

UNIVERSIDAD DE CUENCA



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

**“REMOCIÓN DE PLOMO Y CADMIO PRESENTE EN AGUAS
RESIDUALES MINERAS MEDIANTE BIOSORCIÓN EN
COLUMNAS CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO”**

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

AUTOR:

DANIEL FRANCISCO BERMEJO CAMPOS

C.I. 0106552623

TUTORA:

DRA. MARÍA FERNANDA UGUÑA ROSAS MSc.

C.I. 0103782280

CUENCA-ECUADOR

2016



RESUMEN

En la Provincia del Oro sector de Portovelo se encuentran ubicadas algunas minerías artesanales cuyos residuos, producto de la extracción, contaminan las aguas de los ríos, encontrándose que el plomo y el cadmio están fuera de la norma TULSMA. En este trabajo se realizó un estudio en columnas de lecho fijo utilizando como biosorbentes la cáscara de cacao y el bagazo de caña para lo cual se prepararon soluciones sintéticas con características similares a las encontradas en las aguas residuales de las minas. Para describir el comportamiento en columnas del proceso de adsorción de los iones Pb^{+2} y Cd^{+2} se usaron diferentes modelos matemáticos como Yoon-Nelson, Thomas y Dosis- Respuesta. Se demostró mediante la modelación del proceso que los parámetros calculados teóricamente se aproximan a los experimentales. El modelo de Yoon y Nelson y Dosis-respuesta reprodujeron satisfactoriamente la curva de ruptura en función del tiempo, por otra parte el modelo de Dosis - Respuesta es el que tiene un mejor ajuste para la simulación de la curva de ruptura en función del volumen del efluente tratado.

Palabras claves: Bagazo de Caña de azúcar, cáscara de cacao, biosorción de metales pesados, plomo, cadmio, modelación matemática, curva de ruptura.



ABSTRACT

In the province of the Oro sector of Portovelo, are located some artisanal mining companies whose residues, product of the extraction, pollute the waters of the rivers and through analysis it has been encountered that lead and cadmium are outside the norm TULSMA. In this work a study was performed on fixed bed columns using as biosorbents cocoa shell and sugar cane bagasse for which were prepared synthetic solutions with similar characteristics encountered in the wastewater of the mines. To describe the behavior in columns in the process of adsorption of the lead ions and cadmium ions were used different mathematical models as Yoon-Nelson, Thomas and dose-response. Through the modeling of the process was demonstrated that the studied parameters theoretically approach to them experimental. The model of Yoon and Nelson and dose-response reproduced satisfactorily the curve of rupture in function of time, furthermore the model of dose - response is the one that has a best adjustment for the simulation of the curve of rupture in function of the volume of treated effluent.

Key words: Sugar cane bagasse, shell of cocoa, biosorption of heavy metals, lead, cadmium, mathematical modeling, curve of rupture.



Contenido

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
INDICE DE TABLAS	8
INDICE DE FIGURAS	11
CLÁUSULA DE DERECHOS DE AUTOR	15
CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL	16
DEDICATORIA	17
AGRADECIMIENTOS	18
INTRODUCCIÓN	19
IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	20
OBJETIVOS	21
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO	22
1.1 Antecedentes	22
1.2 Metales pesados	23
1.2.1 Generalidades	23
1.2.1.1 Definición	23
1.2.1.2 Origen	23
1.2.1.3 Clasificación	24
1.2.2 Contaminación por metales pesados y problemática ambiental	24
1.2.3 Plomo	25
1.2.3.1 Fuentes naturales y antropogénicas	25
1.2.3.2 Emisiones al ambiente	26
1.2.3.3 Vías principales de exposición	26
1.2.3.4 Efectos al medio ambiente	26
1.2.3.5 Efectos en la salud humana	26
1.2.4 Cadmio	27
1.2.4.1 Fuentes naturales y antropogénicas	27
1.2.4.2 Emisiones al ambiente	27
1.2.4.3 Vías principales de exposición	27
1.2.4.4 Efectos al medio ambiente	28
1.2.4.5 Efectos a la salud humana	28
1.2.5 Procesos convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen	



