).

En la figura 9 el metal se encuentra en forma de  $Pb^{+2}$  hasta pH 5 y a partir de este valor comienza a formar otro compuesto ( $Pb(OH)_2$ ).

De acuerdo a estos diagramas se tomaron algunos pH para encontrar el adecuado.

Para el Cadmio se trabajará a pH 5, 6, 7.

Para el Plomo se trabajará a pH 4.5, 7.5.

### Metodología.

#### Materiales y reactivos

- Balanza analítica.
- 5 Cápsulas.
- 5 Erlenmeyer.
- 5 Frascos esterilizados de plástico.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 5 Embudos.



- Papel filtro.
- Disoluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .
- Disoluciones de  $\text{Na}(\text{OH})$  y  $\text{HCl}$  al 0,2N.

### Procedimiento

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 5 ensayos.
2. Colocar una disolución de 150 ml con una concentración de  $10 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  de cada metal en cada Erlenmeyer para las pruebas correspondientes.
3. Regular los valores de pH de cada Erlenmeyer con  $\text{HCl}$  al 0,2N o  $\text{Na}(\text{OH})$  al 0,2N para obtener pH de 4, 5, 6,7 para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.
4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao a cada uno de los Erlenmeyer.
5. Ubicar los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 60 minutos y temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.

El porcentaje de remoción se calcula mediante la fórmula:

$$\% \text{adsorción} = \frac{(C_{in} - C_f)}{C_{in}} \times 100 [\text{Ec. 4}]$$

En donde:

$C_{in}$  = Concentración inicial de la especie metálica ( $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ ).

$C_f$  = Concentración final de la especie metálica ( $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ ).



*Figura 12. Procedimiento para el estudio de la influencia del pH.*

## 2.7 Influencia del tiempo de contacto.

La velocidad de retención de metales, es sumamente importante para determinar la eficiencia de recuperación del metal. Para determinar el efecto que tiene el tiempo en la capacidad de remoción de la cáscara de cacao, se llevó a cabo experimentos variando el tiempo de contacto desde 5 hasta 90 minutos a pH entre 4-5 y 5-6 para plomo y cadmio respectivamente, donde se obtuvo una mayor remoción.

### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- Balanza analítica.
- 10 Cápsulas.
- 10 Erlenmeyer.
- 10 Frascos esterilizados de plástico.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt..

- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 10 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .
- Disoluciones de  $\text{Na}(\text{OH})$  y  $\text{HCl}$  al 0,2N.

### Procedimiento.

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 5 ensayos para cada metal.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  de cada metal en cada Erlenmeyer para las pruebas correspondientes.
3. Regular el valor del pH de cada Erlenmeyer con  $\text{HCl}$  al 0,2N o  $\text{Na}(\text{OH})$  al 0,2N para obtener un pH entre 4-5 y 5-6, para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.
4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao a cada uno de los Erlenmeyer.
5. Ubicar los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 90 minutos y temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.



*Figura 13. Procedimiento para el estudio del tiempo de contacto.*



## 2.8 Influencia de la temperatura.

### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- Balanza analítica.
- 10 Cápsulas.
- 10 Erlenmeyer.
- 10 Frascos esterilizados de plástico.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 10 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de  $Pb(NO_3)_2$  y  $Cd(NO_3)_2$ .
- Disoluciones de  $Na(OH)$  y  $HCl$  al 0,2N.

#### Procedimiento.

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 10 ensayos, para cada metal.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{mg}{l}$  de cada metal en cada Erlenmeyer para las pruebas correspondientes.
3. Regular el valor del pH de cada Erlenmeyer con  $HCl$  al 0,2N o  $Na(OH)$  al 0,2N para obtener un pH entre 4-5 y 5-6, para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.
4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao a cada uno de los Erlenmeyer.
5. Ubicar los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 90 minutos y a temperaturas de  $25^{\circ}C$  y  $50^{\circ}C$  para cada metal.
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.



*Figura 14. Procedimiento para el estudio de la influencia de la temperatura.*

## 2.9 Influencia de la concentración en la biosorción.

### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- Balanza analítica.
- 10 Cápsulas.
- 10 Erlenmeyer
- 10 Frascos esterilizados de plástico.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 10 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .
- Disoluciones de  $\text{Na}(\text{OH})$  y  $\text{HCl}$  al 0,2N.

**Procedimiento.**

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 5 ensayos, para cada metal y concentración.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{mg}{l}$  y  $30 \frac{mg}{l}$  en 5 Erlenmeyer para cada metal y concentración.
3. Se reguló el valor del pH de cada Erlenmeyer con HCl al 0,2N o Na (OH) al 0,2N para obtener un pH entre 4-5 y 5-6, para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.
4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao a cada Erlenmeyer.
5. Ubicar los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 60 minutos y temperatura de 25°C.
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.



*Figura 15. Procedimiento para el estudio de la influencia de la concentración.*



## 2.10 Influencia de la presencia de otros metales.

- **Materiales y reactivos.**
- Balanza analítica.
- 1 Cápsulas.
- 1 Erlenmeyer.
- 1 Frascos esterilizados.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 1 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .
- Disoluciones de  $\text{Na}(\text{OH})$  y  $\text{HCl}$  al 0,2N.

### Procedimiento

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 1 ensayo con los dos metales juntos.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ , con una composición de  $5 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  Plomo y  $5 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  Cadmio en el Erlenmeyer.
3. Regular el valor del pH del Erlenmeyer con HCL al 0,2N o NaOH 0,2N para obtener un pH de 5 con ayuda del pH-metro.
4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao a cada Erlenmeyer.
5. Ubicar el Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 60 minutos y temperatura de 25°C.
6. Filtrar las muestras con el embudo y papel de filtro en los frascos esterilizados etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.

## 2.11 Estudio cinético.

### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- Balanza analítica.
- 10 Cápsulas.
- 10 Erlenmeyer.
- 10 Frascos esterilizados.



- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 10 Embudos.
- Papel filtro.
- Disoluciones de Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- Disoluciones de Na(OH) y HCl al 0,2N.

### Procedimiento.

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 5 ensayos, para cada metal.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{mg}{l}$  de cada metal en cada Erlenmeyer para las pruebas correspondientes.
3. Regular el valor del pH de cada Erlenmeyer con HCl al 0,1N o Na(OH) 0,1N para obtener un pH entre 4-5 y 5-6, para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.
4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao en cada Erlenmeyer.
5. Ubicar los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 90 minutos y temperatura de 25°C.
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.

Para el estudio cinético de utilizó las siguientes ecuaciones:

#### 2.11.1 Modelo de Primer Orden Reversible

$$q_t = q_e * (1 + e^{-k_1*t}) [Ec. 5]$$

$q_t$  = La cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\frac{mg}{g}$ ).

$q_e$  = La cantidad adsorbida en el equilibrio ( $\frac{mg}{g}$ ).

$k_1$  = La constante cinética de primer orden ( $min^{-1}$ ).

$t$  = Tiempo de agitación (minutos).



### 2.11.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e}} [Ec. 6]$$

$q_t$ = La cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\frac{mg}{g}$ ).

$q_e$ = La cantidad adsorbida en el equilibrio ( $\frac{mg}{g}$ ).

$k_2$ = Constante cinética de Pseudo Segundo Orden ( $\frac{g}{mg*min}$ ).

$h = k_2 * q_e^2$  ; Siendo  $h$  la velocidad inicial de adsorción. ( $\frac{mg}{g*min}$ ).

### 2.11.3 Modelo de Elovich.

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t) [Ec. 7]$$

$q_t$ = La cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\frac{mg}{g}$ ).

$q_e$ = La cantidad adsorbida en el equilibrio ( $\frac{mg}{g}$ ).

$\alpha$ = La velocidad inicial de adsorción ( $\frac{mg}{g*min}$ ).

$\beta$ = Está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción ( $\frac{mg}{g}$ ).

### 2.11.4 Modelo de Difusión Intraparticular.

$$q_t = K_1 * \sqrt{t} [Ec. 8]$$

$K_1$ = La constante de velocidad de Difusión Intraparticular ( $\frac{mg}{g*min^{\frac{1}{2}}}$ ).

$q_t$ = La cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\frac{mg}{g}$ ).



Para calcular  $q_e$  en todas las ecuaciones se utiliza la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{(C_f - C_i)V}{m} \text{ [Ec. 9]}$$

$C_i$ =Concentración inicial del metal en la disolución ( $\frac{mg}{L}$ ).

$C_f$ =Concentración final del metal en la disolución ( $\frac{mg}{L}$ ).

$V$  =Volumen de la disolución (L).

$m$ =masa del biosorbente (g).

## 2.12 Estudio de Equilibrio.

### Metodología.

#### Materiales y reactivos.

- Balanza analítica.
- 3 Cápsulas.
- 3 Erlenmeyer.
- 3 Frascos esterilizados de plástico.
- pH-metro marca HANNA HI 2221.
- Agitador marca Thermoshake Gerhardt.
- Cáscara de cacao molida de diámetro menor a 0,0331 pulgadas.
- 3 Embudos.
- Papel filtro.
- Soluciones de Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- Soluciones de Na(OH) y HCl al 0,2N.

#### Procedimiento.

1. Pesar 1 gramo de biosorbente en cada cápsula para 3 ensayos, para cada metal y concentración.
2. Colocar una disolución de 100 ml con una concentración de  $10 \frac{mg}{l}$ ,  $30 \frac{mg}{l}$  y  $100 \frac{mg}{l}$  en cada Erlenmeyer respectivamente para cada metal.
3. Regular el valor del pH de cada Erlenmeyer con HIL 0,1N o Na(OH) 0,2N para obtener un pH entre 4-5 y 5-6, para los respectivos ensayos con ayuda del pH-metro.



4. Añadir 1 gramo de cáscara de cacao en cada Erlenmeyer.
5. Se Ubicaron los Erlenmeyer en el agitador a 150 rpm durante 60 minutos y temperatura de 25°C.
6. Filtrar las muestras con los embudos y papel de filtro en los frascos estériles etiquetados con el correspondiente ensayo.
7. Cuantificar las concentraciones de los metales mediante un espectrofotómetro de absorción atómica.

Para obtener las isotermas se utilizó las siguientes ecuaciones:

### 2.12.1 Isoterma de Langmuir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \text{ [Ec. 10]}$$

$q_e$  = Concentración de soluto adsorbido ( $\frac{mg}{g}$ ).

$C_e$  = Concentración de soluto en equilibrio ( $\frac{mg}{L}$ ).

$K_L$  = Constante de Langmuir ( $\frac{L}{mg}$ ).

$q_m$  = Concentración máxima de soluto adsorbido ( $\frac{mg}{g}$ ).

### 2.12.2 Isoterma de Freundlich.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \text{ [Ec. 11]}$$

$q_e$  = Concentración de soluto adsorbido ( $\frac{mg}{g}$ ).

$C_e$  = Concentración de soluto en equilibrio ( $\frac{mg}{L}$ ).

$k_f$  = Capacidad de absorción en la fase de la solución ( $\frac{L}{g}$ ).

$n$  = Medición de la magnitud acumulativa y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular.



## CAPÍTULO III

### 3 DISCUSIONES Y RESULTADOS.

#### 3.1 Propiedades físicas del biosorbente.

En la tabla 7 se muestra los resultados del experimento, se realizaron 4 réplicas para obtener un valor promedio de la densidad real y se calculó con la ecuación 1.

*Tabla 7. Densidad real de la cáscara de cacao.*

N° de replicas	Masa de cáscara (gr)	Peso picnómetro + muestra(gr)	Peso picnómetro + muestra + agua(gr)	Peso picnómetro (gr)	peso picnómetro + agua(gr)	Masa de agua(gr)	Densidad Real (gr/ml)
1	0,5004	21,1251	53,5748	20,6247	53,5096	0,4352	1,14981618
2	0,5007	21,1254	53,5778	20,6247	53,5096	0,4325	1,15768786
3	0,5003	21,125	53,4559	20,6247	53,5096	0,554	0,90306859
4	0,5	21,124	53,624	20,6247	53,5096	0,3856	1,2966805
							1,12681328

La densidad promedio para la cáscara de cacao es de 1,126 g/ml

La tabla 8 muestra los resultados de la densidad aparente.

*Tabla 8. Densidad aparente de la cáscara de cacao*

Peso muestra(gr)	Volumen muestra(ml)	Densidad aparente(gr/ml)
3,6	10	0,36

En la tabla 9 se muestra el valor de la porosidad obtenida mediante la ecuación 2

*Tabla 9. Porosidad de la cáscara de cacao*

Densidad Real (gr/ml)	Densidad aparente (gr/ml)	Porosidad
1,126	0,36	0,6805

### 3.2 Caracterización del biosorbente.

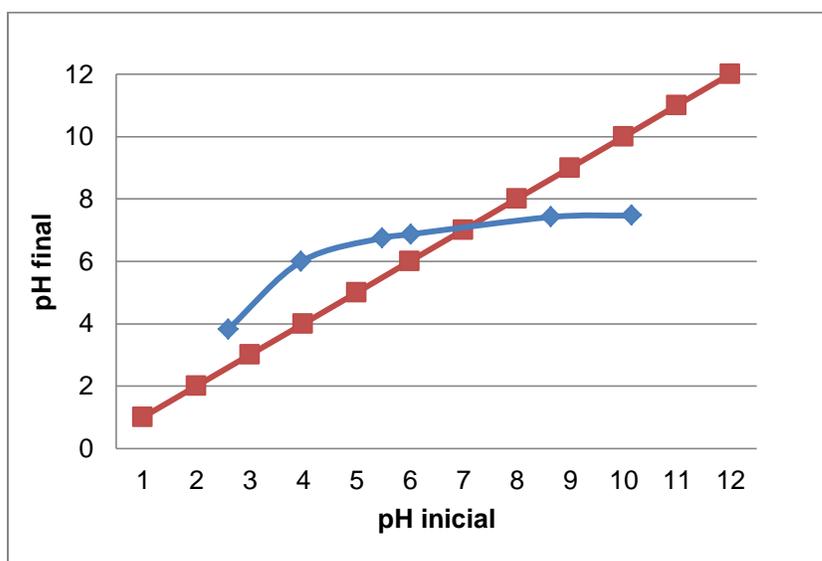
#### 3.2.1 Determinación del pH en el punto de carga cero.

En la tabla 10 se expone los resultados alcanzados para el pH inicial y pH final de las muestras.

*Tabla 10. pH-inicial y final de las muestras.*

N° de muestras	Peso de la cáscara de cacao	pH inicial	pH final
1	0,5022	3(2,6)	3,83
2	0,5129	4(3,96)	5,99
3	0,5034	5(5,48)	6,75
4	0,5552	6(6,02)	6,87
5	0,5039	8(8,64)	7,42
6	0,5014	10(10,15)	7,47

Para encontrar el punto de carga cero se graficó el pH inicial en función del pH final, además se traza una diagonal para hallar el pH donde se corta la curva como se muestra en la figura 16.



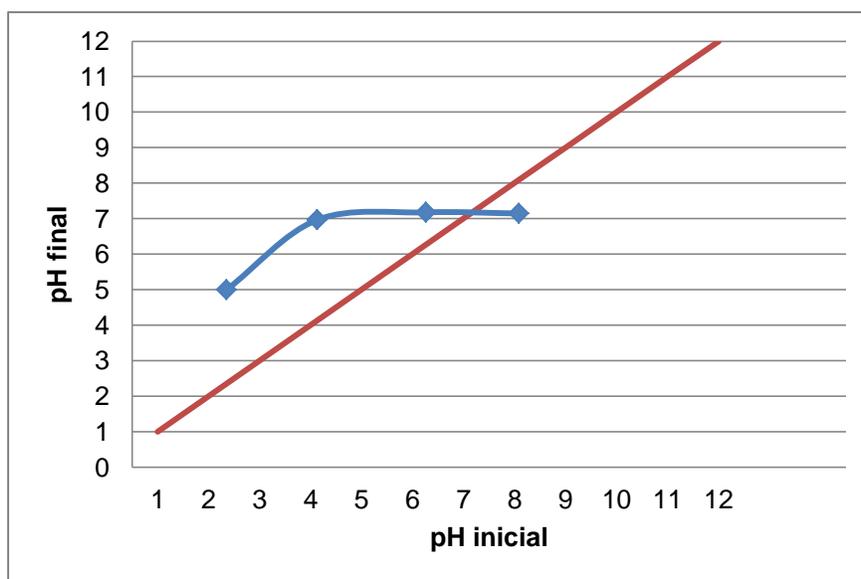
*Figura 16. Determinación del pH en el punto de carga cero.*

El pH en el punto de carga cero es de 6,96 para la cáscara de cacao como se puede distinguir en la figura 16.

## Réplica

*Tabla 11. pH -inicial y final de las muestras, réplica.*

N° de muestras	Peso de la cáscara de cacao	pH inicial	pH final
1	0,5022	2(2,58)	3,05
2	0,5129	4(4,9)	6,05
3	0,5034	6(6,08)	6,45
4	0,5552	8(8,38)	6,57



*Figura 17. Réplica determinación del pH en el punto de carga cero.*

El pH en el punto de carga cero es de 7 para la cáscara de cacao como se puede observar en la figura 17.

El valor de 7 del punto de carga cero nos indica que la superficie de la cáscara de cacao es neutra, es decir contiene la misma concentración de grupos ácidos y grupos básicos.

Según Villa (2015) el punto de carga cero para la cascarilla de arroz y corteza de coco son de 5,40 y 4,61 respectivamente, esto describe una superficie ácida para estos biosorbentes. En la figura 18 y 19 se analizan el punto de carga cero para las biomásas mencionadas en este estudio.

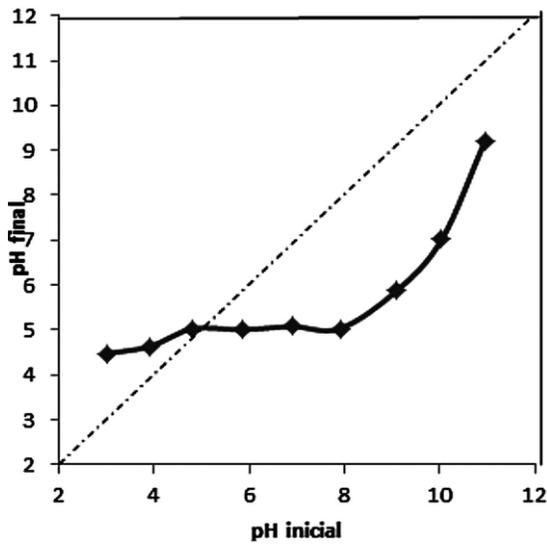


Figura 18. PZC para la cascarilla de arroz

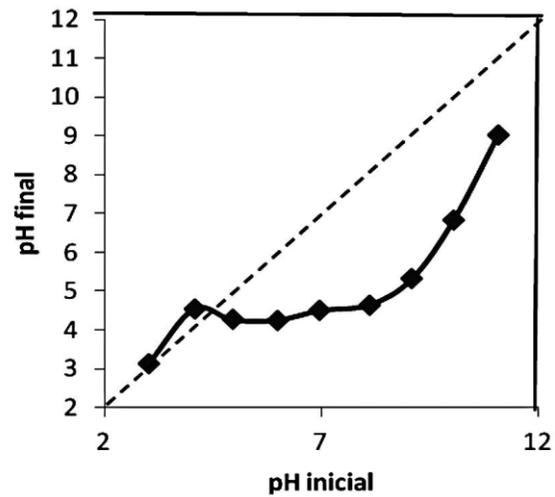


Figura 19. PZC para la corteza de coco.

Fuente: (Villa, 2015).

Además Villa (2015) menciona que el punto de carga cero (PZC) es un punto de equilibrio de cargas, valores superiores a este producen una superficie negativa y mientras que un pH menor generará una superficie positiva. La determinación de este parámetro permite encontrar el valor de pH para una máxima remoción, para especies catiónicas un pH mayor al PZC favorecerá su remoción, ya que se produce una superficie negativa en el biosorbente y las especies catiónicas tienen carga positiva originando una fuerza electrostática entre ellas, estas se atraen y quedan retenidos en la biomasa formando enlaces covalentes con los grupos funcionales del biosorbente.

Si se analiza el PZC de la cáscara de cacao el mecanismo de adsorción no es igual al presentado en la cascarilla de arroz y la corteza de coco. Al aumentar el pH a valores superiores que el PZC que es 7 para la cáscara de cacao, provocará que los iones metálicos se transformen en hidróxidos y precipiten disminuyendo la remoción por parte del biosorbente. Por el contrario a valores inferiores que el PZC la superficie se cargará positivamente, esto generará una fuerza de repulsión entre la superficie e ion metálico por poseer la misma carga electrostática. El mecanismo de adsorción se abordará más adelante con el estudio de la influencia del pH sobre el biosorbente y los grupos funcionales que posee la cáscara de cacao.



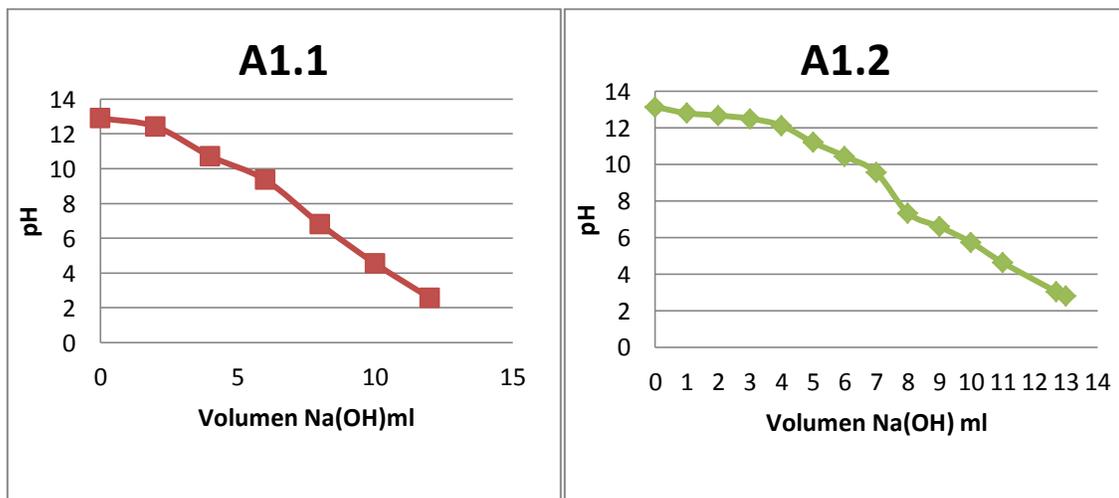
**3.2.2 Método de titulación de Boehm.**

En la tabla 12 se muestra los resultados obtenidos de la titulación de Boehm con el respectivo volumen añadido de solución y el pH con cada volumen incorporado.