metales pesados	29
1.2.6 Procesos no convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados	29
1.2.7 Legislación sobre metales pesados	30
1.3 Biosorción	30
1.3.1 Ventajas de la biosorción.....	31
1.3.2 Desventajas de la biosorción	32
1.3.3 Mecanismos implicados en la biosorción de metales pesados	32
1.3.4 Biosorbentes.....	33
1.3.4.1 Clasificación.....	33
1.3.5 Procesos de biosorción	33
1.3.5.1 Tipos de proceso.....	34
1.3.5.2 Factores que afectan el proceso de biosorción	35
1.3.6 Biomاسas utilizadas en otros estudios de biosorción	37
1.3.7 Biosorción en columnas de lecho fijo.....	39
1.3.7.1 Curva de ruptura	40
1.3.7.2 Cinética de adsorción.....	42
1.3.7.3 Modelado matemático de la biosorción en columnas	42
1.3.8 Alternativas de reutilización de los desechos generados en el proceso de biosorción en columnas	45
1.3.8.1 Desorción y regeneración de la biomasa	45
1.3.8.2 Calcinación de biomasa residual.....	46
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA.....	47
2.1 Caracterización de aguas residuales mineras	47
2.2 Biosorbentes	47
2.2.1 Preparación de los biosorbentes	47
2.2.1.1 Bagazo de caña	47
Obtención de los materiales biosorbentes.....	47
Lavado	47
Secado.....	48
Proceso de reducción y clasificación por tamaños	48
2.2.1.2 Cáscara de cacao	49
Obtención de los materiales biosorbentes.....	49



Lavado preliminar	49
Proceso de reducción y clasificación por tamaños de partículas	50
Lavado final	50
Secado	50
2.2.2 Caracterización de los biosorbentes	51
2.2.2.1 Propiedades químicas de la superficie	51
2.2.2.1.1 Determinación del punto de carga cero	51
2.2.2.1.2 Determinación de los sitios ácidos y básicos	51
2.2.2.1.3 Análisis de infrarrojo	52
2.2.2.2 Propiedades físicas	52
2.2.2.2.1 Densidad Real	52
2.2.2.2.2 Densidad Aparente	53
2.2.2.2.3 Determinación de la porosidad	53
2.3 Estudio del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo	53
2.3.1 Montaje experimental	54
2.3.2 Estudio hidrodinámico	55
2.3.3 Estudios de remoción	56
2.3.3.1 Obtención de las curvas de ruptura	56
2.3.3.2 Influencia del pH en la especiación de los metales	56
2.3.3.3 Influencia de la altura del lecho y el flujo en el proceso de biosorción	57
2.3.4 Estudio del comportamiento del proceso de biosorción en columna	57
2.4 Modelado matemático del proceso de biosorción en columnas	59
2.4.1 Modelo de Yoon-Nelson	59
2.4.2 Modelo de Thomas	59
2.4.3 Modelo de Dosis-Respuesta	60
2.5 Disposición de los residuos generados	60
CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
3.1 Caracterización de las aguas residuales mineras	61
3.2 Caracterización fisicoquímica de los biosorbentes	61
3.2.1 Propiedades físicas	61
3.2.1.1 Densidad real	61
3.2.1.2 Densidad aparente	62



3.2.1.3	Porosidad.....	63
3.2.2	Propiedades químicas	63
3.2.2.1	Punto de carga cero	63
3.2.2.2	Sitios ácidos y básicos	64
3.2.2.3	Análisis de infrarrojo.....	66
3.3	Biosorción en columnas	69
3.3.1	Estudio Hidrodinámico.....	69
3.3.2	Estudios de remoción	71
3.3.2.1	Influencia del pH en la especiación de los metales	71
3.3.2.2	Influencia de la altura del lecho y el flujo en el proceso de biosorción 73	
3.3.3	Proceso de biosorción en la remoción de Pb ⁺² y Cd ⁺² : Curvas de ruptura 78	
3.3.3.1	Bagazo de caña	78
3.3.3.2	Cáscara de cacao	81
3.3.4	Comparativa del comportamiento de biosorción de Pb ⁺² y Cd ⁺² entre el bagazo de caña y la cáscara de cacao.....	84
3.4	Modelamiento matemático de biosorción en columnas	88
3.4.1	Sistema Mono-componente (M-C).....	88
3.4.1.1	Bagazo de caña	88
3.4.1.2	Cáscara de cacao	93
3.4.2	Sistema Bi-componente (B-C)	98
3.4.2.1	Bagazo de caña	98
3.4.2.2	Cáscara de cacao	103
	CONCLUSIONES	109
	RECOMENDACIONES	110
	BIBLIOGRAFÍA	111



INDICE DE TABLAS

Tabla No. 1 Definiciones de los metales pesados según sus propiedades	23
Tabla No. 2 Metales pesados presentes en efluentes industriales.....	25
Tabla No. 3 Métodos convencionales de remoción de metales pesados en efluentes	29
Tabla No. 4 Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce	30
Tabla No. 5 Mecanismos implicados en la biosorción de metales pesados	32
Tabla No. 6 Revisión: Estudio de biosorción con otros biosorbentes en sistemas mono-componentes	38
Tabla No. 7 Revisión: Estudio de biosorción con otros biosorbentes en sistema mono-componente y bi-componente	39
Tabla No. 8 Condiciones de operación para el estudio hidrodinámico para el bagazo de caña	55
Tabla No. 9 Condiciones de operación para el estudio hidrodinámico para la cáscara de cacao	56
Tabla No. 10 Resultado de la caracterización de las aguas residuales mineras	61
Tabla No. 11 Resultados estimados de la densidad real para el bagazo de caña y cáscara de cacao	62
Tabla No. 12 Resultados estimados de densidad aparente para el bagazo de caña y cáscara de cacao	62
Tabla No. 13 Resultados estimados de porosidad para el bagazo de caña y cáscara de cacao	63
Tabla No. 14 Valores de pH inicial y pH final de las muestras analizadas	63
Tabla No. 15 Valores de solución añadida para la determinación de los sitios ácidos y básicos	65
Tabla No. 16 Cuantificación de los sitios ácidos y básicos	66
Tabla No. 17 Análisis de grupos funcionales para el bagazo de caña	67
Tabla No. 18 Análisis de grupos funcionales para la cáscara de cacao.....	68
Tabla No. 19 Resultados obtenidos del estudio hidrodinámico para el bagazo de caña	69
Tabla No. 20 Resultados obtenidos del estudio hidrodinámico para la cáscara de cacao	70



Tabla No. 21 Valores de pH al final del proceso de biosorción	73
Tabla No. 22 Resultados de las curvas de ruptura a diferentes alturas y flujos volumétricos.....	74
Tabla No. 23 Condiciones de operación para el estudio de biosorción de Pb y Cd con bagazo de caña.....	79
Tabla No. 24 Parámetros de las curvas de ruptura para la adsorción de Pb ⁺² y Cd ⁺² en columnas de lecho fijo empleando bagazo de caña	80
Tabla No. 25 Condiciones de operación para el estudio de biosorción de Pb y Cd con cáscara de cacao	81
Tabla No. 26 Parámetros de las curvas de ruptura para la adsorción de Pb ⁺² y Cd ⁺² en columnas de lecho fijo empleando cáscara de cacao.....	83
Tabla No. 27 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb ⁺² (Sistema M-C).....	89
Tabla No. 28 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Cd ⁺² (Sistema M-C)	90
Tabla No. 29 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb ⁺² (Sistema M-C)	91
Tabla No. 30 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Cd ⁺² (Sistema M-C)	92
Tabla No. 31 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb ⁺² (Sistema M-C)	93
Tabla No. 32 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Cd ⁺² (Sistema M-C)	95
Tabla No. 33 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb ⁺² (Sistema M-C)	96
Tabla No. 34 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Cd ⁺² (Sistema M-C)	97
Tabla No. 35 Parámetros obtenidos del modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb ⁺² y Cd ⁺² (Sistema B-C)	98



Tabla No. 36 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	99
Tabla No. 37 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	100
Tabla No. 38 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	101
Tabla No. 39 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	102
Tabla No. 40 Parámetros obtenidos del modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	103
Tabla No. 41 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	104
Tabla No. 42 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	105
Tabla No. 43 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	107
Tabla No. 44 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)	108



INDICE DE FIGURAS

Figura No. 1 Curva de ruptura típica del carbón activado, mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa (MTZ).....	40
Figura No. 2 Movimiento de la zona de transferencia a lo largo del lecho de la columna	41
Figura No. 3 Ciclo de biosorción-desorción.....	45
Figura No. 4 Obtención del bagazo de caña	47
Figura No. 5 Lavado del bagazo de caña.....	48
Figura No. 6 Proceso de secado del bagazo de caña	48
Figura No. 7 Proceso de molido del bagazo de caña	49
Figura No. 8 Proceso de tamizado y clasificación de partículas para el bagazo de caña	49
Figura No. 9 Lavado de la cáscara de cacao	50
Figura No. 10 Proceso de secado de la cáscara de cacao.....	50
Figura No. 11 Esquema de la columna de lecho fijo con flujo descendente para el proceso de biosorción con bagazo de caña y cáscara de cacao	54
Figura No. 12 Punto de carga cero del bagazo de caña y cáscara de cacao	64
Figura No. 13 Curvas de titulación para la determinación de los sitios ácidos a) bagazo de caña b) cáscara de cacao.....	65
Figura No. 14 Curvas de titulación para la determinación de los sitios básicos a) bagazo de caña b) cáscara de cacao.....	65
Figura No. 15 Espectro de infrarrojo para el bagazo de caña.....	67
Figura No. 16 Espectro Infrarrojo para la cáscara de cacao.....	68
Figura No. 17 Selección de parámetros de operación hidrodinámica de la columna para el bagazo de caña.....	70
Figura No. 18 Selección de parámetros de operación hidrodinámica de la columna para la cáscara de cacao	71
Figura No. 19 Diagrama de especiación del Pb^{+2}	72
Figura No. 20 Diagrama de especiación del Cd^{+2}	72
Figura No. 21 Curvas de ruptura para la biosorción de Pb^{+2} a diferentes alturas de lecho y flujo volumétrico con bagazo de caña	74