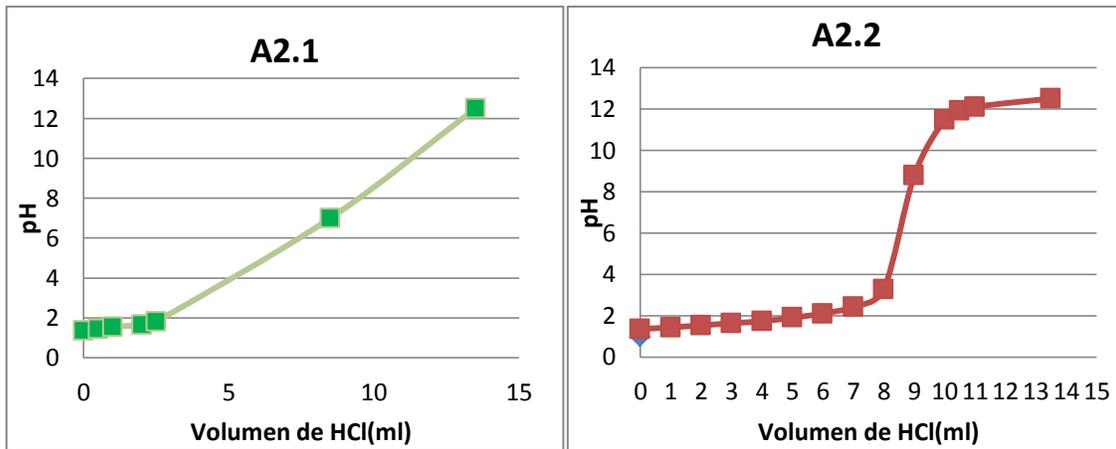
*Tabla 12. Resultados de la titulación para el método de Boehm.*

Muestra A1.1		Muestra A1.2		Muestra A2.1		Muestra A2.2	
Volumen de HCl	pH	Volumen de HCl	pH	Volumen de Na(OH)	pH	Volumen de Na(OH)	pH
0	12,9	0	13,14	0	1,37	0	1,35
2	12,42	1	12,8	0,5	1,43	1	1,43
4	10,71	2	12,67	1	1,55	2	1,53
6	9,35	3	12,5	2	1,65	3	1,63
8	6,8	4	12,12	2,5	1,82	4	1,73
10	4,54	5	11,2	8,5	7	5	1,9
12	2,55	6	10,44	13,5	12,5	6	2,1
		7	9,55			7	2,43
		8	7,34			8	3,28
		9	6,59			9	8,78
		10	5,73			10	11,48
		11	4,63			10,5	11,91
		12,7	3,04			11	12,11
		13,5	2,82			13,5	12,5

Con los datos obtenidos en la tabla 12 se graficó el pH vs volumen añadido para cada muestra y se obtuvo los siguientes gráficos:



*Figura 20. Curvas de titulación para la determinación de los sitios ácidos.*



**Figura 21.** Curvas de titulación para determinación de los sitios básicos.

En las figuras 20 y 21 se muestran las curvas de los cuatro ensayos, en las muestras A1.2 y A2.2 se tuvo un mejor control de la titulación y de la medición del pH, estas gráficas son las que se utilizó para realizar los correspondientes cálculos de las concentraciones.

Para el cálculo del volumen en el punto de equivalencia, en donde los iones hidronios y hidroxilos se igualan, se emplean las curvas A1.2 y A2.2 en las cuales se toma el punto medio de la recta donde se da un cambio de pH brusco y mediante la ecuación 3 se obtuvieron los siguientes resultados:

$$C_{\text{grupos ácidos}} = \frac{0,1N (13,5 - 8)ml}{1,00g} = 0,55 \frac{meg}{g}$$

$$C_{\text{grupos bases}} = \frac{0,1N(13,5 - 7,5)}{m_{\text{sólido}}} = 0,6 \frac{meg}{g}$$

**Tabla 13.** Características superficiales de la cáscara de cacao.

Grupos ácidos totales ( $\frac{meg}{g}$ )	Grupos básicos totales ( $\frac{meg}{g}$ )	Punto de carga cero
0,55	0,6	7

En la tabla 13 se puede analizar que la concentración de grupos ácidos totales es equivalente a la concentración de grupos básicos, esto justifica que el punto de carga cero sea 7, por esta razón la superficie de la cáscara de cacao es neutra.

### 3.2.3 Análisis infrarrojo

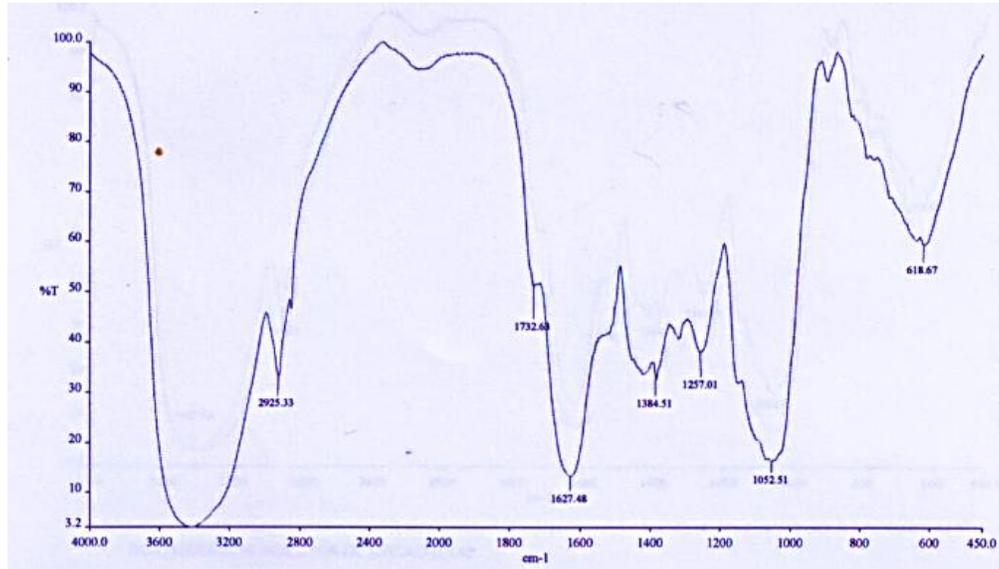


Figura 22. Espectro FTIR de cáscara de cacao.

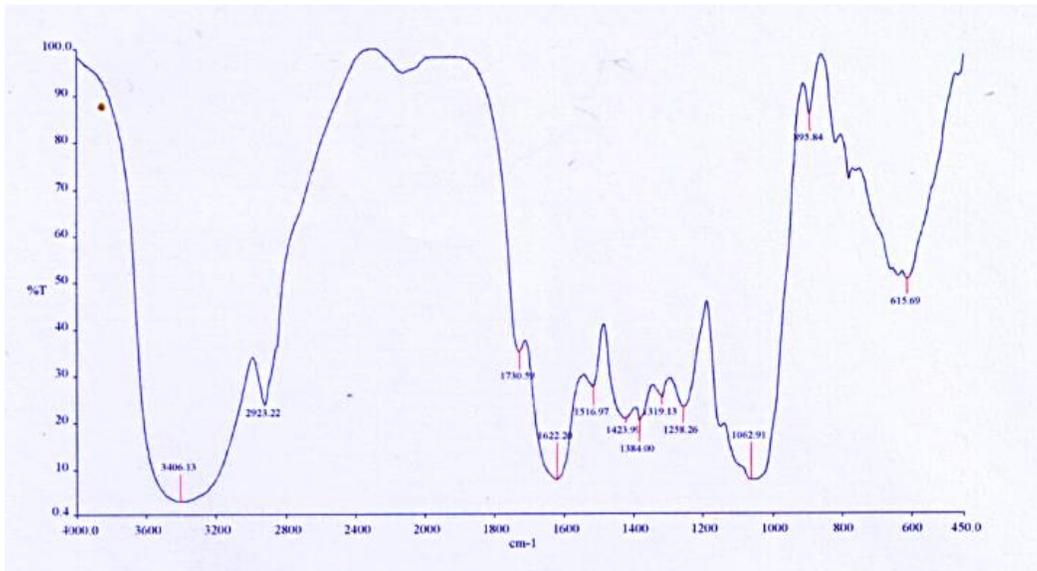
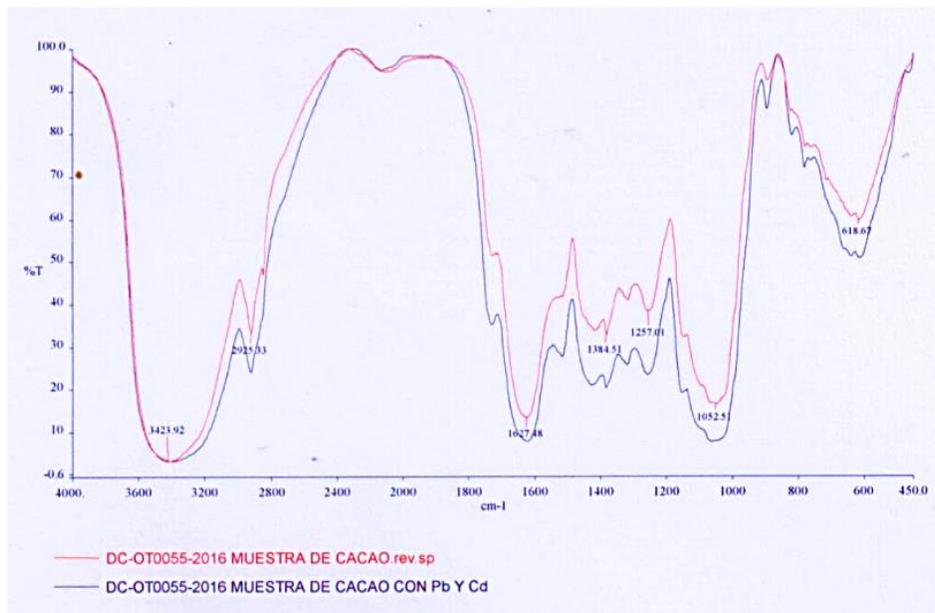


Figura 23. Espectro FTIR de cáscara de cacao con  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  después del proceso de biosorción.

**Tabla 14.** Análisis de grupos funcionales.

Grupo funcional	Número de onda $\text{cm}^{-1}$
-CH <sub>2</sub>	2923
-OH o -NH-	3540-3200 1205-885
Ester alifático	3010-2910 1765-1725 1385-1360 1280-1250 795-780
H <sub>2</sub> O	3840-2590 1820-1485



**Figura 24.** Espectro FTIR de cáscara de cacao con  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  y cáscara de cacao sin metales.

En las figuras 22 y 23 se muestran los espectros obtenidos para la cáscara de cacao antes del proceso de biosorción de los metales y después del mismo. En La tabla 16 se muestra las principales vibraciones obtenidas en los espectros correspondientes a los grupos funcionales. Según Lara (2008) la región de vibración  $3540\text{-}3200\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo funcional O-H o N-H. Las primeras tienden a aparecer en bandas más altas. En cambio el enlace de hidrógeno de N-H tiende a desplazarlos a bandas más bajas. La intensidad del pico  $3423,93\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace O-H. Rojas (2012) indica que la banda característica de los ésteres alifáticos (RCOOR-éster de ácido carboxílico) se



encuentra entre  $1765-1725\text{ cm}^{-1}$ , siendo el pico de intensidad de  $1732,63\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a este grupo, en cambio sí hay dos o más bandas en el rango  $1300-1030\text{ cm}^{-1}$  con picos de intensidad de  $1257,01$  y  $1052,51\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a osciladores acoplados con participación del estiramiento del enlace C-O, que dependen de la naturaleza del ácido y el alcohol que forma el éster, las otras bandas que se encuentran en el grupo éster alifático pueden referirse a otro tipo de formación con ésteres.

Después de la biosorción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ , los espectros FT-IR han cambiado poco, en la figura 24 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.

### 3.3 Influencia del tamaño de partícula.

En la tabla 15 se indican los resultados obtenidos de la influencia del tamaño de partícula.

*Tabla 15. Influencia del tamaño de partícula en la remoción de  $Cd^{+2}$ .*

Especie metálica	pH	Diámetro de partícula	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
$Cd^{+2}$ ( $9,04\frac{mg}{l}$ )	5,68	D>0,031in	0,6826	92,44
	5,68	D<0,031in	0,30	96,68
	5,68	D<0,01653in	0,2263	97,49

En la tabla 15 se muestra que a un diámetro de partícula menor existe una mayor superficie de contacto y permite una mayor remoción de  $Cd^{+2}$ .

Olu-owolabi et al., (2012) trabajó con un diámetro de 0,42mm (0,0165 in) en la biosorción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en cáscara de cacao, el mismo tamaño de partículas fue empleado por Pinzón y Vera (2009) en la biosorción de  $Cr^{+3}$  en cáscara de naranja. En cambio Tenorio (2006) utilizó un tamaño de partícula mayor a los mencionados anteriormente de 1mm (0,0393in) en experimentos de biosorción de  $Cr^{+3}$  con hueso de aceituna. Todos ellos obtuvieron porcentajes de remoción mayores a 90 %.

El tamaño de partícula que se utilizó fue de D<0,031in, debido a que el D<0,01653in presento problemas en la filtración puesto que en la composición de la cáscara de cacao se encuentran grupos éster alifático e incrementa la viscosidad de la solución dificultado la filtración de las muestras.



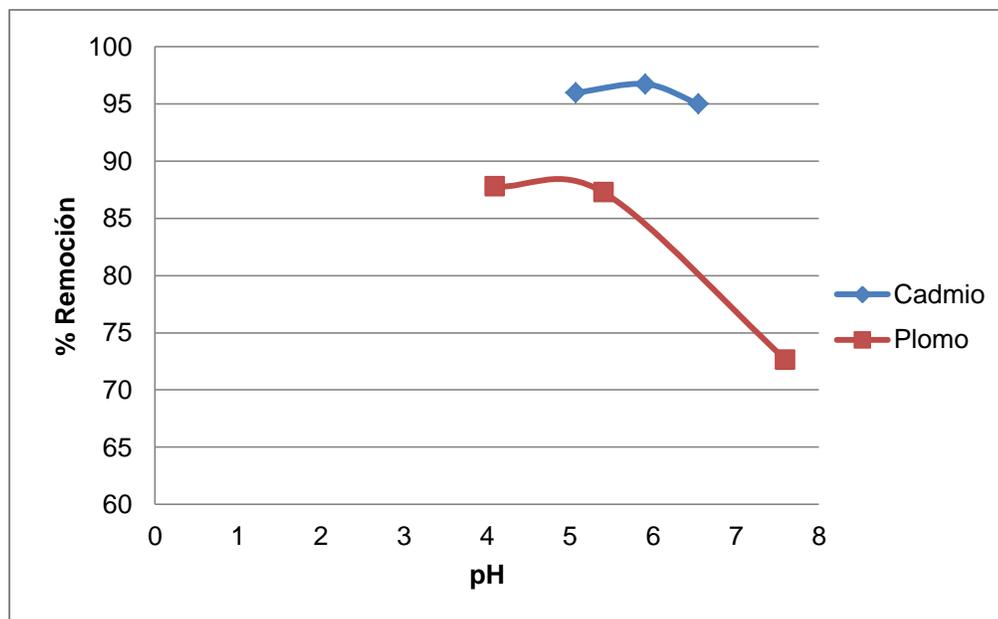
### 3.4 Influencia del pH.

En la tabla 16 se muestra el porcentaje de remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  para los distintos pH, calculados con la ecuación 4.

*Tabla 16. Influencia del pH en el porcentaje de remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .*

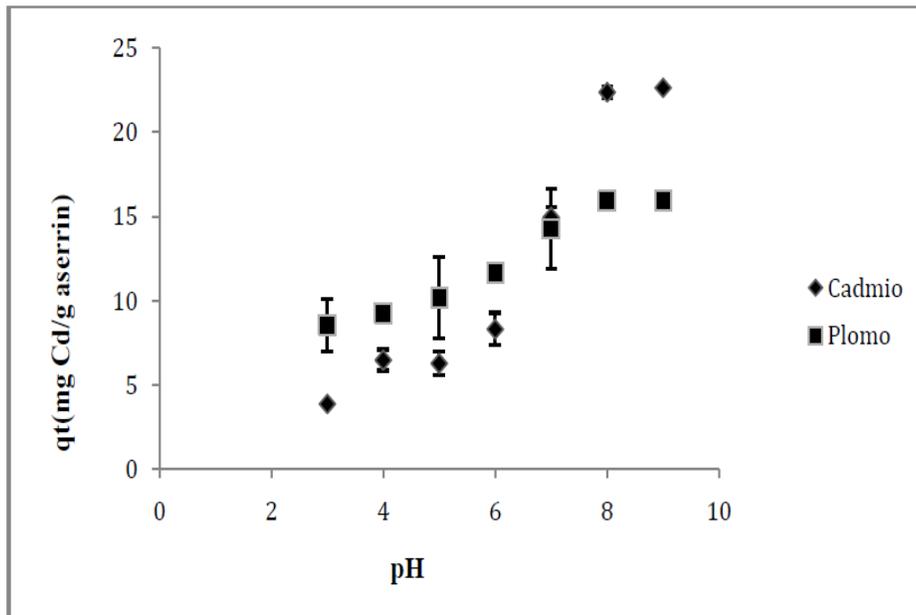
Especie metálica	pH	Cf( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
$Cd^{+2}$	5( 5,07)	0,37	95,98
	6(5,91 )	0,30	96,74
	7( 6,55)	0,46	95,01
$Pb^{+2}$	4( 4,10)	1,12	87,78
	5( 5,41)	1,17	87,25
	7(7,6)	6,61	72,64

En la Figura 25 se representa la evolución del porcentaje de remoción respecto al pH, dando una mayor remoción para  $Cd^{+2}$  en un pH de entre 5 y 6, y para  $Pb^{+2}$  en un pH de entre 4 y 5.



*Figura 25. Influencia del pH en el porcentaje de remoción de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$ .*

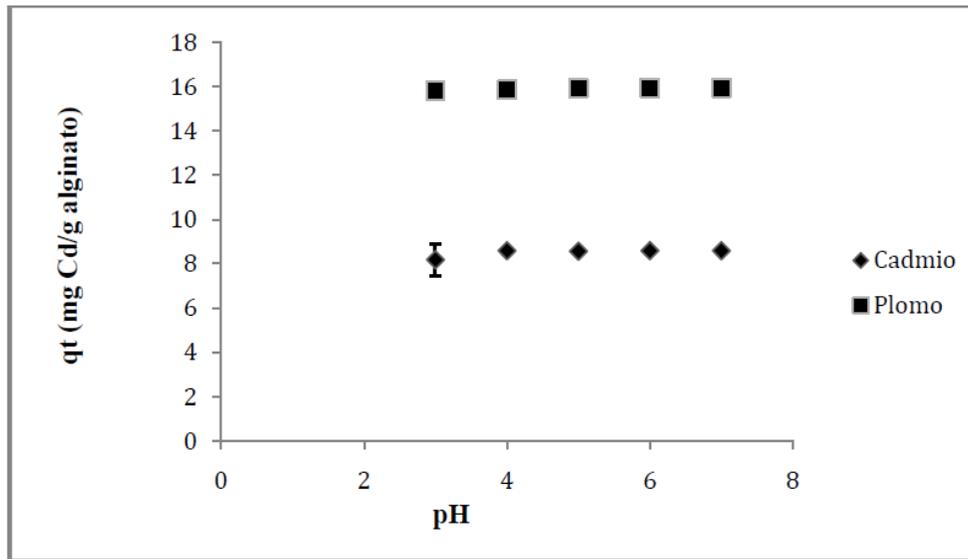
Mediante el software medusa se puede elegir el rango de pH para que los iones de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  no precipiten como hidróxidos. En la figura 25 se puede distinguir que a un pH superior a 5 para  $Pb^{+2}$  y 6 para  $Cd^{+2}$ , el porcentaje de remoción decrece. Vázquez (2010) encontró en estudios de biosorción en aserrín y alginato la máxima remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en un pH de 8 y 7 respectivamente como se muestra en la figura 27 y 28, es el resultado de la precipitación de los iones metálicos quedando retenidos en la superficie del adsorbente presentando altos porcentajes de remoción.



**Figura 26.** Efecto del pH sobre la biosorción de iones de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  sobre aserrín.

**Fuente:** (Vásquez, 2010)

En la figura 26, la remoción incrementa a medida que sube el pH como resultado de la precipitación de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  como hidróxidos y a pH bajos la remoción de iones metálicos es menor al existir una mayor cantidad de iones hidronios que compiten con el  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  por los sitios activo. Esto justifica el haber escogido el rango de pH intermedio para el proceso de biosorción en cáscara de cacao para alcanzar la máxima remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .



*Figura 27. Efecto del pH sobre la adsorción de iones  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  sobre alginato.*

**Fuente:** (Vásquez, 2010)

En la figura 27, no es muy notable el incremento en la eliminación de los iones metálicos al aumentar el pH, pero se sigue observando que a un pH de 7 existe una alta remoción de los mismos.

Según Guibal et al., (1992); Voleski y Holan (1995); Yetis et al., (2000); King et al., (2007) y Lara, (2008), el hecho que en medios muy ácidos disminuye de forma importante el porcentaje de  $Pb^{+2}$  eliminado, podría ser el resultado de la competencia entre los iones hidronios y los iones de  $Pb^{+2}$  por los sitios activos, lo que limita la aproximación de los cationes del metal como consecuencia de las fuerzas de repulsión. A medida que se eleva el pH del medio, por una parte este efecto de competencia se minimiza y, por otra parte la solubilidad del  $Pb^{+2}$  disminuye, favoreciendo la formación de especies hidrolizadas con un mayor tamaño iónico que facilita el contacto entre los grupos funcionales y el metal.

El pH de la solución acuosa es una de las variables más importantes en el control del proceso de biosorción de metales pesados. Según Yetis et al., (2000); Nasruddin (2002); Saeed et al., (2005); Gong et al., (2005) y Tenorio (2006), el pH puede influir tanto en las formas iónicas del metal que se encuentran en disolución como en el estado de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del biosorbente. A bajos valores de pH, los iones hidronios se unen a los grupos funcionales que quedan cargados positivamente e impiden la adsorción de los metales; a medida que se eleva el pH de la disolución, los grupos



funcionales quedan cargados negativamente ocurriendo la biosorción de los iones metálicos.

### 3.5 Mecanismo de adsorción.

Existen principalmente tres mecanismos de adsorción: quimisorción, fisorción e intercambio iónico. Para explicar cuál de estos ocurre en la cáscara de cacao, primero se analizó que la superficie de cacao es neutral por su punto de carga cero que es 7 justificando este valor con el método de Boehm donde se obtuvo que los grupos ácidos y básicos son equivalentes. Al aumentar el pH por encima del valor del punto de carga cero (PCZ) la cáscara de cacao se cargará negativamente, pero al mismo tiempo los iones metálicos comenzarán a formar hidróxidos y la remoción decrecerá, esto se demostró en la influencia del pH donde en un pH de 7 y 7,5 para  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  respectivamente el porcentaje de remoción disminuye, además con el software medusa se analizó los diagramas de especiación para conocer desde qué pH los metales comienzan a formar otros compuestos, para el caso de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  empiezan a formar especies a partir de pH 6 y 7 respectivamente. Sin embargo, si disminuimos el pH a valores inferiores que el PCZ la superficie se cargará positivamente dificultando la atracción entre el ion metálico y la superficie del biosorbente.