Figura No. 22 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en los tiempos de ruptura y saturación	75
Figura No. 23 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en la capacidad de adsorción	76
Figura No. 24 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en la longitud de lecho no utilizado	76
Figura No. 25 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en la capacidad máxima de adsorción	77
Figura No. 26 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en el porcentaje de remoción	77
Figura No. 27 Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} en una columna de lecho fijo relleno con bagazo de caña en sistema mono-componente	79
Figura No. 28 Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} en una columna de lecho fijo relleno con bagazo de caña en sistema bi-componente	80
Figura No. 29 Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} en una columna de lecho fijo relleno con cáscara de cacao en sistema mono-componente	82
Figura No. 30 Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} en una columna de lecho fijo relleno con cáscara de cacao en sistema bi-componente	83
Figura No. 31 Comparación de tiempos de ruptura en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	85
Figura No. 32 Comparación de tiempos de saturación en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	85
Figura No. 33 Comparación del volumen de efluente tratado en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	86
Figura No. 34 Comparación de la capacidad de adsorción en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	86
Figura No. 35 Comparación de la capacidad máxima de adsorción en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	87
Figura No. 36 Comparación de la capacidad de adsorción en el equilibrio en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	87
Figura No. 37 Comparación del porcentaje de remoción en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao	88
Figura No. 38 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb^{+2} con las	



obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña	89
Figura No. 39 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña	90
Figura No. 40 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña	91
Figura No. 41 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña	92
Figura No. 42 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao	94
Figura No. 43 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao	95
Figura No. 44 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao.....	96
Figura No. 45 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao.....	97
Figura No. 46 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C	99
Figura No. 47 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C.....	100
Figura No. 48 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C.....	101
Figura No. 49 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C	102
Figura No. 50 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C	103



- Figura No. 51** Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb^{+2} y Cd^{+2} con las obtenidas por el modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con cáscara de cacao en sistema B-C..... 104
- Figura No. 52** Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb^{+2} y Cd^{+2} con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao en sistema Bi-Componente..... 105
- Figura No. 53** Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb^{+2} y Cd^{+2} con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao en sistema B-C 106
- Figura No. 54** Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb^{+2} y Cd^{+2} con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cacao en sistema B-C 107
- Figura No. 55** Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb^{+2} y Cd^{+2} con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cáscara de cacao en sistema B-C..... 108



CLÁUSULA DE DERECHOS DE AUTOR



Universidad de Cuenca
Clausula de derechos de autor

Yo, Daniel Francisco Bermejo Campos, autor de la tesis "Remoción de plomo y cadmio de aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y 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 hiciera de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autor.

Cuenca, 17 de octubre de 2016

Daniel Francisco Bermejo Campos

C.I: 0106552623



CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL



Universidad de Cuenca
Clausula de propiedad intelectual

Yo, Daniel Francisco Bermejo Campos, autor de la tesis "Remoción de plomo y cadmio de aguas residuales mineras mediante biosorción en columnas con bagazo de caña y cáscara de cacao", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 17 de octubre de 2016

Daniel Francisco Bermejo Campos

C.I.: 0106552623



DEDICATORIA

Todo el esfuerzo dedicado en este proyecto de investigación va dedicado primero al Dios de la vida y del amor que sin Él nada sería posible, a mi esposa Angie quien supo animarme y comprenderme en todo este largo trayecto en el que fue mi pilar anímico, a mi hija Danielita que siempre es y será mi mayor motivación para seguir adelante en este bello viaje que es la vida, a mis padres quienes siempre me apoyaron e incentivado desde el principio en no solo terminar esta carrera sino para ser una persona de bien, a mis hermanas que desde que tan lejos o cerca estén me han sabido dar una palabra de aliento en los momentos más justos, a mis sobrinas y sobrinos que están por venir que con su sola presencia alegran mis días, a todos los que siempre supieron darme una mano y estuvieron pendientes de mí y finalmente a Belén que aunque no estés físicamente, tu presencia espiritual siempre me ha alentado a que no hay meta imposible.

Daniel Francisco Bermejo Campos.

“Sabemos lo que somos, pero aún no sabemos lo que podemos llegar a ser”.

William Shakespeare.



AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero reconocimiento y gratitud:

A todo el grupo del Centro de Estudio Ambiental de la Universidad de Cuenca por abrirme las puertas a este proyecto de investigación y haberme acogido con mucha cordialidad.

A la Dra. María Fernanda Uguña, tutora de este proyecto por su motivación y apoyo incondicional, sin el cual no hubiera sido posible.

A la Dra. Mayra Vera asesora del presente proyecto por sus sabias enseñanzas, por el conocimiento compartido, la paciencia y por hacer que el día a día haya sido interesante y gratificante.

A la Ing. Diana Brazales por toda su ayuda brindada y por hacer del laboratorio un entorno más acogedor.

Finalmente, a todos aquellos que siempre se preocuparon y me han ayudado de una u otra forma.



INTRODUCCIÓN

Los avances en la ciencia y la tecnología desde la revolución industrial, han aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales; sin embargo, esto ha generado perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos elementales. El desarrollo de las actividades humanas, principalmente la industrial, ha provocado un aumento de las emisiones de sustancias, muchas de ellas contaminantes, cuya introducción al medio puede dificultar la capacidad de auto limpieza de los ecosistemas receptores y por lo tanto dar como resultado la acumulación de contaminantes a niveles problemáticos y perjudiciales (Calero, Blázquez, Hernáinz, Ronda, & Martín-Lara, 2012).

En las últimas décadas se ha producido un incremento sustancial de la contaminación ambiental, no solo en nuestro país, sino que a nivel mundial (Cuadros Villagra, 2013). A nivel industrial una de las áreas más contaminantes es la minería, genera compuestos altamente tóxicos y entre ellos se encuentran los metales pesados, los cuales son descargados en fuentes de agua cercanas, las cuales causan serios problemas al medio ambiente. Hoy en día se sabe mucho sobre los efectos de metales pesados, en el ser humano por mencionar: se ha relacionado con el retraso en el desarrollo, los distintos tipos de cáncer, dolor de riñón, e incluso la muerte en algunos casos (Kumar Karna, 2013), mientras que en los organismos vivos inhiben su crecimiento y actividad biológica (Valencia & Castellar, 2013).

Es por eso que a lo largo de los años se han creado diversos métodos para la remoción de estos metales pesados tóxicos, entre los cuales los métodos convencionales que incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, resultan, en algunos casos, costosos e ineficaces especialmente cuando la concentración de metales es muy baja (Castellar Ortega, 2012).

Según Areco (2011), en la mayoría de países se han establecido normativas que regulan las cantidades máximas de metal que puede contener un efluente antes de ser vertido al medio acuático y así evitar la contaminación del medio en la fuente de origen, que muchas de las veces no puede ser cumplida por las industrias contaminantes por los costos que demanda. Últimamente se han enfocado en los estudios de biosorción como una alternativa novedosa en el tratamiento de efluentes, además como un método seguro y rentable, especialmente para el tratamiento de los altos volúmenes de soluciones con concentraciones bajas de metal.

La importancia de estudiar el proceso de biosorción es reconocer como intervienen los diferentes mecanismos, el pH, la temperatura, la fuerza iónica, los sitios de unión y la presencia de otros iones en la efectividad de remoción y poder predecir mediante modelos matemáticos los parámetros característicos y ser aplicados a escala industrial.



IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua por metales pesados: plomo y cadmio, se atribuye a procesos industriales de metalurgia, galvanoplastia, aleaciones y chapeado de metales, así como al desecho de baterías, anticongelantes de uso doméstico y automotriz que micro y medianas empresas llevan a cabo con escasa regulación ambiental, por lo que la contaminación del agua de los ríos y los mantos freáticos que abastecen las zonas urbanas, se ha convertido en un problema ambiental y de salud humana muy grave (Areco, 2011). Actualmente la minería es una alarma en la contaminación ambiental ya que sus tratamientos son obsoletos, por lo que para el presente estudio se ha considerado los efluentes generados por la industria minera.

Las tecnologías actuales para la eliminación de metales son extremadamente caras o complicadas, especialmente en disoluciones con menos de 100 mg.L^{-1} de metales (Rivera, Garza, Almaguer, & Loredó, 2010), además generan otros desechos tóxicos (lodos residuales) y en algunos casos es difícil alcanzar y mantener los estrictos requerimientos regulatorios (Izquierdo, 2010). Por lo que, urge encontrar nuevas tecnologías o materiales para la remoción de metales, donde la biosorción es observada como una nueva alternativa de remoción de metales sobre los procesos tradicionales de eliminación en aguas de desecho (Sala et al., 2010).

Según Muñoz Torres (2007), la biosorción de metales pesados utilizando diferentes biomásas (residuos agroindustriales o restos orgánicos que se consideran material de compostaje) aún está en etapa de investigación; a pesar de que en otros estudios ha presentado ventajas en comparación con las técnicas convencionales de remoción de metales pesados, es importante determinar cuáles son las biomásas con mayor capacidad de adsorción para poder ser aplicados en el futuro a nivel industrial.

En consecuencia, es importante encontrar materiales alternativos de bajo costo y no convencionales en lugar de biosorbentes tradicionales como el carbón activado, que si bien este ha demostrado tener éxito en la eliminación de metales pesados, su aplicación se ha limitado debido a sus dificultades de regeneración y su costosa adquisición (Khitous, Moussous, Selatnia, & Kherat, 2015; Villada, Hormaza, & Casis, 2014)(Villada et al., 2014). Por esta razón se pretende estudiar el bagazo de caña y la cáscara de cacao para determinar su eficacia como biosorbente mediante columnas de lecho empacado.

Con todo lo descrito se plantea la siguiente hipótesis: ¿Es posible la remoción de Plomo y Cadmio de las aguas residuales mineras a través de columnas utilizando la cáscara de cacao y el bagazo de caña como biosorbentes?