El mecanismo de adsorción en la cáscara de cacao se puede explicar mediante los grupos funcionales. Según Rivas (2006) muchos grupos funcionales como hidroxilos, carboxilos, sulfhidrilo, etc., son neutros cuando se protonan y se cargan negativamente cuando se desprotonan liberando iones hidróxido, permitiendo la atracción entre el ion metálico y la superficie del biosorbente. Por lo tanto a soluciones ácidas los grupos funcionales como hidroxilos se desprotonan. En la caracterización de la cáscara de cacao se encontró que los grupos funcionales ésteres alifáticos tienen mayor afinidad con los metales, esto puede suceder por una hidrólisis ácida al disminuir el pH ocasionando la descomposición del éster en ácidos carboxílicos y alcoholes, estos contienen un grupo hidroxilo. Como se menciona anteriormente los grupos hidroxilos se desprotonan y se cargan negativamente liberando iones hidroxilos atrayendo los iones metálicos a la superficie formando enlaces químicos (quimisorción) o puede ocurrir un intercambio iónico entre el metal y grupo hidroxilo.

Se demostró a través de la medición del pH al terminar el proceso de biosorción, obteniendo valores de pH cercanos y mayores a 7 evidenciando el incremento de iones hidroxilos en la solución. En la tabla 17 se muestran los resultados de las mediciones de pH-inicial y pH-final para  $Cd^{+2}$ .



*Tabla 17. pH-inicial y pH-final para  $Cd^{+2}$ .*

Especie metálica	Tiempo de contacto(minutos)	pH-inicial	pH-final
$Cd^{+2}$ ( $9,2 \frac{mg}{l}$ )	5	5,82	6,95
	10	5,82	7,05
	40	5,82	7,29
	60	5,82	7,39
	90	5,82	7,47

### 3.6 Influencia del tiempo de contacto.

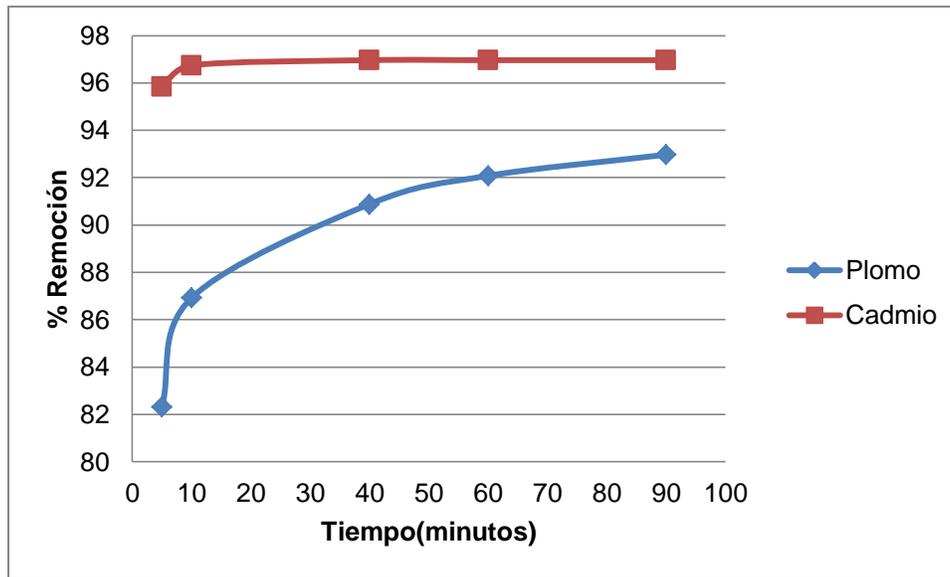
En las Tablas 18 y 19 se muestra el tiempo de contacto, la concentración final, pH y porcentaje de remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .

*Tabla 18. Influencia del tiempo de contacto para  $Pb^{+2}$ .*

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% remoción
$Pb^{+2}$ ( $9,1 \frac{mg}{l}$ )	4,45	5	1,61	82,31
	4,45	10	1,19	86,92
	4,45	40	0,83	90,88
	4,45	60	0,72	92,08
	4,45	90	0,64	92,97

*Tabla 19. Influencia del tiempo de contacto para  $Cd^{+2}$ .*

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% remoción
$Cd^{+2}$ ( $9,2 \frac{mg}{l}$ )	5,82	5	0,38	95,83
	5,82	10	0,31	96,74
	5,82	40	0,2810	96,96
	5,82	60	0,28	96,96
	5,68	90	0,2813	96,96

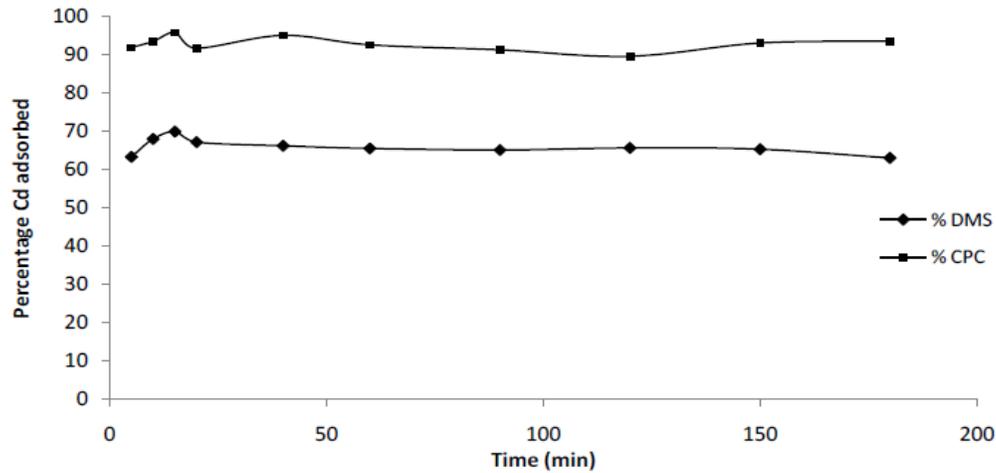


**Figura 28.** Influencia del tiempo de contacto en la remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .

En la Figura 28, al aumentar el tiempo se alcanza una mayor remoción de  $Pb^{+2}$  en la cáscara de cacao, pero aunque con 90 minutos se removió 92,96 %, desde el punto de vista técnico y económico es un gasto innecesario de energía por alcanzar un 6 % más que a los 10 minutos. El tiempo de equilibrio para el  $Pb^{+2}$  es de 60 minutos. En cambio a partir de 10 minutos comienza a ocurrir una mayor remoción de  $Cd^{+2}$  y después de 40 minutos permanece constante, siendo 10 minutos el tiempo de equilibrio.

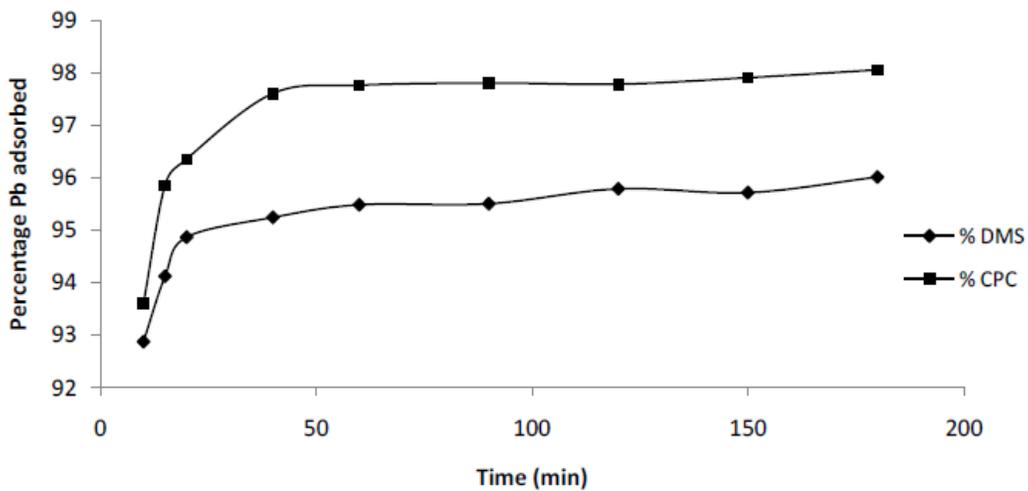
Al comparar las gráficas de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en la figura 28, se puede distinguir que la cáscara de cacao tiene una mayor afinidad por  $Cd^{+2}$  alcanzando la máxima remoción en un menor tiempo que  $Pb^{+2}$ .

Estudios hechos por Olu-Owolabi et al., (2012) de biosorción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en cáscara de cacao, encontraron en el efecto del tiempo de contacto en la biosorción de  $Cd^{+2}$  que 15 minutos era suficiente para eliminar 96 %, después de lo cual el porcentaje de adsorción se reduce gradualmente con unos pocos por cientos durante el período de agitación de 180 minutos, como se muestra en la figura 29 y para  $Pb^{+2}$  se optimizó después de 40 minutos para una remoción del 96 % esto se expone en la figura 30.



**Figura 29.** Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de  $Cd^{+2}$  en CPC (cáscara de cacao).

Fuente: (Olu-Owolabi et al., 2012)



**Figura 30.** Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de  $Pb^{+2}$  en CPC (cáscara de cacao).

Fuente: (Olu-Owolabi et al., 2012).

Si se compara los resultados obtenidos en el presente estudio con los de Olu-Owolabi et al., (2012), se puede concluir que el  $Pb^{+2}$  a mayor tiempo de agitación alcanza una mayor remoción en la cáscara de cacao y para  $Cd^{+2}$  en un menor tiempo se obtiene el máximo valor de eliminación.

En la tabla 20 se analiza diferentes adsorbentes y tiempos de equilibrio para la eliminación de  $Pb^{+2}$ , que pueden ser comparables con el tiempo de equilibrio en cáscara de cacao.



**Tabla 20.** Comparación de la influencia del tiempo de contacto en la remoción de  $Pb^{+2}$  en diferentes biosorbentes.

Biosorbente	Tiempo de equilibrio	Referencias
Óxido de hierro soportado en alúmina activada	4, 8, 12 y 36 horas, correspondientes a concentraciones iniciales de 0,1, 0,2, 0,4 y 0,8 mM, respectivamente.	Huang et al.( 2007 )
La cáscara de arroz, panochas de maíz y serrín	90 minutos	Abdel-Ghani et al. ( 2007 )
<i>Syzygium cumini</i> L.	10 minutos	King et al. (2007 )
polvo de carbón de bambú	45 minutos	Kannan y Veemaraj (2009 )
carbón activado comercial	35 minutos	Kannan y Veemaraj (2009 )
calcita	10 minutos	Yavuz et al. (2007 )

Según Mittal et al., (2010) la disminución de la velocidad de eliminación de  $Pb^{+2}$  con el tiempo puede ser debido a la agregación de  $Pb^{+2}$  alrededor de las partículas de los adsorbentes. Esta acumulación puede obstaculizar la migración de adsorbato, como los sitios activos se llenan, incrementa también la resistencia a la difusión de  $Pb^{+2}$  en las moléculas de los adsorbentes.

### 3.7 Influencia de la temperatura.

En las Tablas 21, 22, 23 y 24 se encuentran los resultados obtenidos del porcentaje de remoción a temperaturas de 25°C y 50°C para  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .

**Tabla 21.** Influencia de la temperatura a 25°C para  $Cd^{+2}$ .

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
$Cd^{+2}$ ( $9,2 \frac{mg}{l}$ )	5,82	5	0,38	95,83
	5,82	10	0,31	96,74
	5,82	40	0,2810	96,96
	5,82	60	0,28	96,96
	5,68	90	0,2813	96,96



*Tabla 22. Influencia de la temperatura a 50°C para Cd<sup>+2</sup>.*

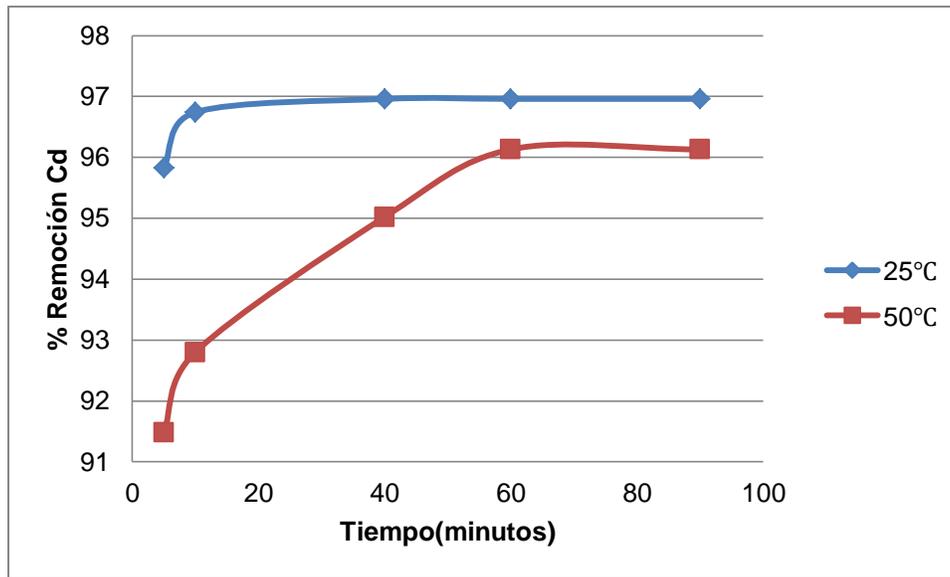
Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
<b>Cd<sup>+2</sup></b> (9,04 $\frac{mg}{l}$ )	5,78	5	0,77	91,48
	5,78	10	0,65	92,80
	5,78	40	0,45	95,02
	5,78	60	0,35	96,13
	5,78	90	0,35	96,13

*Tabla 23. Influencia de la temperatura a 25°C para Pb<sup>+2</sup>.*

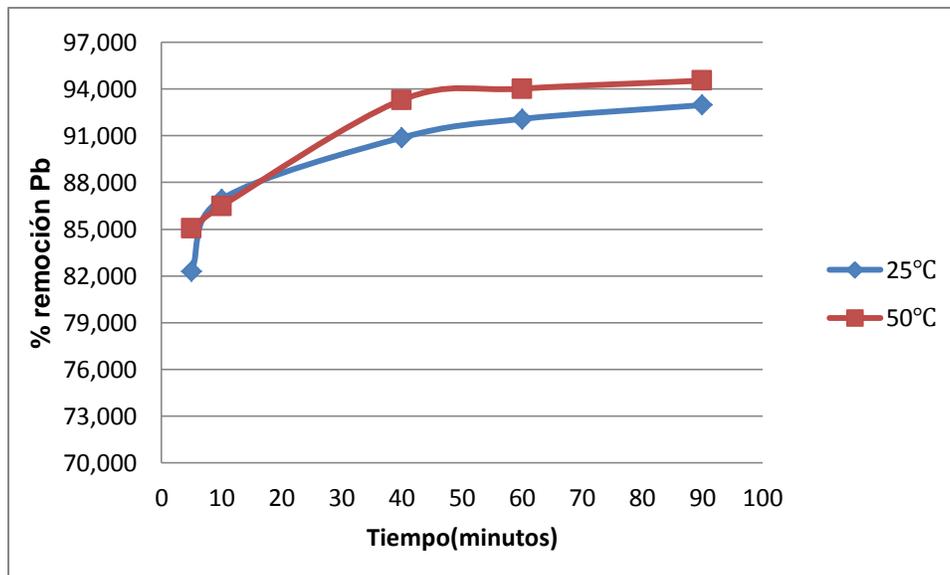
Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
<b>Pb<sup>+2</sup></b> (9,1 $\frac{mg}{l}$ )	4,45	5	1,61	82,31
	4,45	10	1,19	86,92
	4,45	40	0,83	90,88
	4,45	60	0,72	92,08
	4,45	90	0,64	92,97

*Tabla 24. Influencia de la temperatura a 50°C para Pb<sup>+2</sup>.*

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
<b>Pb<sup>+2</sup></b> (9,7 $\frac{mg}{l}$ )	4,56	5	1,45	85,05
	4,56	10	1,31	86,49
	4,56	40	0,65	93,29
	4,56	60	0,58	94,02
	4,56	90	0,53	94,54



*Figura 31. Influencia de la temperatura en la adsorción de  $Cd^{+2}$ .*



*Figura 32. Influencia de la temperatura en la adsorción de  $Pb^{+2}$ .*

En la figura 31 se puede distinguir claramente que a una mayor temperatura la remoción de  $Cd^{+2}$  disminuye, al contrario en la figura 32 se observa que al aumentar la temperatura la eliminación de  $Pb^{+2}$  se incrementa pero no significativamente en comparación con 25°C.



Ahuja et al., (1999), De Rome y Gadd (1987), Ho et al., (2004) y Dal Bosco et al., (2005) determinaron que no existe relación entre la capacidad de biosorción de  $Cd^{+2}$  y la temperatura. Este mismo resultado fue obtenido por Chubar et al., (2004) en la biosorción de  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Ni^{+2}$  mediante corcho. Al contrario, Cruz et al., (2004) y Aksu (2001) demostraron que la capacidad de biosorción de  $Cd^{+2}$ , disminuye con la temperatura. Asimismo, Khormaei et al., (2007) encontraron resultados similares para la biosorción de cobre con residuo de naranja. Herrera. (2015) halló que a una mayor temperatura se incrementa la eliminación de  $Cr^{+6}$  en cáscara de plátano alcanzando un 99% de remoción, de igual modo Alanís y Agjaetp. (2011) en la biosorción de  $Pb^{+2}$  en levadura residual de cerveza. Lara. (2008) encontró que la temperatura afecta de diferente forma la capacidad de adsorción de  $Pb^{+2}$  para tres biosorbentes: hueso de aceituna un incremento de temperatura de 25 °C a 60 °C eleva la capacidad de adsorción y para alpeorujo y ramón disminuye la captación del ion. Por ultimo Hidalgo. (2010), observó que al aumentar la temperatura se genera una disminución en la remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en aserrín pero en el alginato hubo un incremento en la adsorción de estos iones. Özer. (2003) indicó que un aumento hasta 40 °C provoca sólo una pequeña mejora en la retención, mientras que a una temperatura de 60 °C o superior se produce un cambio en la textura del sorbente y una pérdida en la capacidad de sorción debido al deterioro del material .

La temperatura no afecta significativamente el proceso de biosorción como el pH como se verifico en las diferentes investigaciones mencionadas, además si aumenta la temperatura existe un incremento en la remoción  $Pb^{+2}$  en la cáscara de cacao pero no es relevante. Por esta razón, la temperatura óptima para llevar a cabo el proceso es de 25 °C y se realizará el estudio cinético y de equilibrio a esta temperatura.

### 3.8 Influencia de la concentración en la biosorción.

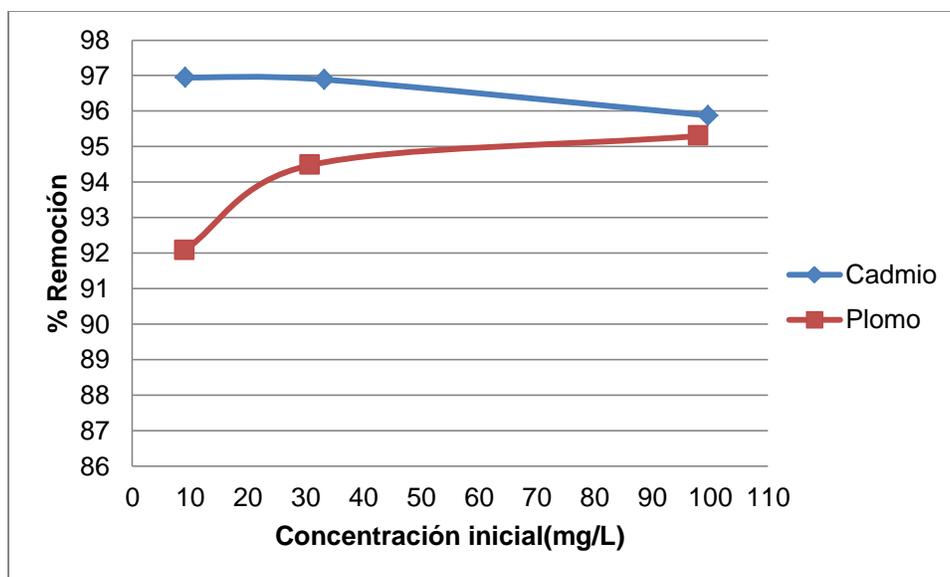
Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 25 y 26 donde se exponen la concentración inicial, concentración final y el porcentaje de remoción.

*Tabla 25. Influencia de la concentración inicial en la remoción de  $Cd^{+2}$ .*

Especie metálica	Concentración inicial ( $\frac{mg}{l}$ )	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% remoción
$Cd^{+2}$	9,2	0,28	96,95
	33,2	1,03	96,89
	99,7	9,34	95,88

**Tabla 26.** Influencia de la concentración inicial en la remoción de  $Pb^{+2}$ .

Especie metálica	Concentración inicial ( $\frac{mg}{l}$ )	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% remoción
$Pb^{+2}$	9,1	0,72	92,087
	30,8	1,7	94,48
	98	4,6	95,30



**Figura 33.** Influencia de la concentración inicial en la remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ .

En la figura 33, al aumentar la concentración el porcentaje de remoción de  $Pb^{+2}$  aumenta hasta un 95 %, sin embargo la eliminación de  $Cd^{+2}$  decae paulatinamente con el aumento de la concentración.

Además se analizó la influencia de la concentración en el tiempo de contacto para lo cual se estudió a 10 y 30 ppm para cada especie metálica de estudio, como se muestra en las tablas 27, 28, 29 y 30.