OBJETIVOS

Objetivo General:

- Modelar la biosorción de Plomo y Cadmio en columnas rellenas con la cáscara de cacao y el bagazo de caña como biosorbentes.

Objetivos específicos:

- Determinar las propiedades físico-químicas de los biosorbentes (cáscara de cacao y bagazo de caña).
- Realizar el estudio hidrodinámico de la columna con los dos biosorbentes (cáscara de cacao y bagazo de caña).
- Simular el proceso de biosorción en columna a escala de laboratorio para estudiar los parámetros experimentales que afectan el proceso.
- Modelar las curvas de ruptura de la biosorción Pb^{2+} y Cd^{2+} en columnas rellenas con bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao para diferentes condiciones de operación.



CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

Desde la revolución industrial, los avances científicos y tecnológicos han evolucionado la capacidad del ser humano para aprovechar y explotar los recursos naturales; sin embargo, esto ha generado una serie de alteraciones en los ciclos biológicos, geológicos, hidrológicos y químicos (Tenorio Rivas, 2006). Actualmente existe una preocupación a nivel mundial por la contaminación de las aguas a nivel industrial y en los últimos años la expansión de la población y urbanización no planificada, han contribuido en gran medida a la contaminación del agua y suelos circundantes. (Fadzil, Ibrahim, & Hanafiah, 2016).

El agua es uno de los principales elementos para la vida, tanto para los ecosistemas acuáticos como para los terrestres. Las características químicas del agua la convierten en un buen solvente para distintas sales y gases esenciales para la supervivencia de las especies, así como también para compuestos tóxicos (Areco, 2011).

El agua se está moviendo constantemente entre la hidrósfera, la atmósfera, la litósfera y la biósfera, e sus diferentes estados; esta circulación interminable del agua de la tierra se denomina ciclo hidrológico (Agouborde Manosalva, 2008), durante su recorrido recoge muchas sustancias por zonas agrícolas e industriales en su mayoría tóxicos, los cuales ya disueltos generan graves impactos tanto en los seres vivos como en el ecosistema, es por eso que existen varios procesos para el tratamiento de aguas residuales con el objetivo de proteger los cuerpos de agua evitando la descarga de aguas contaminadas y obtener un agua de calidad adecuada para su reutilización o vertimiento, teniendo en cuenta la legislación vigente del TULSMA (Leiva, Martínez, Esperanza, Rodríguez, & Gordiz, 2012).

Estos procesos se caracterizan por remover hasta el 99 % de la toxicidad de estas sustancias; sin embargo, y a pesar de su eficacia, el alto costo de instalación y mantenimiento de estas tecnologías hace imposible su aplicación a las pequeñas y medianas empresas. (Tovar, Ortiz, & Rangel, 2012). Entre los residuos que representan mayor riesgo para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas en general están los metales pesados, debido a su toxicidad a bajas concentraciones (Vera, Uguña, García, Flores, & Vázquez, 2015). En consecuencia, el sector productivo que trabaja con metales pesados sigue generando descargas acuosas con metales altamente contaminantes, siendo el sector minero uno de los principales contribuyentes en este tipo de contaminación.

Los efluentes que genera la minería a cielo abierto y subterráneo se caracterizan por tener un pH bajo, elevadas concentraciones de hierro, sulfatos y metales pesados de composición variable, cuya carga depende del tipo de depósito de los minerales originarios. Estos pueden tratarse con productos químicos como cal y carbonato de



sodio, lo que resulta en la producción de lodos voluminosos, que representan otro problema ambiental y costos adicionales (Rojas, Guerrero, Vásquez, & Valencia, 2012).

1.2 Metales pesados

1.2.1 Generalidades

Los metales como Fe, Mn, Mo, Cu y Zn, ejercen efectos biológicos que pueden ser beneficiosos, y bien pueden ser considerados como esenciales para el correcto crecimiento y funcionamiento de plantas, animales y humanos; o perjudiciales para los organismos ya que al no ser biodegradables, tienden a acumularse causando numerosas enfermedades y trastornos, (Tovar et al., 2012); además son uno de los principales contaminantes de aguas marinas, terrestres, industriales y hasta de aguas tratadas (Areco, 2011); por lo que es de suma importancia controlar dichas emisiones al medio ambiente, tratando de evitar el problema desde la fuente de emisión, antes de que estos entren en la complejidad de los ecosistemas (Á. Hernández Sánchez, 2008).

1.2.1.1 Definición

Existen amplias definiciones para los metales pesados basándose en el peso atómico, número atómico y toxicidad, las cuales están resumidas en la Tabla 1.

Tabla No. 1 Definiciones de los metales pesados según sus propiedades

Propiedades	Definiciones
<i>Peso atómico</i>	<ul style="list-style-type: none"> → Metales con peso molecular mayor que el sodio. → Elementos metálicos con pesos atómicos mayores a 40. → Metales de elevado peso atómico, particularmente aquellos metales de transición que son tóxicos y que no pueden ser procesados por organismos vivos.
<i>Número atómico</i>	<ul style="list-style-type: none"> → Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio.
<i>Basadas en la toxicidad</i>	<ul style="list-style-type: none"> → Elementos utilizados comúnmente en la industria y que genéricamente son tóxicos para animales y para procesos aerobios y anaerobios. → Término con el cual se denomina a elementos tales como el plomo, cadmio, mercurio; elementos que son de naturaleza tóxica.

Fuente: (Agouborde Manosalva, 2008)

1.2.1.2 Origen

La presencia de metales pesados en aguas subterráneas y superficiales, puede ser resultado de procesos naturales y de actividades antropogénicas, siendo esta última



la principal responsable del incremento de los niveles de metales pesados en el ambiente (Agouborde Manosalva, 2008).

1.2.1.3 Clasificación

Según Navarro-Aviño, Aguilar Alonso, & López-Moya (2007), se pueden clasificar los metales en dos grupos:

- **Oligoelementos o micronutrientes.**- Necesarios en pequeñas cantidades para los organismos, pero tóxicos una vez pasado cierto umbral.
- **Sin función biológica conocida.**- Son aquellos que no son metabolizados por el organismo y se acumulan en los tejidos, produciendo efectos adversos en la salud.

Los elementos pertenecientes a estos dos grupos también varían según los diferentes autores. Además, cuando se habla de metales pesados tampoco se especifica el estado del elemento, es decir, si se trata del elemento puro, o de algunos o la totalidad de sus diversos estados de oxidación (compuestos), que no presentan las mismas propiedades físicas, químicas ni tóxicas. Este aspecto complica todavía más su clasificación.

1.2.2 Contaminación por metales pesados y problemática ambiental

Los metales pesados, una vez liberados al ambiente, circulan entre los ciclos bióticos y abióticos, y debido a que son bioacumulables, persistentes y no biodegradables pueden permanecer por cientos de años en los cuerpos de agua (Volesky, 2003).

La permanencia de estos elementos tóxicos a lo largo del tiempo ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades considerables en el ambiente, produciendo numerosos efectos sobre la salud y el equilibrio de los ecosistemas (Zapata & García Ávila, 2014). Entre los más peligrosos se encuentran el plomo, mercurio, arsénico y cadmio, para los cuales no se ha encontrado función biológica alguna (Pérez & Azcona, 2012).

El problema de la contaminación por metales tóxicos surge como resultado de las actividades humanas: la industria, agricultura y la eliminación de residuos mineros; estos contaminantes son descargados al medio ambiente alcanzando concentraciones por encima de los valores permisibles en las legislaciones internacionales, siendo los recursos hídricos, los de mayor riesgo por su alta velocidad de propagación; los metales pesados al estar presentes en altas concentraciones en las descargas industriales, pueden causar cambios físicos, químicos y biológicos en la composición de los cuerpos de agua, tales como: turbiedad, aumento de la demanda de oxígeno, cambios en el pH entre otros. Igualmente pueden generar la muerte de organismos superiores, además de



comprometer seriamente la calidad del agua que sea requerida para el consumo humano (Vera et al., 2015), su efecto tóxico sobre seres vivos se da por la inhibición o bloqueo de las actividades biológicas, causando daños irreversibles (Zapata & García Ávila, 2014).

Según Tovar, Ortiz & Rangel (2012), en los últimos tiempos esta problemática ha tenido un notorio crecimiento, debido a que dichos metales son de uso generalizado y se encuentran frecuentemente en las aguas residuales industriales. La liberación de los efluentes que contienen estos iones metálicos supone una amenaza no sólo para la vida acuática, sino también a toda la cadena alimentaria, a lo largo de la cual se acumulan a mayor concentración, y no se degradan por ningún método. La toxicidad de los metales pesados se puede analizar desde diferentes puntos de vista: toxicidad a largo plazo; transformación a formas más tóxicas; entre otras. Algunos metales como el mercurio y el cadmio, son muy tóxicos, incluso en concentraciones del orden de 0,001 a 0,1 mg/L.

A continuación, en la Tabla 2 se expone los tipos de metales que se encuentran presentes en los diferentes tipos de industria.