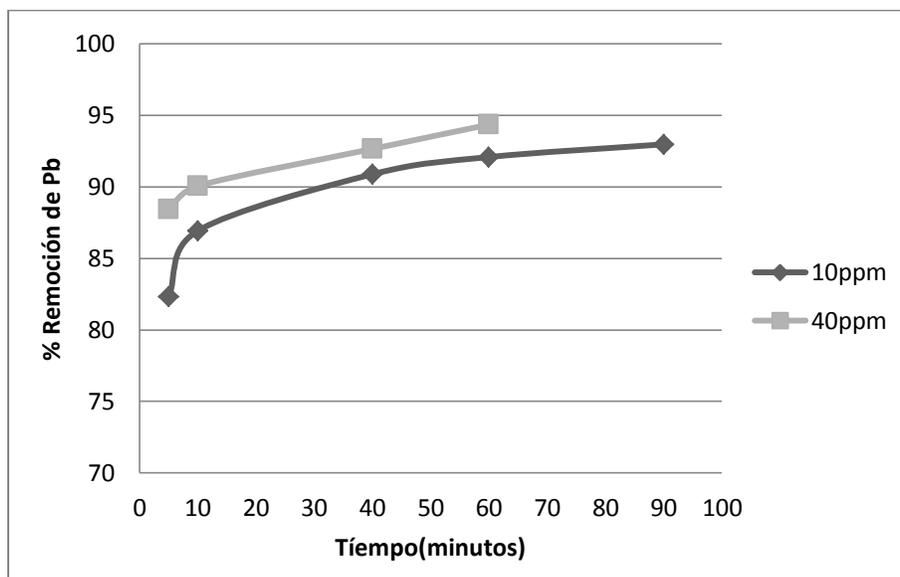


**Tabla 27.** Influencia de la concentración de 10 ppm en la adsorción de  $Pb^{+2}$ .

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% remoción
$Pb^{+2}$ ( $9,1 \frac{mg}{l}$ )	4,45	5	1,61	82,31
	4,45	10	1,19	86,92
	4,45	40	0,83	90,88
	4,45	60	0,72	92,08
	4,45	90	0,64	92,97

**Tabla 28.** Influencia de la concentración de 30 ppm en la adsorción de  $Pb^{+2}$ .

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% remoción
$Pb^{+2}$ ( $30,08 \frac{mg}{l}$ )	4,45	5	3,48	88,43
	4,45	10	2,99	90,06
	4,45	40	2,21	92,65
	4,45	60	1,7	94,35



**Figura 34.** Influencia de la concentración en la adsorción de  $Pb^{+2}$ .

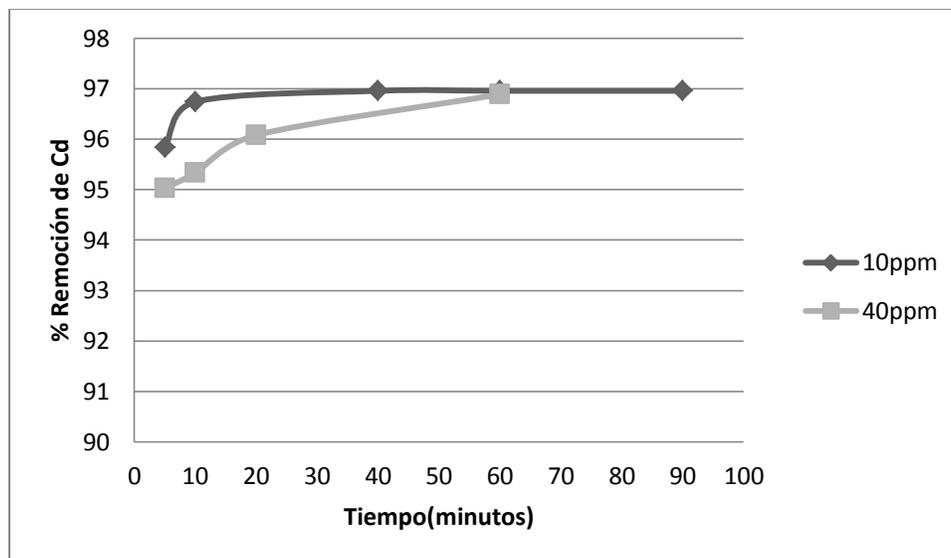


**Tabla 29.** Influencia de la concentración de 10 ppm en la adsorción de  $Cd^{+2}$ .

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
$Cd^{+2}$ ( $9,2 \frac{mg}{l}$ )	5,82	5	0,38	95,83
	5,82	10	0,31	96,74
	5,82	40	0,2810	96,96
	5,82	60	0,28	96,96
	5,68	90	0,2813	96,96

**Tabla 30.** Influencia de la concentración de 30 ppm en la adsorción de  $Cd^{+2}$ .

Especie metálica	pH	Tiempo de contacto(minutos)	Concentración final ( $\frac{mg}{l}$ )	% Remoción
$Cd^{+2}$ ( $33,2 \frac{mg}{l}$ )	5,82	5	1,65	95,03
	5,82	10	1,55	95,33
	5,82	20	1,30	96,08
	5,82	60	1,03	96,89

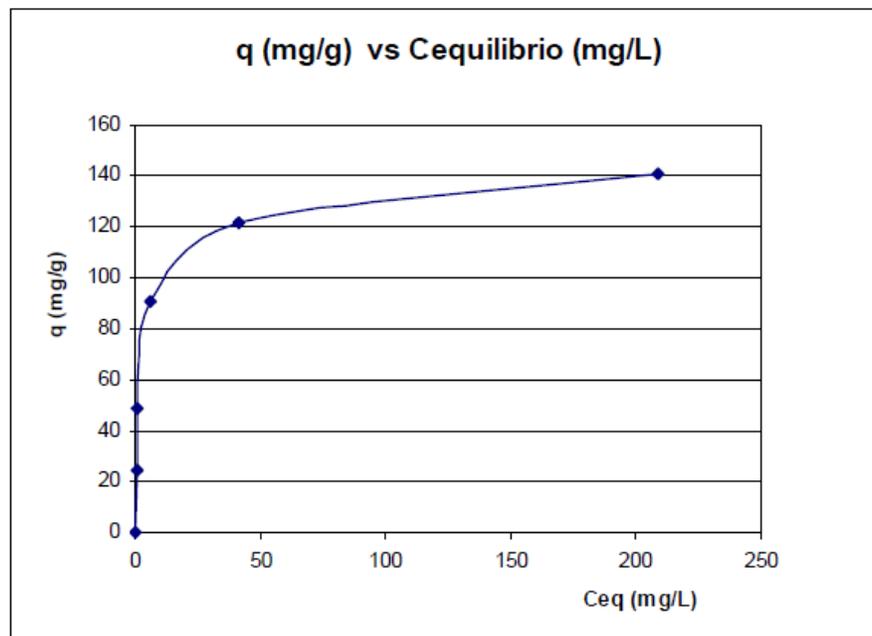


**Figura 35.** Influencia de la concentración en la adsorción de  $Cd^{+2}$ .

La figura 34 muestra que a 40 ppm la remoción de  $Pb^{+2}$  aumenta y el tiempo para alcanzar la máxima eliminación no cambia. Si se observa la figura 35, a 40 ppm de  $Cd^{+2}$  se necesita 60 minutos para llegar a la máxima remoción de 97%, 50 minutos más que a 10ppm.

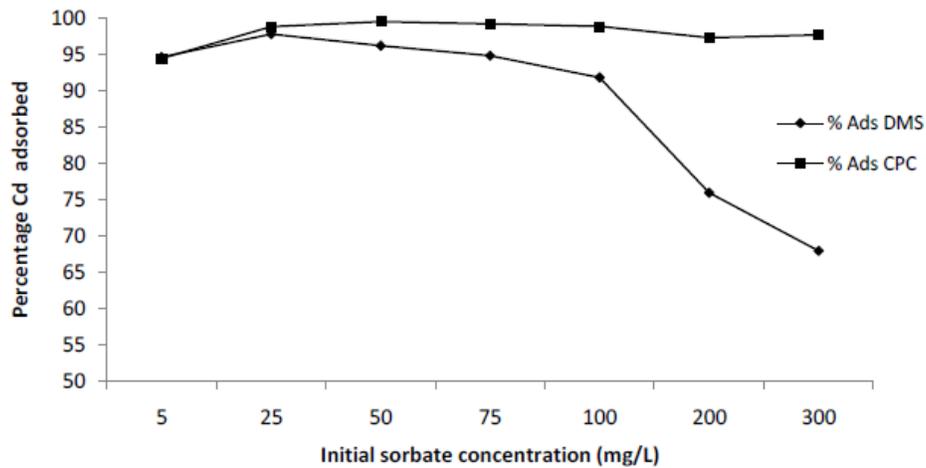
El tiempo de equilibrio de adsorción de  $Pb^{+2}$  para la cáscara de naranja es de 210 minutos (Muñoz y Tapia, 2007) y para la cáscara de cacao 60 minutos, por lo tanto al haber una mayor concentración de iones de plomo y al tener un mayor tiempo, los cationes pueden alcanzar los sitios activos, en el caso del  $Cd^{+2}$  al ocurrir la adsorción en cáscara de cacao en pocos minutos por tener una mayor afinidad por este adsorbente, la presencia de más iones generará una competencia entre ellos por alcanzar los sitios activos dificultando la adsorción y requiriendo un mayor tiempo para alcanzar la máxima remoción.

Según Muñoz y Tapia (2007) y Olu-Owolabi et al., (2012) en el proceso de adsorción de  $Pb^{+2}$  en cáscara de naranja y cáscara de cacao, encontraron que a una mayor concentración la eliminación del metal incrementa. Además Olu-Owolabi et al., (2012) observó que la remoción de  $Cd^{+2}$  disminuye con el aumento de la concentración. En las figuras 36, 37 y 38 se analiza lo mencionado.



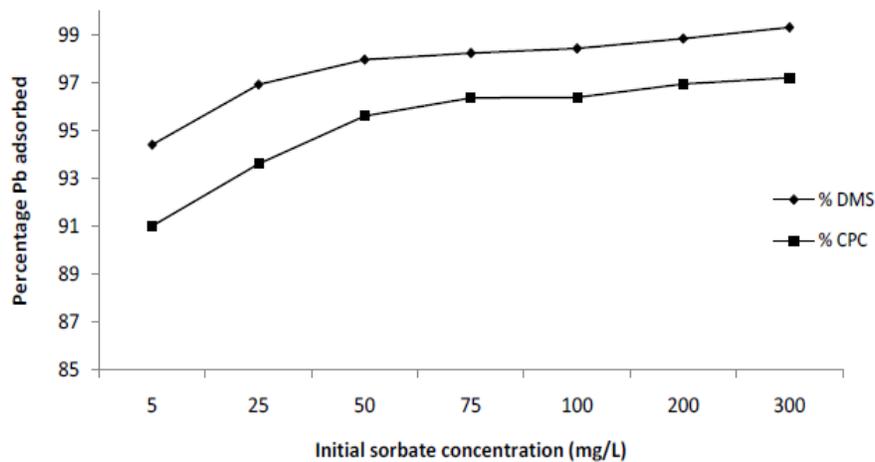
*Figura 36. Influencia de la concentración inicial en la remoción de  $Pb^{+2}$  en cáscara de naranja.*

**Fuente:** (Muñoz y Tapia, 2007)



**Figura 37.** Influencia de la concentración inicial en la remoción de  $Cd^{+2}$  en CPC (cáscara de cacao)

Fuente: (Olu-Owolabi et al., 2012).



**Figura 38.** Influencia de la concentración inicial en la adsorción de  $Pb^{+2}$  en CPC (cáscara de cacao).

Fuente: (Olu-Owolabi et al., 2012).

Las figuras 36 y 38 indican que la concentración influye en la remoción de  $Pb^{+2}$  permitiendo alcanzar mayores porcentajes de adsorción, al contrario para el  $Cd^{+2}$  a altas concentración disminuye su eliminación (figura 37). Según King et al., (2007), este aumento se puede atribuir a las fuerzas impulsoras es decir, el gradiente de concentración.



### 3.9 Influencia de la presencia de otros metales pesados.

*Tabla 31. Competencia entre  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  por los sitios activos en la cáscara de cacao.*

Solución de plomo y cadmio	$Pb^{+2}$ $4,6 \frac{mg}{l}$	$Cd^{+2}$ $5,01 \frac{mg}{l}$
Concentración final	$1,77 \frac{mg}{l}$	$0,42 \frac{mg}{l}$
Porcentaje de remoción	61,52%	91,61%

En la tabla 31 se puede distinguir que la cáscara de cacao tiene una mayor afinidad por el  $Cd^{+2}$  que por  $Pb^{+2}$  presentando una mayor remoción, esto también se pudo comprobar en la influencia del tiempo de contacto donde se removía más rápido el  $Cd^{+2}$ .

No se entiende con claridad porque algunos metales tienen mayor afinidad por los materiales biosorbentes que otros, puede deberse a la química de los iones, radio iónico y carga eléctrica que pueden influir en la afinidad.

Rodríguez et al., (2010) investigaron la adsorción de  $Ni^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en carbón activado obtenido del mesocarpio de coco, donde el  $Ni^{+2}$  tuvo una mayor remoción. Esto debido al tamaño de los iones,  $Ni^{+2}$  0,78 Å (Ångström) y  $Cd^{+2}$  0,97 Å, el ion más pequeño tiene más accesibilidad a la superficie y en particular a los poros más pequeños del carbón activado, como resultado la remoción más alta es para ion Níquel.

El radio iónico de  $Pb^{+2}$  es de 1,20 Å siendo más grande que el de  $Cd^{+2}$  0,97 Å, impidiendo el ingreso a poros reducidos, disminuyendo el porcentaje de remoción en la cáscara de cacao.

### 3.10 Estudio cinético.

Según Ho y McKay (1999), la cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso. Para poder realizar los cálculos y graficas se utilizaron las ecuaciones 5, 6, 7, 8, 9 citadas en las páginas 47 y 48.

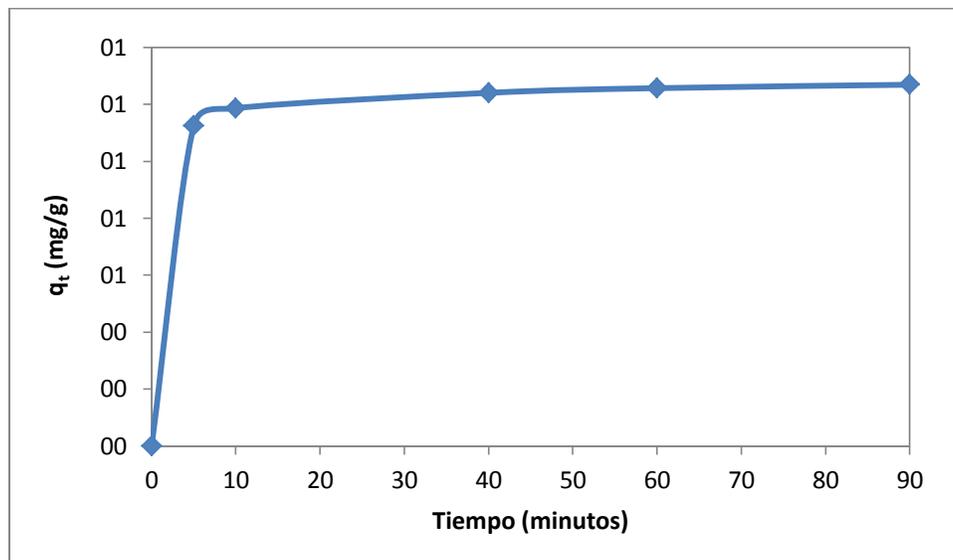


### 3.10.1 Estudio Cinético para Plomo.

En la tabla 32 se muestran los resultados obtenidos y los parámetros necesarios para el ajuste de los modelos.

*Tabla 32. Resultados experimentales para  $Pb^{+2}$  a 10ppm.*

Muestra	pH	Cinicial(mg/L)	Cfinal(mg/L)	Volumen(litros)	Peso cáscara cacao(gramos)	Tiempo (minutos)	qe (mg/g)	% Remoción
P0	2,66	9,1	9,1	0,15	1,0000	0	0,00	
P1	4,45	9,1	1,61	0,15	1,0000	5	1,12	82,31
P2	4,45	9,1	1,19	0,15	1,0000	10	1,19	86,92
P3	4,45	9,1	0,83	0,15	1,0000	40	1,24	90,88
P4	4,45	9,1	0,72	0,15	1,0000	60	1,26	92,09
P5	4,45	9,1	0,64	0,15	1,0000	90	1,27	92,97



*Figura 39. Cantidad adsorbida (mg/g) de  $Pb^{+2}$  vs tiempo (minutos)*

#### 3.10.1.1 Modelo de Primer Orden Reversible.

*Tabla 33. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.*

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao(gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	qe - qt	log (qe - qt)	qe	Cao/Ca	log (Cao/Ca)	qt calculado
P0	0,15	1,0000	9,1	0	0	1,269	0,103461622	1,269	1	0	0
P1	0,15	1,0000	1,61	5	1,1235	0,1455	-0,83713701		5,65217391	0,75221552	0,11706623
P2	0,15	1,0000	1,19	10	1,1865	0,0825	-1,08354605		7,64705882	0,88349443	0,22333301
P3	0,15	1,0000	0,83	40	1,2405	0,0285	-1,54515514		10,9638554	1,0399633	0,68395573
P4	0,15	1,0000	0,72	60	1,257	0,012	-1,92081875		12,6388889	1,1017089	0,87176063
P5	0,15	1,0000	0,64	90	1,269	0			14,21875	1,15286142	1,04674701

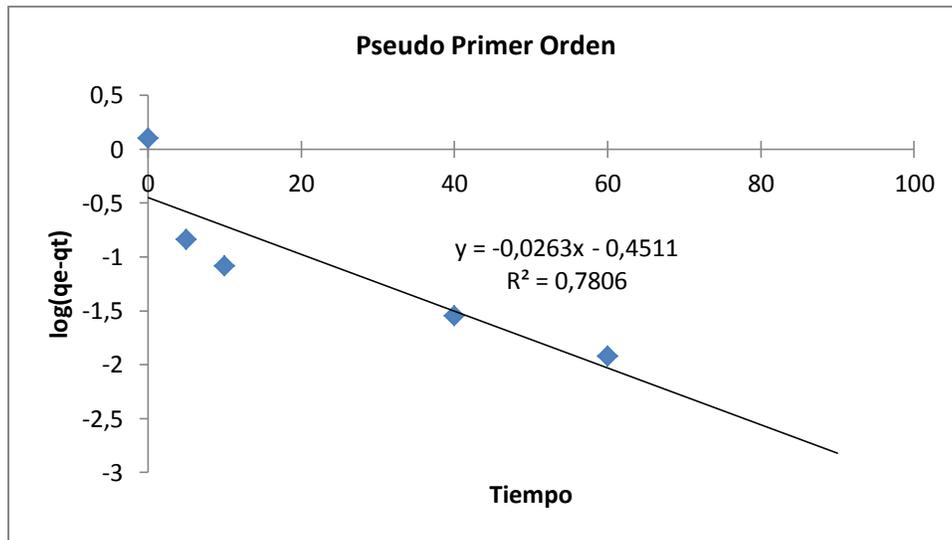


Figura 40. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

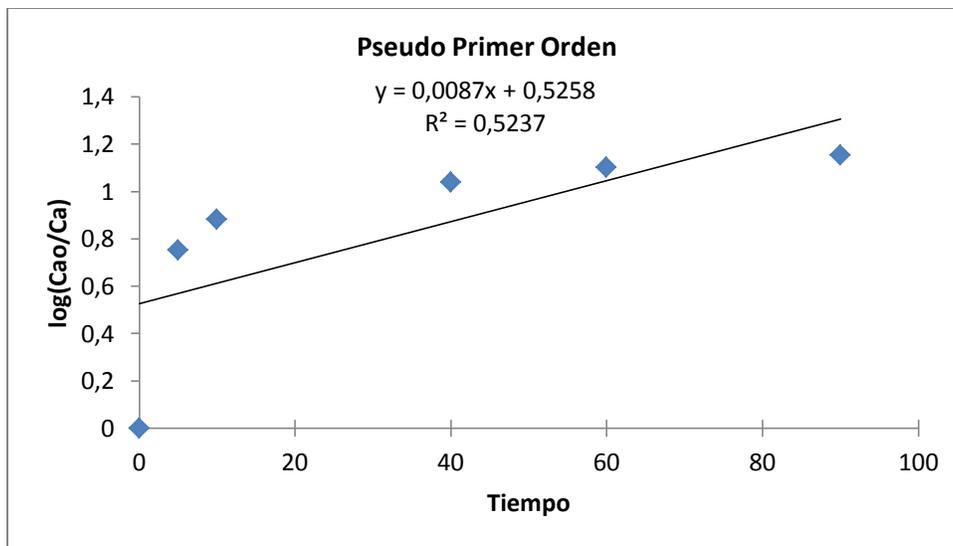


Figura 41. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

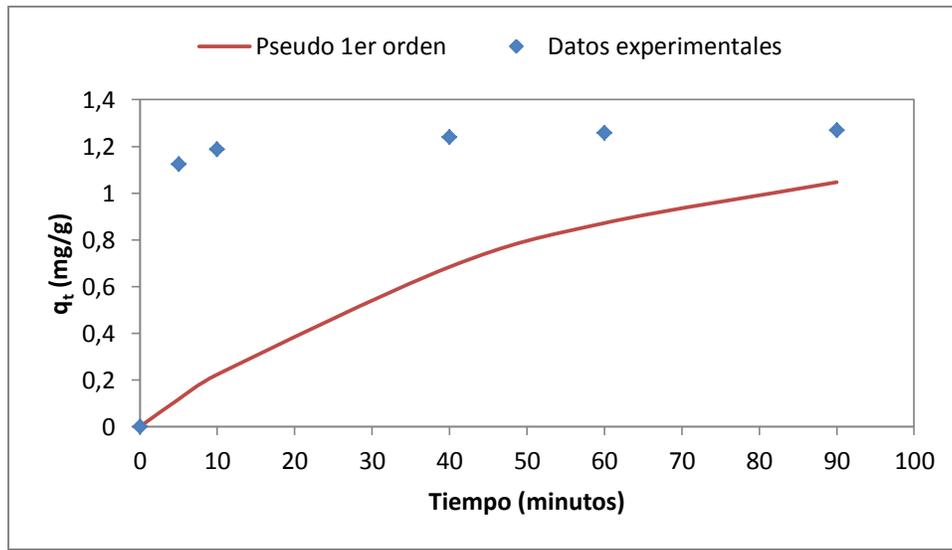


Figura 42. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Primer Orden Reversible para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

### 3.10.1.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden.

Tabla 34. Ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao (gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	t/qt	1/qe	qe	1/h	h	k2	qt calculado
P0	0,15	1,0000	9,1	0	0	0	0,7861	1,27210279	0,4374	2,28623685	1,4127874	0
P1	0,15	1,0000	1,61	5	1,1235	4,45037828						1,14471485
P2	0,15	1,0000	1,19	10	1,1865	8,42815002						1,20505158
P3	0,15	1,0000	0,83	40	1,2405	32,2450625						1,25465005
P4	0,15	1,0000	0,72	60	1,257	47,7326969						1,26041417
P5	0,15	1,0000	0,64	90	1,269	70,9219858						1,26428644

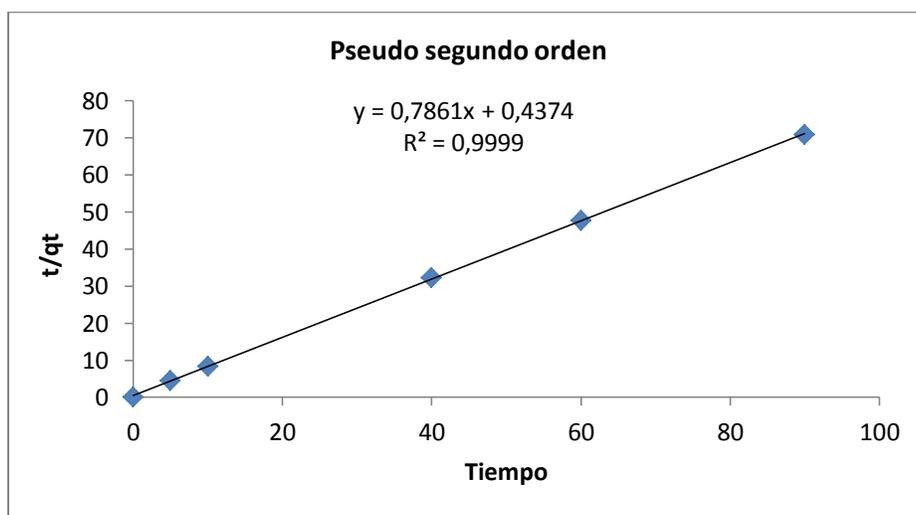


Figura 43. Ajuste al modelo de Pseudo segundo Orden para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

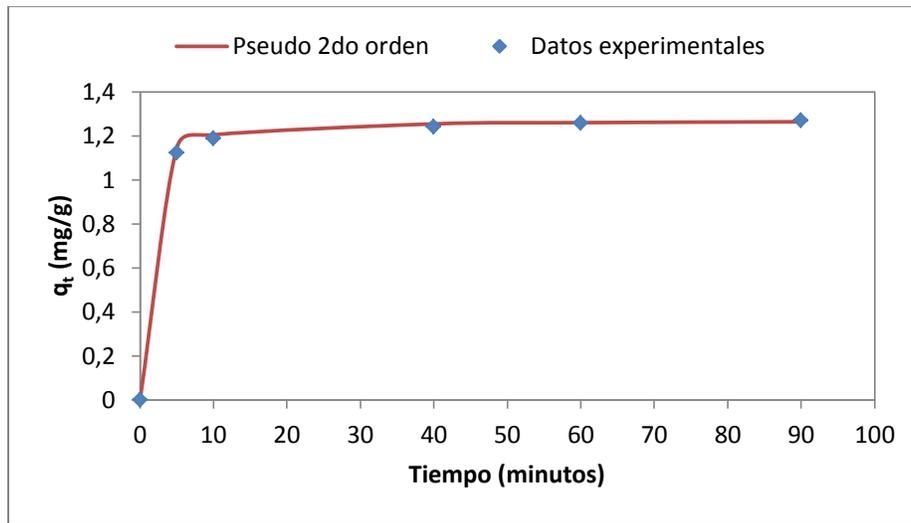


Figura 44. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Pseudo Segundo Orden para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

3.10.1.3 Modelo de Elovich.

Tabla 35. Ajuste al modelo de Elovich para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (litros)	Peso cáscara de cacao(gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	ln (t)	1/β	β	(1/β)*ln(αβ)	α	qt calculado
P0	0,15	1,0000	9,1	0	0		0,0481	20,7900208	1,0595	179641251	0
P1	0,15	1,0000	1,61	5	1,1235	1,60943791					1,13758344
P2	0,15	1,0000	1,19	10	1,1865	2,30258509					1,17092382
P3	0,15	1,0000	0,83	40	1,2405	3,68887945					1,23760458
P4	0,15	1,0000	0,72	60	1,257	4,09434456					1,25710745
P5	0,15	1,0000	0,64	90	1,269	4,49980967					1,27661032

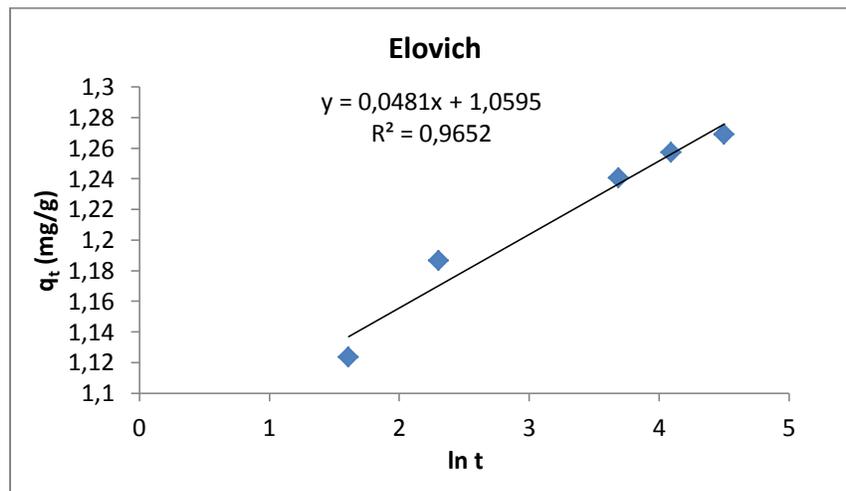


Figura 45. Ajuste al modelo de Elovich para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

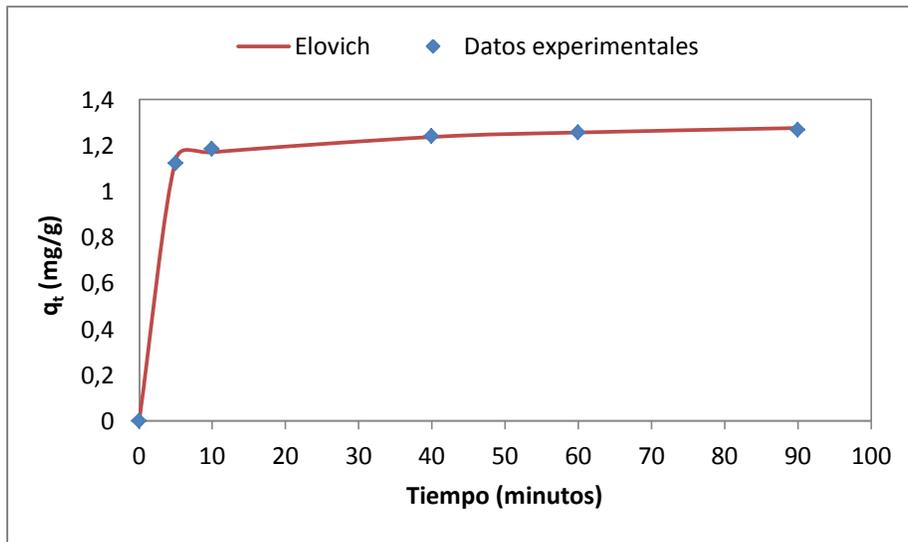


Figura 46. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Elovich para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

3.10.1.4 Modelo de Weber y Morris.

Tabla 36. Ajuste al modelo de Weber y Morris para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (litros)	Peso cáscara de cacao(gramos)	Co (mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	$t^{1/2}$	qt calculado
BP	0,15	1,0000	9,1	0	0	0	0
P1	0,15	1,0000	1,61	5	1,1235	2,23606798	0,04159086
P2	0,15	1,0000	1,19	10	1,1865	3,16227766	0,05881836
P3	0,15	1,0000	0,83	40	1,2405	6,32455532	0,11763673
P4	0,15	1,0000	0,72	60	1,257	7,74596669	0,14407498
P5	0,15	1,0000	0,64	90	1,269	9,48683298	0,17645509

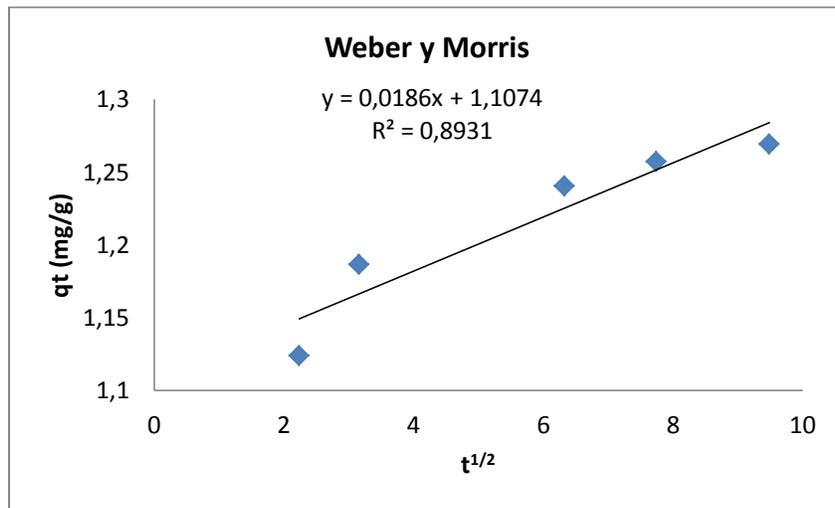


Figura 47. Ajuste al modelo de Weber y Morris para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

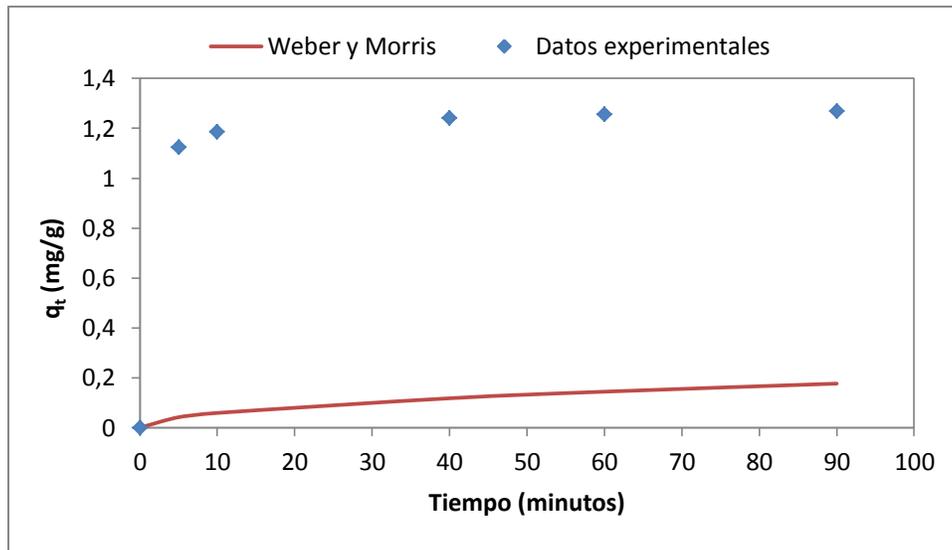


Figura 48. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Weber y Morris para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

Tabla 37. Resumen de todos los modelos cinéticos para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao (gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	Pseudo 1er orden	Pseudo 2do orden	Elovich	Weber y Morris
BP	0,15		9,1	0	0	0	0	0	0
P1	0,15	1,0000	1,61	5	1,1235	0,11706623	1,144714852	1,137583441	0,041590864
P2	0,15	1,0000	1,19	10	1,1865	0,22333301	1,205051576	1,17092382	0,058818364
P3	0,15	1,0000	0,83	40	1,2405	0,683955733	1,254650047	1,237604579	0,117636729
P4	0,15	1,0000	0,72	60	1,257	0,871760634	1,260414172	1,257107451	0,14407498
P5	0,15	1,0000	0,64	90	1,269	1,046747011	1,264286437	1,276610322	0,176455093

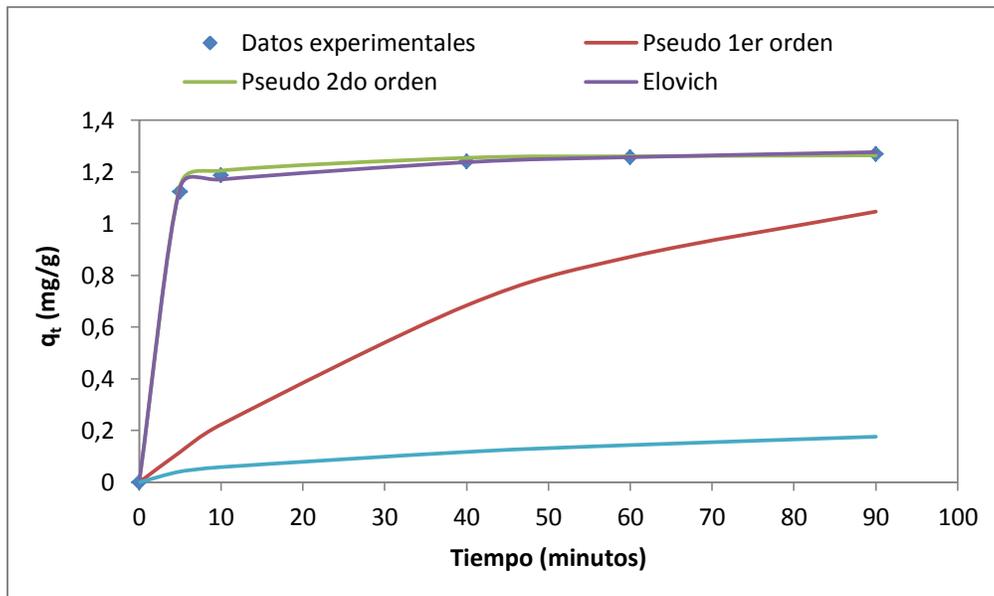


Figura 49. Ajuste de los resultados experimentales a los 4 modelos cinéticos para  $Pb^{+2}$  a 10 ppm.



### 3.10.2 Estudio cinético para Cadmio.

Tabla 38. Resultados experimentales para  $Cd^{+2}$  a 10ppm.

Muestra	pH	Cinicial(mg/L)	Cfinal(mg/L)	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao(gramos)	Tiempo (minutos)	qe (mg/g)	% Remoción
C0	2,92	9,205	9,205	0,1	1	0	0,00	0
C1	5,82	9,205	0,3843	0,1	1,0000	5	0,88	95,83
C2	5,82	9,205	0,3	0,1	1,0000	10	0,89	96,74
C3	5,82	9,205	0,28	0,1	1,0000	40	0,89	96,96
C4	5,82	9,205	0,28	0,1	1,0000	60	0,89	96,96
C5	5,82	9,205	0,28	0,1	1,0000	90	0,89	96,96

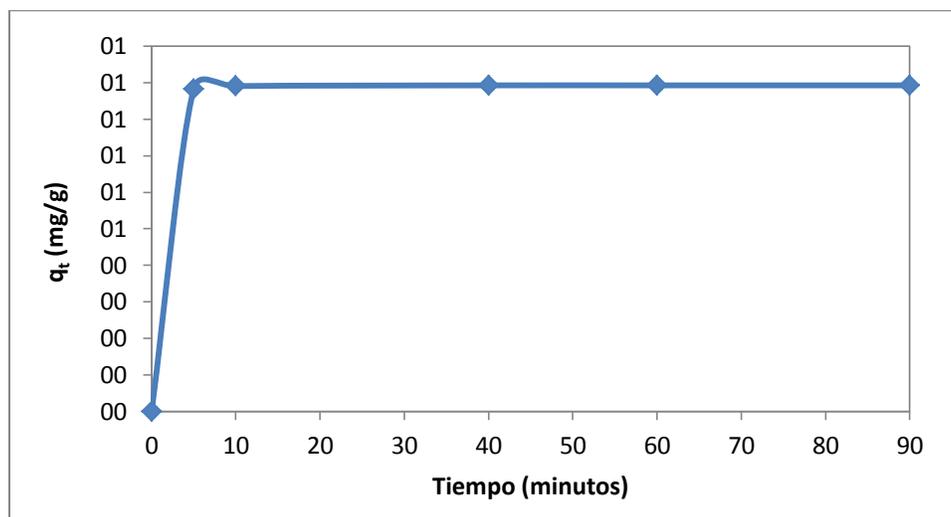


Figura 50. Cantidad adsorbida (mg/g) de  $Cd^{+2}$  vs tiempo (minutos).

#### 3.10.2.1 Modelo de Primer Orden Reversible.

Tabla 39. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao (gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	qe - qt	log (qe - qt)	qe	Cao/Ca	log (Cao/Ca)	qt calculado
BC	0,1		9,205	0	0	0,89237	-0,04945504	0,89237	1	0	0
C1	0,08	1,0000	0,3843	5	0,705656	0,186714	-0,72882312		23,9526412	1,37935341	0,01768116
C2	0,08	1,0000	0,3	10	0,7124	0,17997	-0,74479988		30,6833333	1,48690254	0,035012
C3	0,08	1,0000	0,28	40	0,714	0,17837	-0,74867819		32,875	1,51686576	0,13201932
C4	0,08	1,0000	0,28	60	0,714	0,17837	-0,74867819		32,875	1,51686576	0,19051334
C5	0,08	1,0000	0,2813	90	0,713896	0,178474	-0,74842504		32,7230715	1,51485406	0,26992618

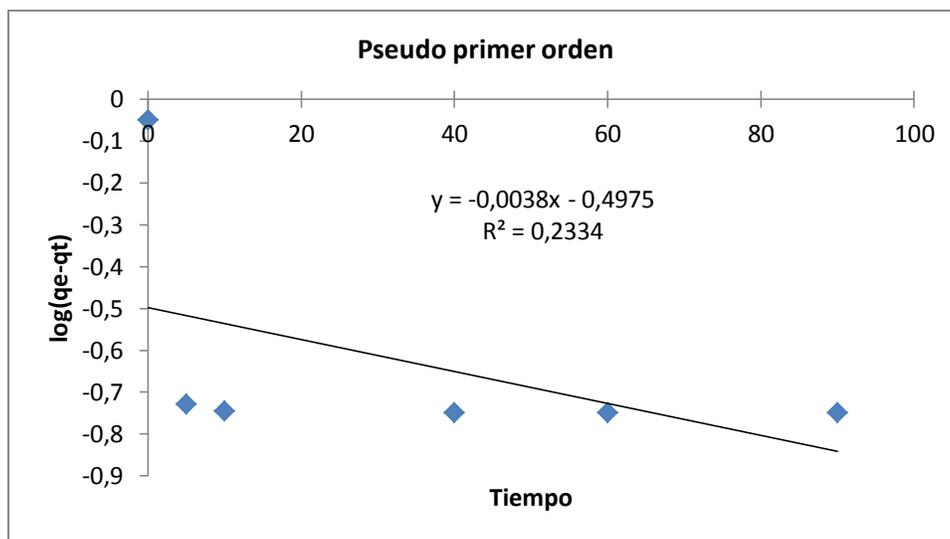


Figura 51. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

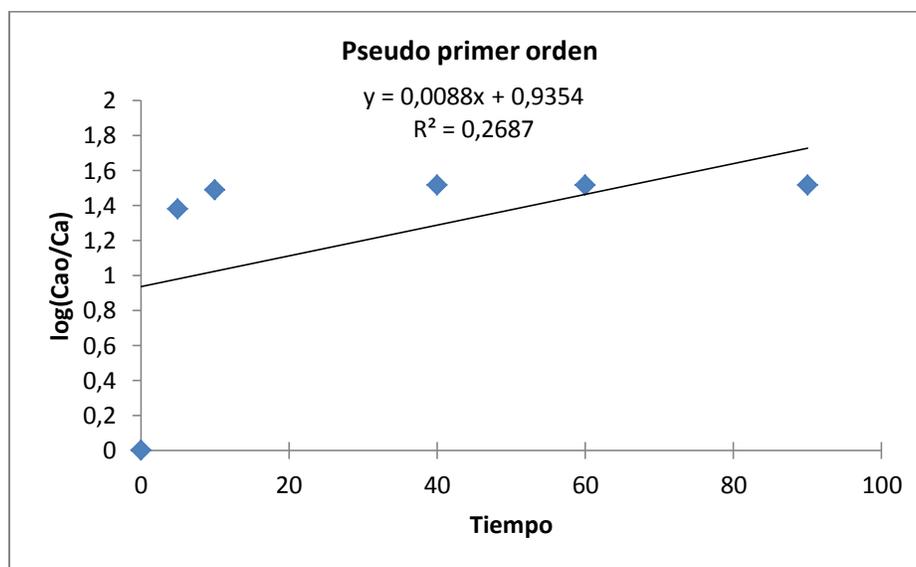


Figura 52. Ajuste al modelo de Primer Orden Reversible para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

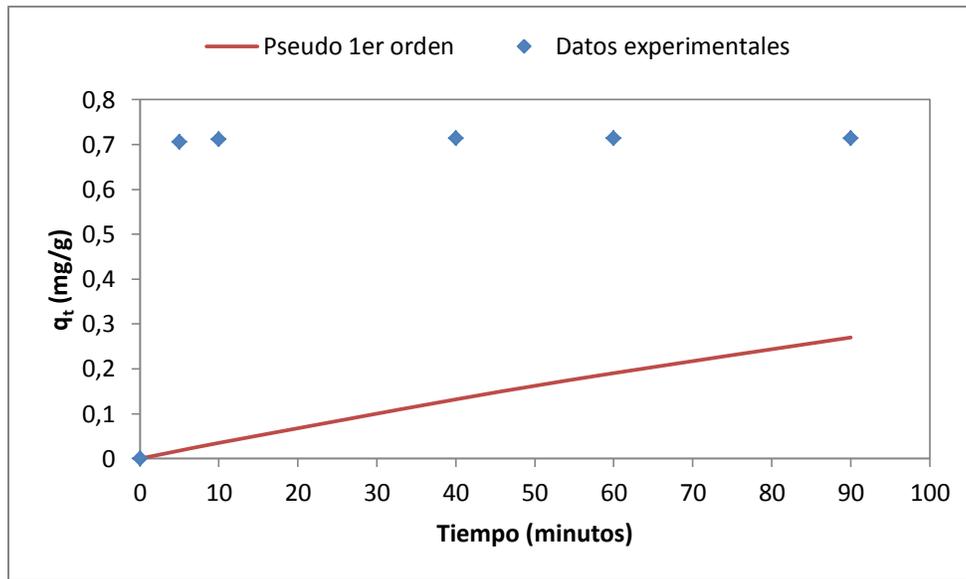


Figura 53. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Primer Orden Reversible para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

### 3.10.2.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden.

Tabla 40. Ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao(gramos)	Co (mg/L)	empo (minuto)	qt	t/qt	1/qe	qe	1/h	h	k2	qt calculado
C0	0,1	1,0000	9,205	0	0	0	1,1199	0,89293687	0,0313	31,9488818	40,0695211	0
C1	0,1	1,0000	0,3843	5	0,88207	5,66848436						0,88797329
C2	0,1	1,0000	0,3	10	0,8905	11,2296463						0,89044816
C3	0,1	1,0000	0,28	40	0,8925	44,8179272						0,89231339
C4	0,1	1,0000	0,28	60	0,8925	67,2268908						0,89252112
C5	0,1	1,0000	0,2813	90								0,89265966

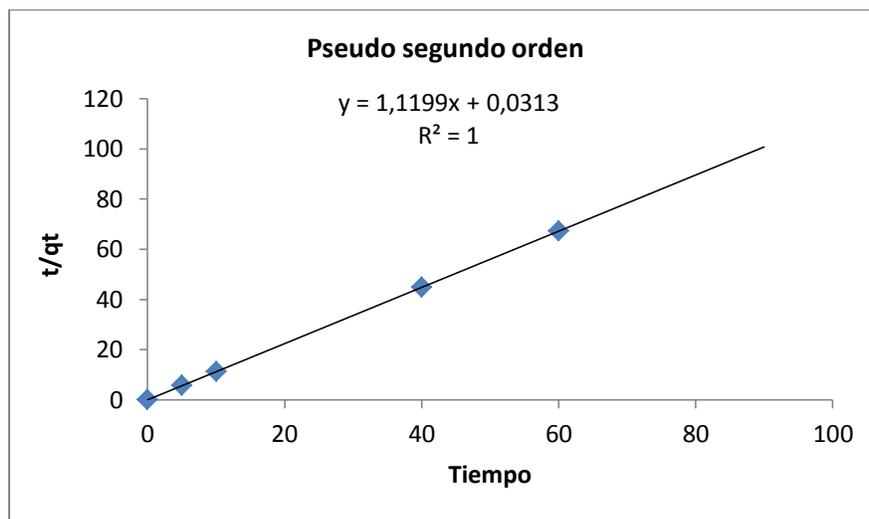


Figura 54. Ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

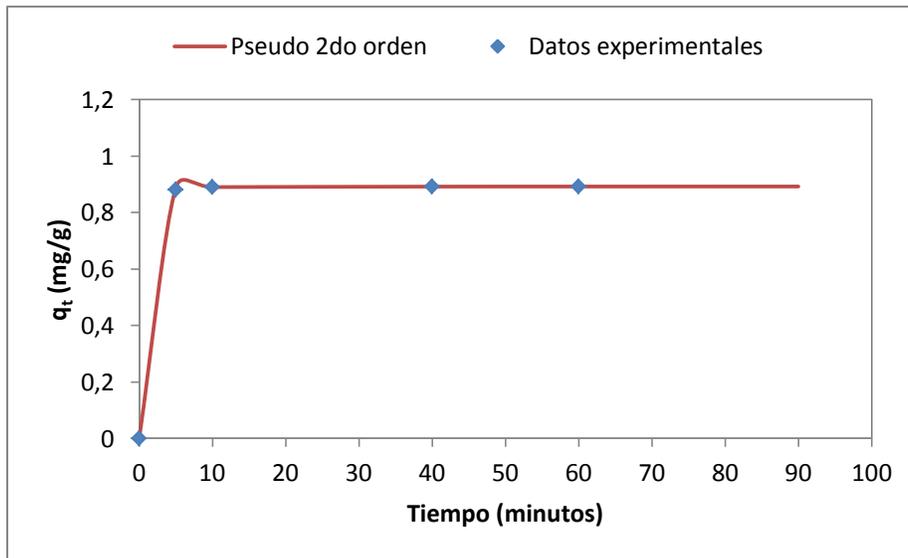


Figura 55. Ajuste de los resultados experimentales al modelo Pseudo Segundo Orden para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

### 3.10.2.3 Modelo de Elovich

Tabla 41. Ajuste al modelo de Elovich para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao (gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	ln (t)	$\beta$	$1/\beta$	$(1/\beta)*\ln(\alpha\beta)$	$\alpha$	qt calculado
C0	0,1	1,0000	9,205	0	0	0	434,782609	0,0023	0,8832	1,723E+164	0
C1	0,1	1,0000	0,3843	5	0,88207	-0,05449695					0,88745978
C2	0,1	1,0000	0,3	10	0,8905	2,30258509					0,88905402
C3	0,1	1,0000	0,28	40	0,8925	3,68887945					0,8922425
C4	0,1	1,0000	0,28	60	0,8925	4,09434456					0,89317507
C5	0,1	1,0000	0,2813	90	0,89237	4,49980967					0,89410764

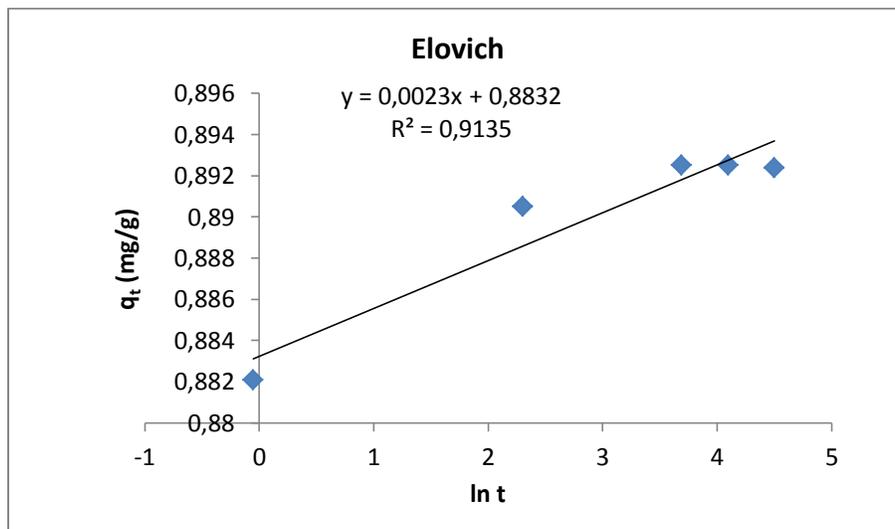


Figura 56. Ajuste al modelo de Elovich para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

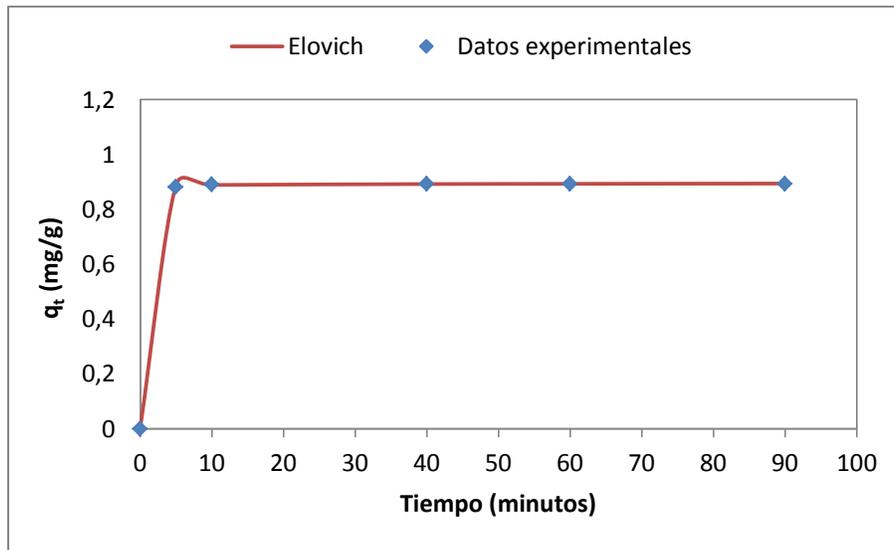


Figura 57. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Elovich para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

### 3.10.2.4 Modelo de Weber y Morris.

Tabla 42. Ajuste al modelo de Weber y Morris para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao (gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (minutos)	qt	$t^{1/2}$	qt calculado
C0	0,08		9,205	0	0	0	0
C1	0,08	1,0000	0,3843	5	0,705656	2,23606798	0,03219938
C2	0,08	1,0000	0,3	10	0,7124	3,16227766	0,0455368
C3	0,08	1,0000	0,28	40	0,714	6,32455532	0,0910736
C4	0,08	1,0000	0,28	60	0,714	7,74596669	0,11154192
C5	0,08	1,0000	0,2813	90	0,713896	9,48683298	0,13661039

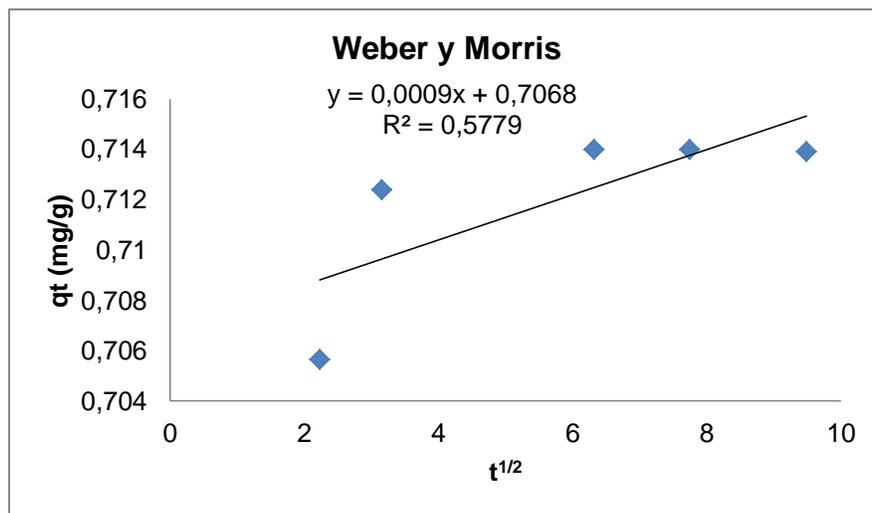


Figura 58. Ajuste al modelo de Weber y Morris para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

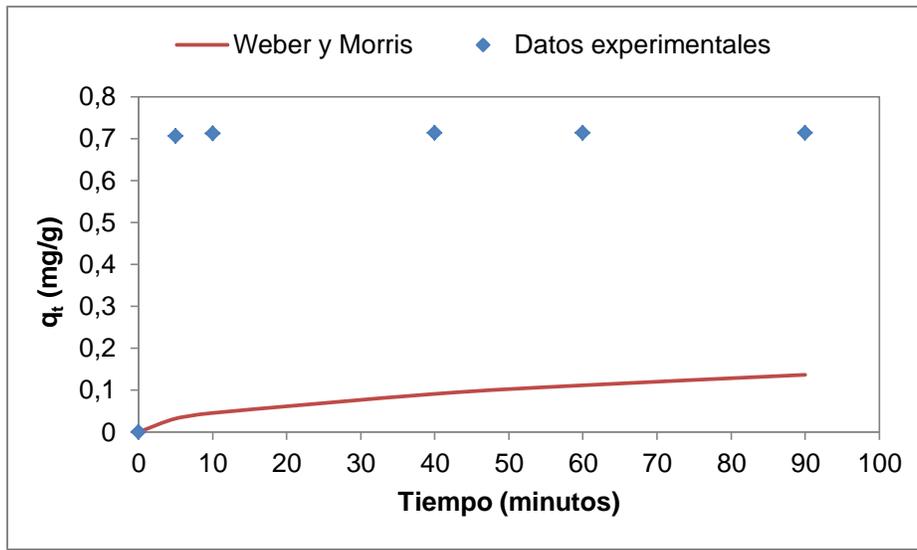


Figura 59. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Weber y Morris para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Tabla 43. Valores de los parámetros característicos y coeficientes de correlación de los modelos.

Modelo cinético	$Pb^{+2}$		$Cd^{+2}$	
	Parámetros característicos	$R^2$	Parámetros característicos	$R^2$
Primer orden reversible	$K_1=0,0263min^{-1}$ $q_e = 1,269 \frac{mg}{g}$	0,7906	$K_1=0,0038min^{-1}$ $q_e = 0,89 \frac{mg}{g}$	0,2334
Pseudo – segundo orden	$K_2=1,412 \frac{g}{mg*min}$ $q_e = 1,27 \frac{mg}{g}$ $h = 2,29 \frac{mg}{g * min}$	0,999	$K_2=40,069 \frac{g}{mg*min}$ $q_e = 0,89 \frac{mg}{g}$ $h = 31,94 \frac{mg}{g * min}$	1
Elovich	$\alpha = 1,796E+8 \frac{g}{mg*min}$ $\beta = 20,79 \frac{mg}{g}$	0,965	$\alpha = 1,723E+164 \frac{g}{mg*min}$ $\beta = 434,78 \frac{mg}{g}$	0,913
Weber y Morris	$Kw=0,0186min^{-1}$	0,895	$Kw=0,0009min^{-1}$	0,578

Tabla 44. Resumen de todos los modelos cinéticos para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Muestra	Volumen (Litros)	Peso cáscara cacao (gramos)	Co(mg/L)	Tiempo (min)	qt	Pseudo 1er orden	Pseudo 2do orden	Elovich	Weber y Morris
C0	0,1	1,0000	9,205	0	0	0	0	0	0
C1	0,1	1,0000	0,3843	5	0,88207	0,017681164	0,88797329	0,887459784	0,032199379
C2	0,1	1,0000	0,3	10	0,8905	0,035011998	0,890448163	0,889054022	0,045536798
C3	0,1	1,0000	0,28	40	0,8925	0,132019323	0,892313389	0,892242499	0,091073597
C4	0,1	1,0000	0,28	60	0,8925	0,190513341	0,892521119	0,893175069	0,11154192
C5	0,1	1,0000	0,2813	90	0,89237	0,269926185	0,89265966	0,894107639	0,136610395

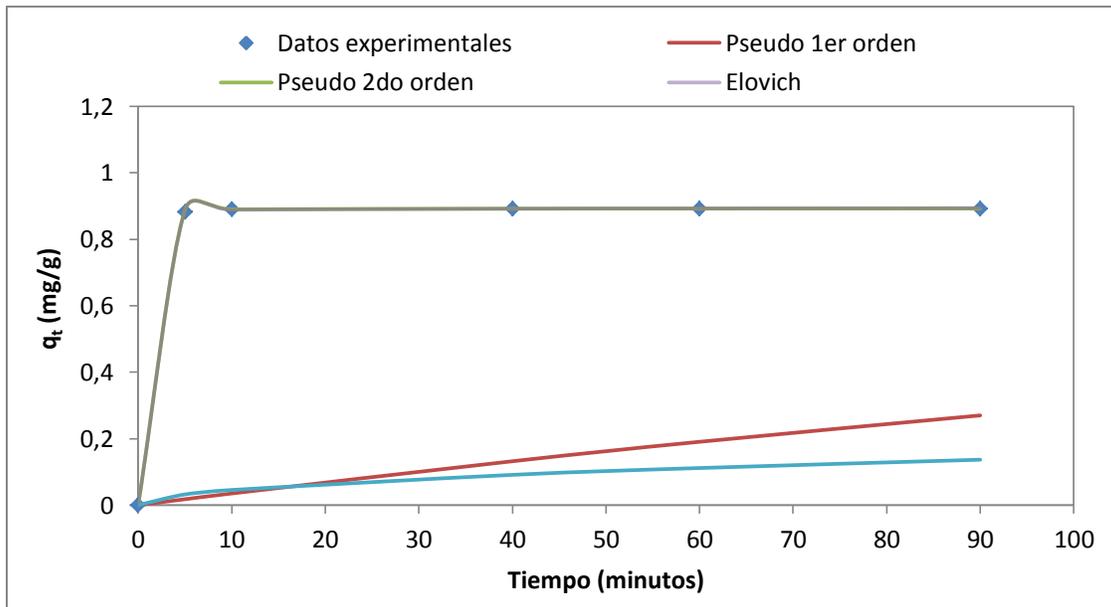


Figura 60. Ajuste de los resultados experimentales a los 4 modelos cinéticos para  $Cd^{+2}$  a 10 ppm.

Para  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  el mejor modelo cinético que se ajustó a los datos experimentales fue Pseudo segundo orden, resultando con una mayor velocidad de remoción  $Cd^{+2}$ . Esto representa la quimisorción debido a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie.

Varias investigaciones de biosorción demostraron que el modelo Pseudo 2do se ajustó mejor a los datos experimentales, como la biosorción de  $Cu^{+2}$  en carbón activado de cáscara de cacao (Ajifack et al., 2014), biosorción de  $Cd^{+2}$  y  $zn^{+2}$  en *Undaria pinnatifida* (alga marrón) (Mori et al., 2013), biosorción de iones  $Ni^{+2}$  por *Saccharomyces cerevisiae var. Ellipsoideus* (Suazo et al., 2010) y biosorción de  $Pb^{+2}$  en hueso de aceituna, alpeorujo y ramón (Lara, 2008).

### 3.11 Estudio de equilibrio

Para el estudio de equilibrio se utilizó las ecuaciones 10 y 11 citadas en la página 50, para realizar las gráficas y cálculos correspondientes.

#### 3.11.1 Isotermas del proceso de adsorción.

##### 3.11.1.1 Modelo de Langmuir para Plomo.

Tabla 45. Ajuste al modelo de Langmuir para  $Pb^{+2}$  a 25°C.

Plomo	$C_i$	$C_e$	$q_e$ (mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$	$1/q_{max}$	$q_{max}$	KL	$q_e$ calculado	RL
	9,1	0,72	0,838	1,38888889	1,19331742	0,1459	6,8540096	0,1537894	0,68327532	0,41675636
	30,8	1,7	2,91	0,58823529	0,34364261				1,42053763	0,17431584
	98	4,6	9,34	0,2173913	0,10706638				2,83978665	0,06222248

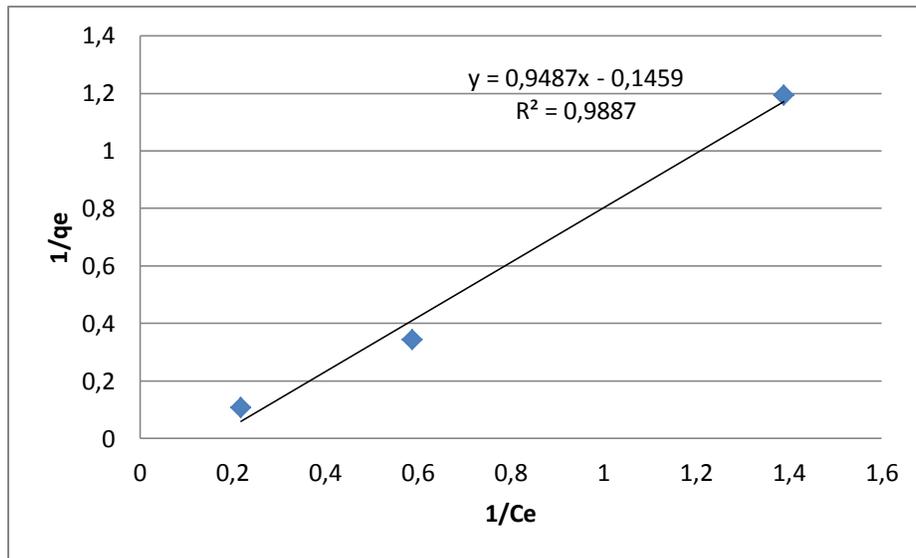


Figura 61. Ajuste al modelo de Langmuir para  $Pb^{+2}$  a  $25^\circ C$ .

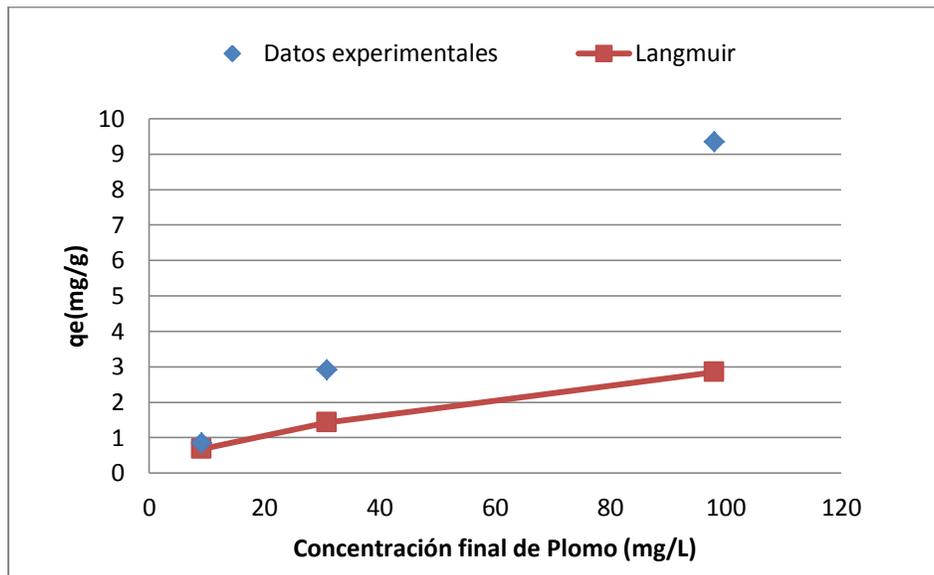


Figura 62. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Langmuir para  $Pb^{+2}$  a  $25^\circ C$ .

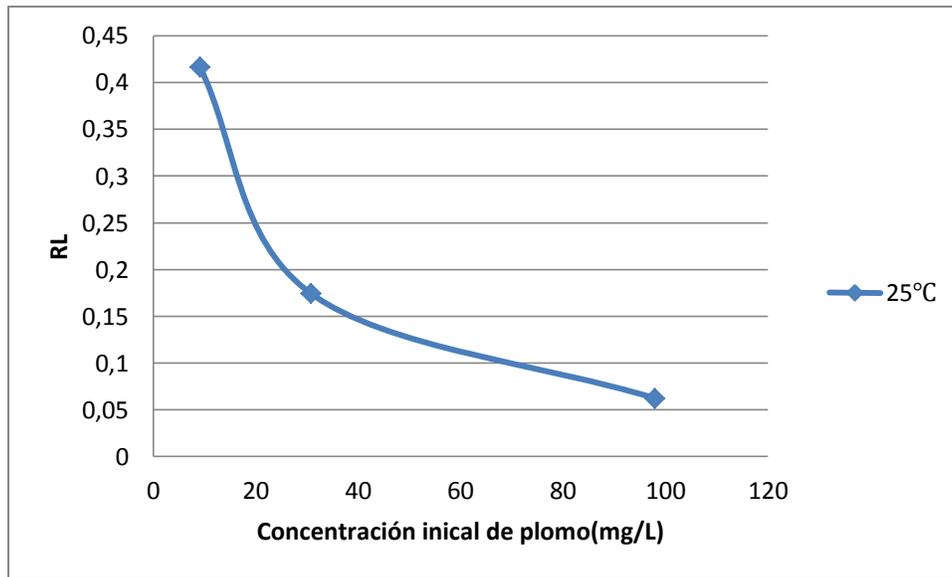


Figura 63. Factor de separación vs concentración inicial de  $Pb^{+2}$  (mg/L).

3.11.1.2 Modelo de Freundlich para Plomo.

Tabla 46. Ajuste al modelo de Freundlich para  $Pb^{+2}$  a 25°C.

Plomo	Ci	Ce	qe(mg/g)	log(Ce)	log(qe)	1/n	n	Kf	qe calculado
	9,2	0,72	0,838	-0,1426675	-0,07675598	1,2967	0,7711884	1,34307418	0,87720894
	33,2	1,7	2,91	0,23044892	0,46389299				2,67253325
	99,7	4,6	9,34	0,66275783	0,97034688				9,71623657

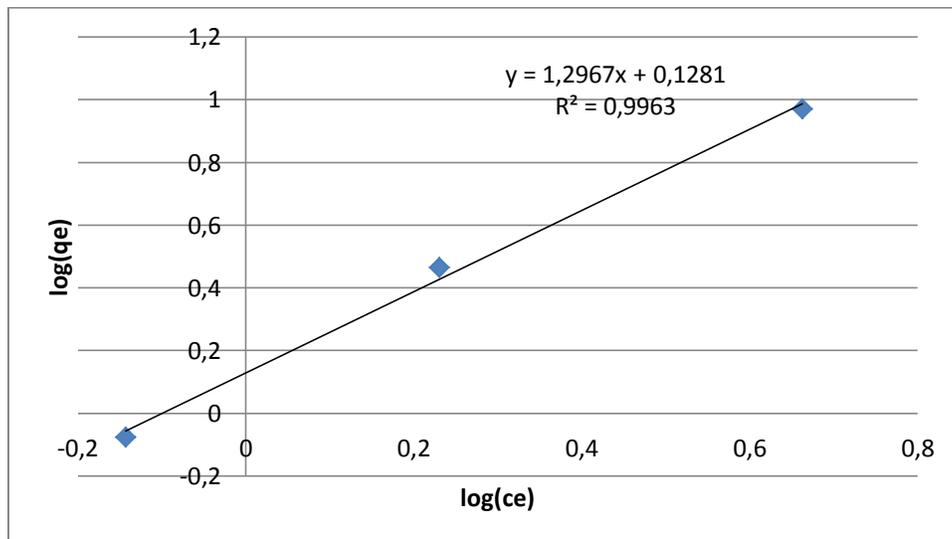


Figura 64. Ajuste al modelo de Freundlich para  $Pb^{+2}$  a 25°C.

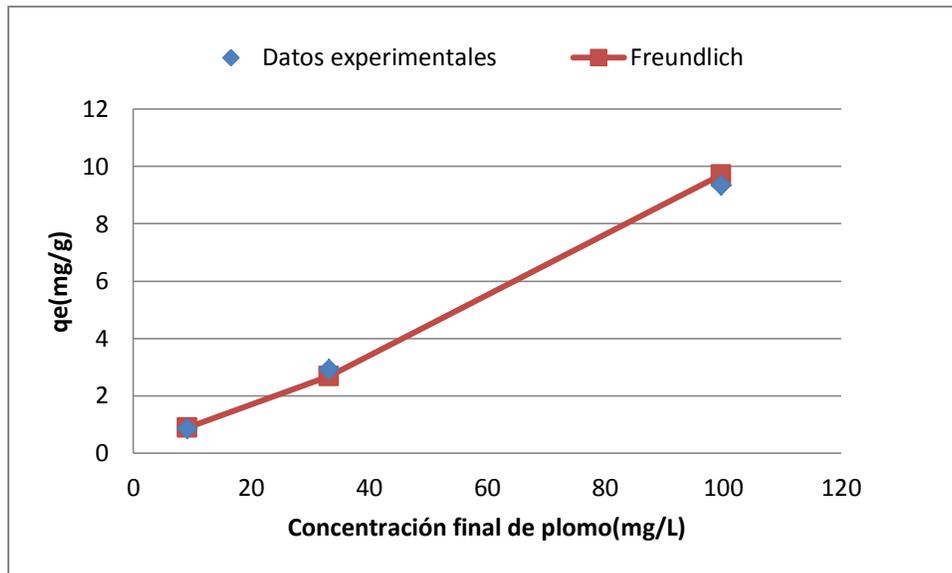


Figura 65. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Langmuir para  $Pb^{+2}$  a 25°C.

### 3.11.1.3 Modelo de Langmuir para Cadmio.

Tabla 47. Ajuste al modelo de Langmuir para  $Cd^{+2}$  a 25°C.

	Ci	Ce	qe(mg/g)	1/ce	1/qe	1/qmax	qmax	KL	qe calculado
Cadmio	9,2	0,28	0,892	3,57142857	1,12107623	0,0253	39,5256917	0,08267974	0,89432868
	33,2	1,03	3,217	0,97087379	0,31084862				3,1018584
	99,7	4,1	9,17	0,24390244	0,10905125				10,0065897

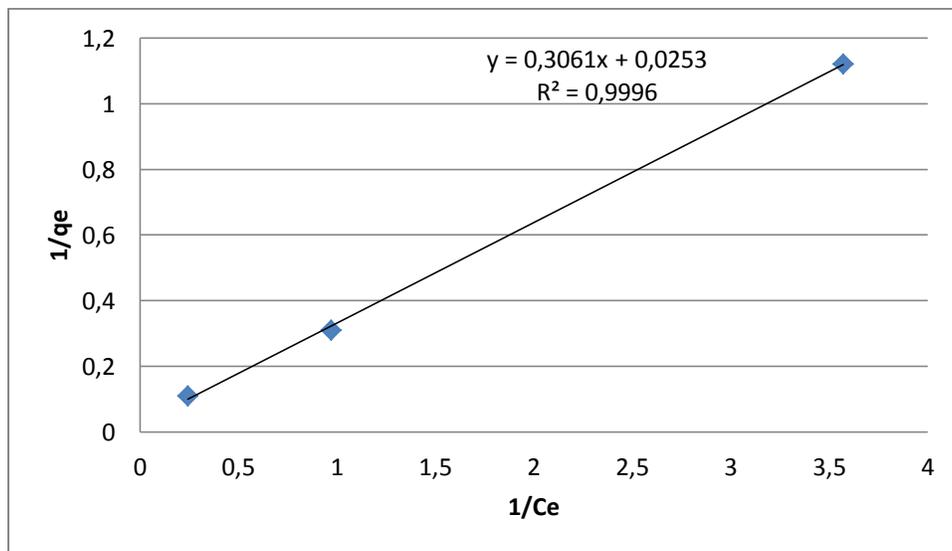


Figura 66. Ajuste al modelo de Langmuir para  $Cd^{+2}$  a 25°C.

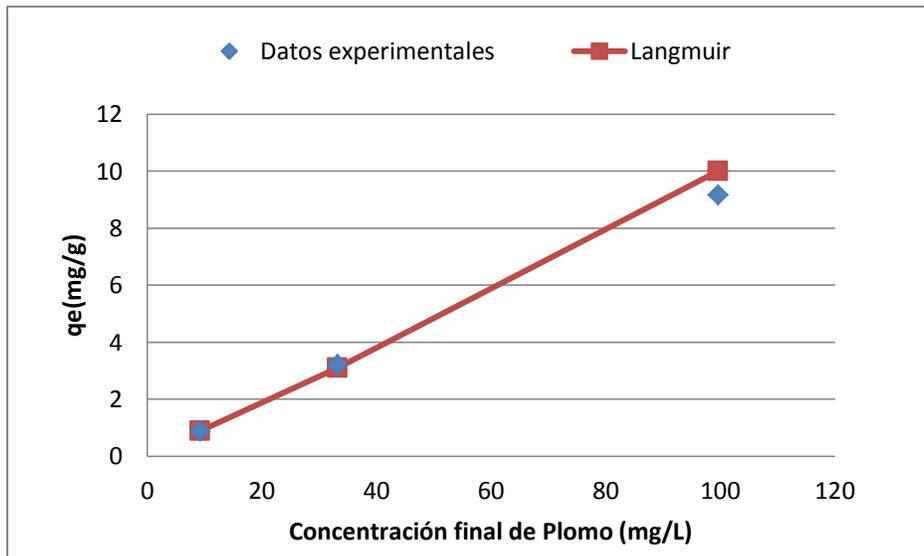


Figura 67. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Langmuir para  $Cd^{+2}$  a  $25^{\circ}C$ .

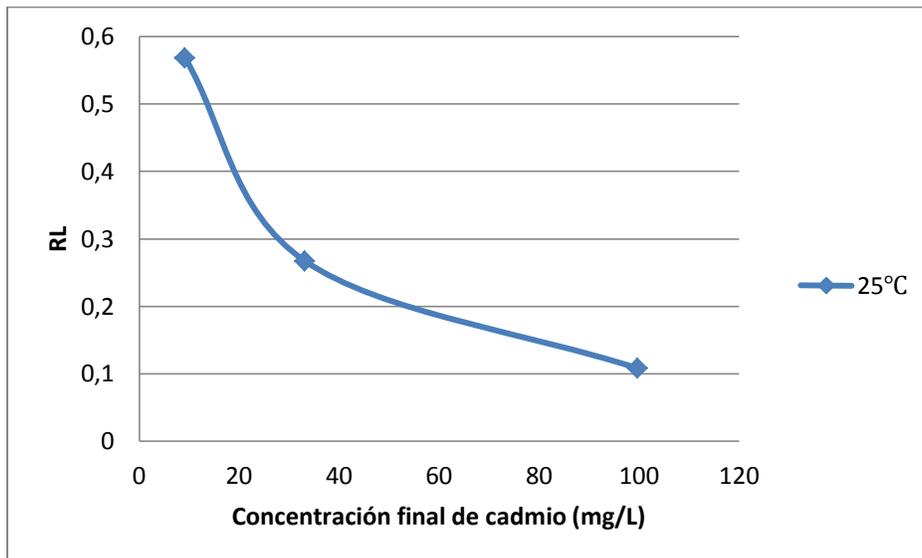


Figura 68. Factor de separación vs concentración inicial de  $Cd^{+2}$  (mg/L).

### 3.11.1.4 Modelo de Freundlich para Cadmio.

Tabla 48. Ajuste al modelo de Freundlich para  $Cd^{+2}$  a  $25^{\circ}C$ .

	$C_i$	$C_e$	$q_e$ (mg/g)	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$	$1/n$	$n$	$K_f$	$q_e$ calculado
Cadmio	9,2	0,28	0,892	-0,55284197	-0,04963515	0,8671	1,15326952	2,83400101	0,9397898
	33,2	1,03	3,217	0,01283722	0,50745106				2,90757655
	99,7	4,1	9,17	0,61278386	0,96236934				9,63263007

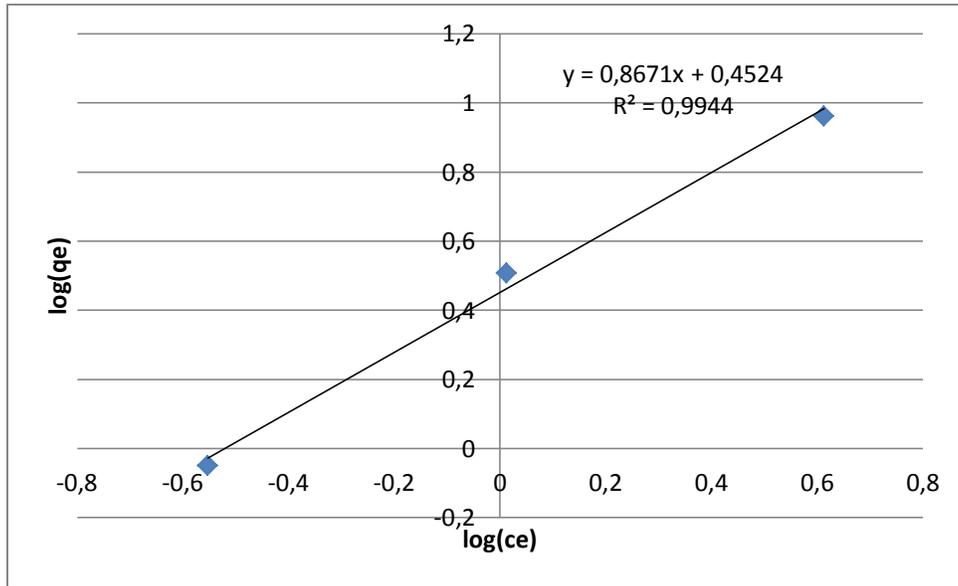


Figura 69. Ajuste al modelo de Freundlich para  $Cd^{+2}$  a  $25^\circ C$ .

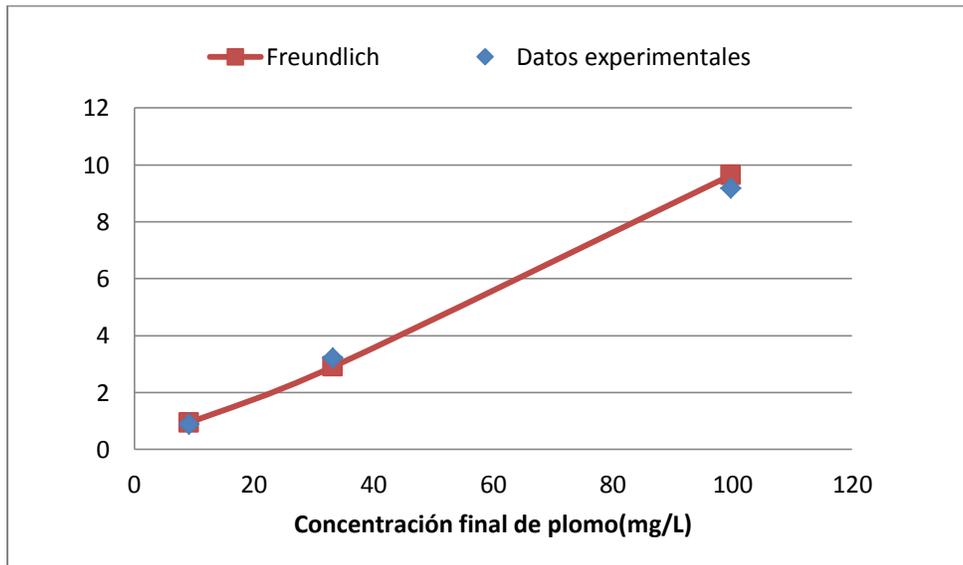


Figura 70. Ajuste de los resultados experimentales al modelo de Freundlich para  $Cd^{+2}$  a  $25^\circ C$ .



**Tabla 49.** Valores de los parámetros característicos y coeficientes de correlación para los modelos.

Modelo cinético	$Pb^{+2}$		$Cd^{+2}$	
	Parámetros característicos	$R^2$	Parámetros característicos	$R^2$
Langmuir	$K_L=0,1537 \frac{L}{mg}$ $q_m =6,85 \frac{mg}{g}$	0,9887	$K_L=0,0826 \frac{L}{mg}$ $q_m =39,52 \frac{mg}{g}$	0,9996
Freundlich	$K_f=1,34 \frac{L}{g}$ $\frac{1}{n}=1,29$	0,9963	$K_f=2,83 \frac{L}{g}$ $\frac{1}{n}=0,89$	0,9944

El modelo de Langmuir se ajustó a los datos experimentales mejor que el de Freundlich para el  $Cd^{+2}$ , lo que sugiere que el proceso se está llevando a cabo en forma de monocapa sobre la superficie de la biomasa, es decir una superficie homogénea donde la energía de adsorción es la misma en todos los sitios de unión. Al contrario para  $Pb^{+2}$  el modelo que más se ajustó fue el de Freundlich describiendo una superficie heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades. La capacidad máxima de adsorción más alta fue para  $Cd^{+2}$ .

García et al., (2013) obtuvieron un mejor ajuste con el modelo de Langmuir para biosorción de  $Pb^{+2}$  en cáscara de naranja. Los mismos resultados encontraron Basso et al., (2002) en biosorción de  $Cd^{+2}$  en tres tipos de algas *Corallina officinalis L.*, *Porphira columbina*, y *Codium fragile* y Calero et al., (2011) en biosorción de  $Cu^{+2}$  en cáscara de almendra. En cambio Olu-Owolabi et al., (2012) hallaron que la biosorción de  $Pb^{+2}$  en cáscara de cacao se ajustaba mejor al modelo de Freundlich como sucedió en el presente estudio.



*Tabla 50. Capacidad de adsorción de metales pesados (mg/g) de algunos sorbentes.*

Biosorbente	Capacidad de adsorción		Referencia
	$Pb^{+2}$ en $\frac{mg}{g}$	$Cd^{+2}$ en $\frac{mg}{g}$	
<b>Cáscara de cacao</b>	6,85	39,52	Estudio actual
<b>Aserrín</b>	200,35	221.45	(Vásquez, 2010)
<b>Alginato</b>	402,6	39,6	(Vásquez, 2010)
<b>Cáscara de tamarindo</b>	51	23	(Aguilar, 2010)
<b>Cáscara de naranja</b>	134	23	(Aguilar, 2010)
<b>Hueso de aceituna</b>	26,94	3,37	(Lara,2008)
<b>Corcho</b>	182	32	(Bailey et al.,1999)
<b>Serrín de pino</b>	9,49	9,29	(Taty-Costodes et al., 2003)
<b>Turba</b>	40	5,8	(Bailey et al., 1999)
<b>Cáscara de cacao</b>	5,31	12,5	(Olu-Owolabi et al., 2012)
<b>Pepa de mango</b>	1,9	21,1	(Olu-Owolabi et al., 2012)

En la tabla 18 se hace una comparación entre la cáscara de cacao y otros adsorbentes, donde se puede analizar que la mayoría tiene una mayor afinidad por el plomo. La cáscara de cacao presenta una mayor capacidad de adsorción de  $Cd^{+2}$  que la mayoría de biosorbentes mencionados a excepción del Aserrín y equivalente al alginato, pero es superado en la capacidad máxima de adsorción de  $Pb^{+2}$  por casi todos a excepción de la pepa de mango.



## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES.

- Se evaluó la remoción de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en cáscara de cacao de acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que es un excelente biosorbente, altamente eficiente y eficaz. Por todo esto es una tecnología alternativa limpia que se puede usar en el tratamiento de efluentes mineros.
- El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la retención de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  en cáscara de cacao se produce a los 10 minutos (96,96%) y 40 minutos (92,08%) respectivamente, pero la diferencia en el porcentaje de remoción de  $Pb^{+2}$  entre 10 minutos (86,92%) y 40 minutos es muy insignificante como para seguir gastando energía en agitación, por lo tanto el tiempo óptimo es 10 minutos.
- El efecto que tiene el pH en la adsorción es de suma importancia para alcanzar altos porcentajes de remoción, el pH óptimo para la biosorción de  $Pb^{+2}$  es entre 4 y 5 y el pH óptimo para la biosorción de  $Cd^{+2}$  es entre 5 y 6.
- Se observó que al aumentar la temperatura de 25°C a 50°C, hay una disminución en la capacidad de adsorción de  $Cd^{+2}$  y para  $Pb^{+2}$  hubo una mejora pero irrelevante y se concluyó que la mejor temperatura es a 25°C para controlar el proceso.
- Se observó que la cáscara de cacao presenta una mayor afinidad por  $Cd^{+2}$  que por  $Pb^{+2}$ . Debido a que los grupos funcionales presentan mayor atracción por los iones con menor radio iónico o índice covalente.
- Cuando la solución de  $Pb^{+2}$  presenta una mayor concentración, aumenta la capacidad de adsorción en la cáscara de cacao por la presencia de una mayor cantidad de iones del metal que presenta el medio, esto aumenta la probabilidad de ocupación de sitios activos, sin embargo para  $Cd^{+2}$  provoca una competencia entre ellos por llenar los sitios activos debido a que este tiene una mayor afinidad por  $Cd^{+2}$ .



- La isoterma de Langmuir describe el proceso de adsorción para  $Cd^{+2}$  representando sitios homogéneos en la cáscara de cacao, en cambio el modelo de Freundlich se ajustó mejor a los datos experimentales del plomo describiendo una superficie heterogénea para la biomasa. La concentración máxima de adsorción de  $Cd^{+2}$  fue de  $39,52 \frac{mg}{g}$  más alta que para  $Pb^{+2}$  que dio  $6,85 \frac{mg}{g}$ .
- El modelo de Pseudo Segundo Orden es el que mejor describe la cinética de adsorción para  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  con cáscara de cacao, describiendo un proceso de quimisorción. La velocidad máxima de remoción de  $Cd^{+2}$  fue de  $31,94 \frac{mg}{g*min}$  mayor que la de  $Pb^{+2}$  que dio  $2,29 \frac{mg}{g*min}$ .
- Se analizó la competencia entre los iones de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$ , la cáscara de cacao retiene ambos iones, aunque presenta una mayor captación por  $Cd^{+2}$ . Si se compara los porcentajes de remoción obtenidas con una mezcla de  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  que fueron de 61,52% y 91,61% respectivamente y con los del metal solo de 86,92% y 96,96%, se concluye que hay una disminución.
- En el análisis por espectrofotometría infrarrojo se obtuvo los grupos funcionales presentes en la cáscara de cacao, donde se evidenció que el grupo éster alifático tiene mayor preferencia por  $Pb^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  que los otros grupos funcionales, disminuyendo su intensidad en los picos de estos grupos después del proceso de adsorción.

## RECOMENDACIONES.

- Estudiar la posibilidad de utilizar algún tratamiento que elimine la grasa que posee la cáscara de cacao para mejorar la adsorción y el filtrado.
- Analizar la disposición final en caso de saturación del material.
- Estudiar mediante columnas de lecho fijo la biosorción de  $Cd^{+2}$  y  $Pb^{+2}$  en cáscara de cacao, que es la más utilizada en el tratamiento de aguas residuales.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Abdel Ghani NT, Hefny MF, El-Chaghaby GA. 2007. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int J Environ Sci Tech* 4(1):67–73
2. Aguilar D.S. 2010. Usos de residuos de naranja (*Citrus sinensis*) y tamarindo (*Tamarindus indica*) como biosorbentes en la remoción de cadmio, plomo y zinc de aguas contaminadas. Tesis de licenciatura. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.
3. Ajifack, D.L., Ghogomu, J.N., Noufame, T.D., Ndi, J.N., Ketcha, J.M., 2014. Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from Theobroma cacao. *British Journal of Applied Science & Technology* 4, 5021.
4. Ahuja, P.; Gupta, R. y Saxena, R.K.; Zn<sup>2+</sup> biosorption by *Oscillatoria angustissima*, *Process Biochemistry*, 34 (1), 77-85 (1999).
5. Aksu, Z.; Sag, Y. y Kutsal, T., 1992. The biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, *Environmental Technology*, 13 (6), 579-586 (1992).
6. Aksu Z. 2001. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology* 21(23): 285-294.
7. Alanís, S., Agjaetp, C., 2011. Biosorción de Pb <sup>2</sup> Cr <sup>3</sup>, Cd <sup>2</sup> y Zn<sup>2</sup> en solución con levadura residual de cerveza y padina sp. Universidad Autónoma de Nuevo León.
8. Al-Asheh, S. y Duvnjak, Z. 1998. Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms, *Separation Science and Technology*, 33 (9), 1303-1329.
9. Aldor, I.; Fourest, E. y Volesky, B., 1995. Desorption of cadmium from algal biosorbent, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73 (August), 516-522.
10. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research* 33, 2469–2479
11. Basiric, D.; Lulic, S. y Miletic, P. 1992. Radium and uranium in phosphate fertilisers and their impact on the radioactivity of waters, *Water Research*, 26 (5), 607-611.
12. Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., 2002. Empleo de algas marinas para la biosorción de metales pesados de aguas contaminadas. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Argentina 6, 69–74.



13. Beiger, K. y Jernelöv, A. 1986. General aspect of specific data on ecological effects of metals, En: Handbook on the Toxicology of Metals, Elsevier Science Publishers, New York, USA .
14. Boehm H.P. 1966. Advances in Catalysis. Eley, D.D.H.Pines., P.B.Weisz, Eds. Academic Press. New York. P. 192.
15. Blázquez G., I. Hernainz, M. Calera y L. F. Ruiz-Núñez. 2005. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry* 40(8):2649-2654.
16. Calero, M., Hernáninz, F., Blázquez, G., Dionisio, E., Martín-Lara, M.A., 2011. Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra. *AfinidAd* 68.
17. Colangelo, C.H., Abbiatti, H.N., 2003. Contaminación ambiental: Análisis multidisciplinario. Ediciones Praia, Buenos Aires, Argentina.
18. Chen, J. P., Wang, L. & Zou, S.-W., 2007. Determination of lead biosorption properties by experimental and modeling simulation study. *Chemical Engineering* 131 209-215.
19. Cheung, C.W., Porter, J.F. AND Mckay, G., 2001 Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35 (3), 605-612.
20. Chojnacka, K.; Chojnacka, A. y Górecka, H. 2005. Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process, *Chemosphere*, 59 (1), 75-84.
21. Chubar, N.; Carvalho, J.R. y Correia, M.J.N., 2004. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 238 (1-3), 51-58.
22. Crist, R., H.; Oberholser, K.; Shank, N. y Nguyen, M.; Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls, *Environmental Science and Technology*, 15 (10), 1212-1217 (1981).
23. Cruz C. C., A. C. Costa, C. A. Henriques y A. S. Luna. 2004. Kinetic modelling and equilibrium studies during Cadmium biosorption by dead Sargassum Sp. Biomass. *Bioresource Technology* 91(3): 249-257.
24. Cortés Martínez R. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del estado de México. 182pp.
25. Dal Bosco, S.M.; Sarti Jimenez, R. y Alves Carvalho, W. 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, *Journal of Colloid and Interfase Science*, 281 (2), 424-431.



26. Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A. 2003; A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37 (18), 4311-4330 .
27. De Rome, L. y Gadd, G.M.; Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 26 (1), 84- 90 (1987).
28. Doyurum S. y A. Çelik. 2006. Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solution by olive cake. *Journal of Hazardous Materials* 132(1): 22-28.
29. Dzombak, D.A. y Morel, F.M.M. 1990. Surface Complexation Modeling, John Wiley & Sons, New York, USA.
30. Erlinch, H.L. 1997. Microbes and Metals, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48 (6), 687-692.
31. Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects. Pergamon Press, Inc., USA.
32. Fiol, N.; Villaescusa, I.; Martínez, M.; Miralles, N.; Poch, J. y Serarols, J., 2006. Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, 50 (1), 132-140 .
33. Fourest, E. y Volesky, B. 1996. Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environmental Science and Technology*, 30 (1), 277-282.
34. Franks, G. & Meagher, L. 2003. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 214 (1-3): 99-110.
35. Freundlich, H. 1926. Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK.
36. García Villegas, V.R., Ale Borja, N., Guzmán Lezama, E.G., Yipmantin Ojeda, A.G., Maldonado García, H.J., 2013. Equilibrio de biosorción de plomo (II) y caracterización mediante FT-IR y SEM-EDAX en pectina reticulada proveniente de cáscaras de naranja. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 79, 256–264.
37. Gérente, C., Couespel du Mesnil, P., Andrès, Y., Thibault, J-F., Le Cloirec, P., 2000. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides. *React. Funct. Polym.* 46, 135–144.
38. Greene, B.; McPherson, R. y Darnall, D. 1987. Algal sorbents for selective metal ion recovery, En: *Metals speciation, Separation and Recovery*, Paterson, J.W. y Pasion, R. (eds.), Lewis Publisher, Chelsea, UK.
39. Gode, F. y Pehlivan, E. 2005. Adsorption of Cr (III) ions by turkish brown coals, *Fuel Processing Technology*, 86 (8), 875-884.
40. Gong R., Y. Ding, H. Liu, Q. Chen y Z. Liu. 2005. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated *Spirulina maxima* biomass. *Chemosphere* 58(1): 125-130.



41. Guibal E., I. Saucedo, J. Roussy y P. Le Cloirea. 1994. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: Discussion of adsorption isotherms and pH effect. *Reactive Polymers* 23 (2-3): 147-156
42. Gupta, V.K. y Ali, I. 2004. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash: a sugar industry waste, *Journal of Colloid and Interface Science*, 271 (2), 321-328
43. Hall, C.; Wales, D.S. y Keane, M.A. 2001. Copper removal from aqueous systems: biosorption by *Pseudomonas syringae*, *Separation Science and Technology*, 36 (2), 223-240.
44. Han, R.; Li, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Xiao, H. y Shi, J., 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1569-1576.
45. Herrera García, L., 2015. Bioadsorción de cromo hexavalente de soluciones acuosas utilizando cáscara de plátano.
46. HO, Y.S. & McKAY, G. 1999. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33 (2), 578-584.
47. Ho Y-S., W. T. Chiu, C-S. Hsu y C-Y. Hung. 2004. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy* 73(1-2): 55-61.
48. Horsfall, Jr. M. y Abia, A.A. 2003. Sorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz), *Water Research*, 37 (20), 4913-4923.
49. Huang YH, Hsueh CL, Huang CP, Su LC, Chen CY. 2007. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported iron oxide. *Sep Purif Technol* 55:23–29.
50. Hunt, S. 1986. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications, En: Immobilisation of Ions by Bio-sorption, Eccles, H. y Hunt, S. (eds.), Ellis Horwood, Chichester, UK.
51. Kannan N, Veemaraj T. 2009. Removal of lead (II) ions by adsorption onto bamboo dust and commercial activated carbons—a comparative study. *Electron J Environ Agric Food Chem* 6(2):247–256.
52. Khormaei, M.; Nasernejad, B.; Edrisi, M. y Eslamzadeh, T., 2007. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 269-274.
53. King P, Rakesh N, Beenalahari S, Prasanna Kumar Y, Prasad VSRK., 2007. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.*, 142: 340-347.
54. Krishnan, K.A. y Anirudhan, T.S. 2003. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 29 (2), 147-156.



55. Kuyucak, N. y Volesky. 1989. Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering*, 33 (7), 809-814.
56. Lara, M. Á. M. 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Editorial de la Universidad de Granada.
57. Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemistry Society*, 40 (9), 1361-1403.
58. Low, K.S.; Lee, C.K y Liew, S.C. 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, *Process Biochemistry*, 36 (1-2), 59-64.
59. Marshall, W.E.; Champagne, E.T. y Evans, W.J. 1992. Use of rice milling by-products (hull & bran) to remove metal ions from aqueous solution, *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering and Toxic and Hazardous Substance Control*, 28 (9), 1977-199.
60. Ministerio de agricultura, ganadería y pesca, 2015. Series históricas de producción de cacao.
61. Mittal A, Mittal J, Malviya A, y Gupta VK., 2010. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials. *J Colloid Interf Sci* 344, 497–507
62. Mori, M., Maldonado, H., Guzmán, E., Eyrales, C., Bernardelli, C., Viera, M., Donati, E., 2013. Estudio cinético e isotérmico de la biosorción de zinc (ii) y cadmio (ii) para un sistema monometálico-bimetálico por *undaria pinnatifida* sp. *Revista peruana de química e ingeniería química* 16, 39–46.
63. Muñoz Carpio, J.C., Tapia Huanambal, N.J., 2007. Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus cinensis" pretratada (Tesis de pregrado inédita). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
64. Nasruddin A. 2002. Biosorption of ions zinc from its aqueous solution using temp, pH. D. Thesis. Department of Chemical engineering. University of sains Malaysia. Malaysia. 290pp.
65. Niu, H. y Volesky, B. 2006. Biosorption of chromate and vanadate with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 84 (1-2), 28-36.
66. O'Connell, D.W., Birkinshaw, C y O'Dwyer, T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresource Technology*; 99, 6709-6724.
67. Olu-owolabi, B. I., Pputu, O. U., Adebowale, K. O., Ogunsolu, O., & Olujimi, O. O. 2012. Biosorption of Cd 2+ and Pb 2+ ions onto mango stone and cocoa pod waste: kinetic and equilibrium studies. *Sci Res Essays*, 7(15), 1614-1629.
68. ÖZER, A. & ÖZER, D., 2003. Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. *Hazardous Materials*, 100, 219-229.



69. Palma, G.; Freer, J. y Baeza, J. 2003. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Water Research*, 37 (20), 4974-4980.
70. Pinzón-Bedoya, m.l., Vera Villamizar, L.E., 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna* 76, 95–10.
71. Rodríguez-Estupinan, P., Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J.C., 2010. Adsorción simple y competitiva de níquel y cadmio sobre carbón activado granular: efecto del pH. *Afinidad* 67.
72. Rojas López, M., 2012. Caracterización de aceite de desecho para la producción de biodiesel mediante espectroscopia infrarroja.
73. Saeed A., M. Iqbal y K. Wahedd. 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn). Solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of Hazardous Materials* 117(1): 65-73.
74. Seader, J.D., Henley, E.J., 2006. *Separation process principles*. 2ª Edición, editado por Welter, J., McFadden, P., Kulesa, T., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
75. Selatnia, A.; Boukazoula, A.; Kechid, N.; Bakhti, M.Z.; Chergui A. y Kerchich Y., 2004. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochemical Engineering Journal*, 19 (2), 127-135 .
76. Schiewer, S., Balaria, A., 2009. Biosorption of Pb (II) by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics and mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 146, 211–219.
77. Schiewer, S. 1996. Multi-metal ion exchange in biosorption, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, Canada.
78. Skoog, D.A. y West, D .M. 1987. *Análisis Instrumental* (2ª ed.), Nueva Editorial Interamericana, México.
79. Suazo-Madrid, E.A., Morales-Barrera, L., del Carmen Cristiani-Urbina, M., Cristiani-Urbina, E., 2010. Efecto del pH sobre la biosorción de níquel (II) por *Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoideus*. *Revista CENIC. Ciencias Químicas* 41, 1–12.
80. Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., 2003. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials* 105, 121–142.
81. Tenorio R. G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis de doctoral. Facultad de ciencias. Universidad de Granada. Granada. p.292.
82. Treen-Sears, M.E.; Volesky, B. y Neufeld, R.J. 1984. Ion exchange/Complexation of the uranyl ion by *Rhizopus* biosorbent, *Biotechnology and Bioengineering*, 26 (11), 1323- 1329..



83. Vazquez, A. R. H., 2010. Biosorción de plomo y cadmio mediante aserrín alginato. Editorial de la universidad michoacana de san nicolas de hidalgo.
84. Venkobachar, C. 1990. Metal removal by waste biomass to upgrade wastewater treatment plants, *Water Science and Technology*, 22 (7-8), 319-320.
85. Vera Luisa, 2016. Eliminación de metales pesados de aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Revista afinidad*. Vol 73, No. 573.
86. Villa, F.A.A., 2015. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental (RIAA)* 4, 27–36
87. Volesky, B. 1990. Removal and recovery of heavy metals by biosorption, En: *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
88. Volesky B. y Z. R. Holan. 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress* 11(3): 235-250.
89. Volesky, B. 2003. Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 71 (1-2), 179-190.
90. Yavuz Ö, Guzel R, Aydin F, Tegin I, Ziyadanogullari R. 2007. Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite. *Polish J Environ Stud* 16(3):467–471.
91. Yetis U., A. Dolek, F. B. Dilek y G. Ozcengiz., 2000. The removal of Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research* 34(16): 4090-4100.
92. Zhou, D.; Zhang, L. y Guo, S. 2005. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, 39 (16), 3755-3762.
93. Zinkus, G.A. 1998. Byers, W.D. y Doerr, W.W.; Identify appropriate water reclamation technologies, *Chemical Engineering Progress*, 94 (5), 19-31.



## ANEXOS

### ANEXO A: ANÁLISIS INFRAROJO.



**ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**  
**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA (DECAB)**  
**CENTRO DE INVESTIGACIONES APLICADAS A POLÍMEROS**  
**C I A P**

Campus Politécnico José Rubén Orellana Ricaurte. Direc.: Ladrón de Guevara E11-253  
 Personas de Contacto: Tiga, Elizabeth Venegas  
 Troncal: 2976300 ext. 2122, 2120, 2121. E-mail: [elisabeth.venegas@epn.edu.ec](mailto:elisabeth.venegas@epn.edu.ec) / [lizvenegas4@yahoo.es](mailto:lizvenegas4@yahoo.es)



---

Quito- Ecuador

**INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS O TRABAJO**  
**ORDEN: DC-OT055-2016**

**IDENTIFICACIÓN DE LA(S) MUESTRA(S) Y SERVICIO (S)**

No. muestra	ID Muestra	Descripción de muestra	Servicio/Analito	Laboratorio
1.	DC-MU3723	MUESTRA DE CACAO CON PLOMO Y CADMIO 19-04-2016	ESPECTRO FTIR SIMPLE	CIAP
1	DC-MU3723	MUESTRA DE CACAO CON PLOMO Y CADMIO 19-04-2016	INTERPRETACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	CIAP
2	DC-MU3724	MUESTRA DE CACAO 19-04-2016	ESPECTRO FTIR SIMPLE	CIAP
2	DC-MU3724	MUESTRA DE CACAO 19-04-2016	INTERPRETACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	CIAP

**1. Análisis por espectroscopía FT-IR (HATR)**

**Metodología:**

- ✓ Se preparó 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 el rango de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$

**Equipos:**

- ✓ Espectrofotómetro FT-IR
- ✓ Troquel para preparación de pastillas
- ✓ Prensa hidráulica

Página 1 de 4 f



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL  
 DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA (DECAB)  
 CENTRO DE INVESTIGACIONES APLICADAS A POLÍMEROS  
**C I A P**

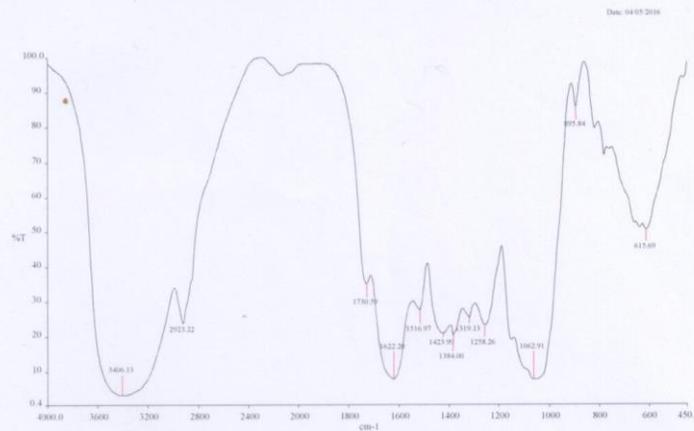


Campus Politécnico José Rubén Orellana Ricaurte. Direc.: Ladrón de Guevara E11-253  
 Personas de Contacto: Tlga. Elizabeth Venegas  
 Troncal: 2976300 ext. 2122, 2120, 2121. E-mail: [elisabeth.venegas@epn.edu.ec](mailto:elisabeth.venegas@epn.edu.ec) / [lizvenegas4@yahoo.es](mailto:lizvenegas4@yahoo.es)

Quito- Ecuador

**Resultados:**

**MUESTRA DE CACAO CON PLOMO Y CADMIO 19-04-2016**



— DC-OT0055-2016 MUESTRA DE CACAO CON Pb Y Cd .rev.sp - 02/05/2016

**Análisis de grupos funcionales:**

Grupo funcional	Número de onda cm <sup>-1</sup>
-CH <sub>2</sub>	2923
-OH o -NH-	3540-3200 1205-885
Ester alifático	3010-2910 1765-1725 1385-1360 1280-1250 795-780
H <sub>2</sub> O	3840-2590 1820-1485





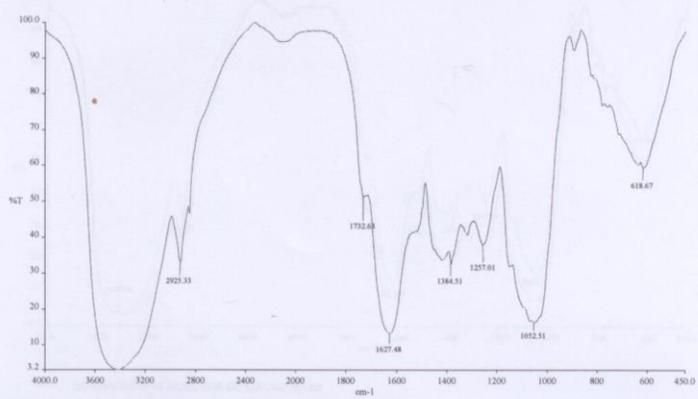
**ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**  
**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA (DECAB)**  
**CENTRO DE INVESTIGACIONES APLICADAS A POLÍMEROS**  
**C I A P**

Campus Politécnico José Rubén Orellana Ricaurte. Direc.: Ladrón de Guevara E11-253  
 Personas de Contacto: Tlga. Elizabeth Venegas  
 Troncal: 2976300 ext. 2122, 2120, 2121. E-mail: elisabeth.venegas@epn.edu.ec / lizvenegas4@yahoo.es



---

Quito- Ecuador  
**MUESTRA DE CACAO 19-04-2016**



DC-OT0055-2016 MUESTRA DE CACAO rev sp - 02/05/2016

PROFESIONAL RESPONSABLE  
DEL ANÁLISIS

AUTORIDAD AUTÉNTICADORA  
DIRECTOR CIAP

**Análisis de grupos funcionales:**

Grupo funcional	Número de onda cm <sup>-1</sup>
-CH <sub>2</sub>	2923
-OH o -NH-	3540-3200 1205-885
Ester alifático	3010-2910 1765-1725 1385-1360 1280-1250 795-780
H <sub>2</sub> O	3840-2590 1820-1485

Página 3 de 4 

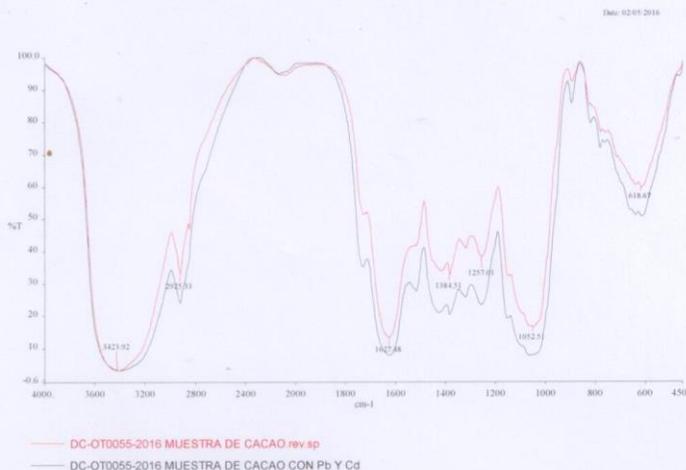


ESCUELA POLITECNICA NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA (DECAB)  
CENTRO DE INVESTIGACIONES APLICADAS A POLÍMEROS  
C I A P



Campus Politécnico José Rubén Orellana Ricaurte. Direc.: Ladrón de Guevara E11-253  
Personas de Contacto: Tlga. Elizabeth Venegas  
Troncal: 2976300 ext. 2122, 2120, 2121 E-mail: [elisabeth.venegas@epn.edu.ec](mailto:elisabeth.venegas@epn.edu.ec) / [lizvenegas4@yahoo.es](mailto:lizvenegas4@yahoo.es)

Quito- Ecuador  
ESPECTROS SOBREPUESTOS



PROFESIONAL RESPONSABLE  
DEL ANÁLISIS

Dr. Iván Changó V

AUTORIDAD AUTÉNTICADORA  
(DIRECTOR CIAP)

Ing. Francisco Quiroz  
E.P.H.

QUEJAS Y SUGERENCIAS

El cliente puede canalizar las quejas sobre los resultados de los análisis, sobre el tiempo de entrega del informe u otro aspecto, a través del Jefe del DECAB ([francisco.quiroz@epn.edu.ec](mailto:francisco.quiroz@epn.edu.ec)) hasta 8 días después de la entrega del informe. En el DECAB se mantiene un registro de quejas y sugerencias con el fin de mejorar el servicio.

El laboratorio no se responsabiliza por el muestreo realizado antes de la entrega de las muestras al DECAB, pero si se responsabiliza de las muestras recibidas en las condiciones tal como las entrega el cliente.



## ANEXO B: ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

 <b>CESEMIN</b> Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos <b>UNIVERSIDAD DE CUENCA</b>	<b>REPORTE DE RESULTADOS</b>	N° RMG1080-1086 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	--------------------------------

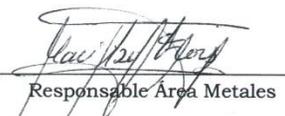
**CLIENTE:** DRA. LUISA MAYRA VERA CABEZAS  
**MUESTRA:** AGUA (8)  
**FECHA:** 2016-03-29

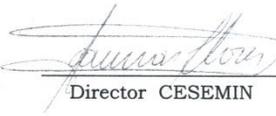
## ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Pb mg/l
M1	9,63
M2	N.C.
M3	3,28
M4	8,05
M5	9,14
M6	9,46
M7	9,48
M8	9,60

## OBSERVACIONES:

1. N.C.: No Cuantificado. Límite de cuantificación de Pb 0,25mg/l
2. Método: Lectura directa por Absorción Atómica
3. Fecha de recepción de muestra: 2016-03-29

  
 Responsable Área Metales

  
 Director CESEMIN

cc. archivo  
mfz

**Notas:** Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.  
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.  
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.  
 Los datos sobre la muestra. Incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec  
 Cuenca - Ecuador  
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>



 <b>CESEMIN</b> Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos <b>UNIVERSIDAD DE CUENCA</b>	<b>REPORTE DE RESULTADOS</b>	N° RMG Hoja 1 de 1
--	------------------------------	-----------------------

**CLIENTE:** DRA. LUISA MAYRA VERA CABEZAS  
**MUESTRA:** AGUA (7)  
**FECHA:** 2016-03-11

### ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cd mg/l	Pb mg/l
Muestra 1 Cd	9,22	
Muestra 2 Pb	--	9,18
Muestra 3 Cd	0,37	--
Muestra 4 Cd	0,30	--
Muestra 5 Cd	0,46	--
Muestra 6 Pb	--	1,12
Muestra 7 Pb	--	1,17

#### OBSERVACIONES:

- Método: Lectura directa por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2016-03-11

  
 Responsable Área Metales

  
 Director CESEMIN

cc. archivo  
mfz

**Notas:** Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.  
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del **CESEMIN**.  
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.  
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín-Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec  
 Cuenca - Ecuador  
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>



 <b>CESEMIN</b> Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos <b>UNIVERSIDAD DE CUENCA</b>	<b>REPORTE DE RESULTADOS</b>	N° RMG 1054-1056 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	---------------------------------

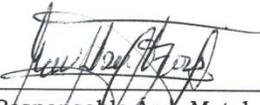
**CLIENTE:** DRA. LUISA MAYRA VERA CABEZAS  
**MUESTRA:** AGUA (3)  
**FECHA:** 2016-03-15

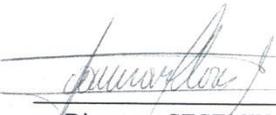
### ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cd mg/l	Pb mg/l
Solución Pb-Cd	5,01	4,60
Solución Pb-Cd M2	0,89	0,40
Solución Pb-Cd M3	4,50	4,00

### OBSERVACIONES:

- Método: Lectura directa por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2016-03-15

  
 Responsable Área Metales

  
 Director CESEMIN

cc. archivo  
mfz

**Notas:** Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.

Este informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN. El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente. Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec  
 Cuenca - Ecuador  
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>