Tabla No. 2 Metales pesados presentes en efluentes industriales

Tipo de industria	Cu	Ni	Hg	Pb	Cd	Cr
Refinerías de petróleo	X	X		X		X
Pulpa y papel	X	X	X	X		X
Textiles	X	X		X	X	X
Metalúrgicas		X		X	X	X
Químicos orgánicos			X	X	X	X
Químicos inorgánicos			X	X	X	X
Plásticos						
Curtiembres						X
Mineras	X		X	X	X	
Drenaje ácido de minas	X					
Galvanoplastia	X	X		X		X

Fuente: (Agouborde Manosalva, 2008)

1.2.3 Plomo

El plomo es un metal de color gris azulado, suave y maleable, usado en varios procesos industriales (Dávila Guzmán, 2012) con una masa atómica de 207,2 uma, punto de fusión 327,5 °C y punto de ebullición 1740 °C. Su estructura en estado metálico es cristalina cúbica, con una densidad de 11,34 g.cm⁻³. El plomo se obtiene de las minas de galena y de los sulfuros de plomo y se separa calentando el mineral a bajas temperaturas (A. Hernández Sánchez, 2008).

1.2.3.1 Fuentes naturales y antropogénicas

El plomo existe naturalmente en la corteza terrestre y está presente en un gran



número de minerales de donde es extraído y procesado para usos diversos (A. Hernández Sánchez, 2008).

Entre las principales fuentes de contaminación ambiental destacan la explotación minera, la metalurgia, las actividades de fabricación y reciclaje y, en algunos países, el uso persistente de pinturas y gasolinas con plomo. Más de tres cuartas partes del consumo mundial de plomo corresponden a la fabricación de baterías de plomo-ácido para vehículos de motor (OMS, 2015).

1.2.3.2 Emisiones al ambiente

La gran mayoría de la contaminación por plomo se debe a las descargas directas de aguas residuales a cuerpos de agua (Dávila Guzmán, 2012).

1.2.3.3 Vías principales de exposición

Según lo expuesto por Rodríguez & Espinal (2008), a nivel mundial se consideran ocho principales fuentes de exposición, las cuales son:

- Gasolina con plomo (usado como antidetonante)
- Uso de loza de barro vidriada para cocinar
- Pinturas con plomo
- Juguetes de metal
- Alimentos almacenados en latas con soldadura de plomo
- Cosméticos y medicamentos folklóricos
- Emisiones industriales
- Humo de los cigarros

1.2.3.4 Efectos al medio ambiente

Según 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. 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.

1.2.3.5 Efectos en la salud humana

Según la OMS (2015), el plomo es una sustancia tóxica que se va acumulando en el organismo afectando a diversos sistemas, con efectos especialmente dañinos en los niños de corta edad pudiendo alcanzar el cerebro, el hígado, los riñones y se almacena en los tejidos óseos, donde se va acumulando con el paso del tiempo. Dentro del organismo no juega ningún papel en la fisiología humana, por lo que su nivel ideal en sangre debería ser cero (Rodríguez & Espinal, 2008).



1.2.4 Cadmio

El cadmio es un metal dúctil de color blanco y cierto tono azulado, que habitualmente se obtiene como subproducto de la obtención de zinc y otros procesos. El cadmio tiene un número atómico 48 y un peso atómico de $112,4 \text{ g mol}^{-1}$, este metal pertenece al grupo divalente de la tabla periódica como el mercurio y el zinc. Tiene la característica de presentar una presión de vapor relativamente alta razón por la cual, su vapor se oxida muy velozmente en presencia de aire para producir óxido de cadmio. Algunos compuestos de cadmio como el sulfuro, carbonato y óxido de cadmio son insolubles en agua, estos pueden convertirse en sales solubles bajo la influencia de oxígeno y ácidos. Por lo contrario los sulfatos, nitratos y haluros de cadmio son totalmente solubles en agua (Ordoñez Vinueza & Moreno Farfán, 2013).

1.2.4.1 Fuentes naturales y antropogénicas

El cadmio no se encuentra en el ambiente como un metal puro; es más abundante en la naturaleza en forma de óxidos complejos, sulfuros y carbonatos en el zinc, plomo y menas de cobre (Pérez & Azcona, 2012), además el cadmio es liberado por las emisiones volcánicas y por la quema de combustibles fósiles y de biomasa (Mendoza & Molina, 2015).

Las fuentes antropogénicas del cadmio se generan principalmente por la industria de fundición de metales, fertilizantes, extracción minera y en la generación de lodos residuales (Pérez & Azcona, 2012).

1.2.4.2 Emisiones al ambiente

El cadmio es uno de los contaminantes más tóxicos en las aguas residuales que se introducen en el agua de la minería metálica, placas, baterías, pesticidas, y pigmentos (Khitous et al., 2015).

En procesos de combustión el cadmio viaja en partículas menores a $10\mu\text{m}$, lo que las hace accesibles a ser inhaladas, además de poder viajar grandes distancias con ayuda de los vientos, en procesos de fundición las partículas son más grandes y por lo tanto se desplazan a menores distancias del punto de emisión (Muñoz Torres, 2007).

1.2.4.3 Vías principales de exposición

La exposición al cadmio en los seres humanos se produce generalmente a través de dos fuentes: por vía oral (ingestión de alimentos y aguas contaminadas) y por inhalación (Martín, 2008).

Según Pérez & Azcona (2012), en la población general la comida y los cigarrillos son sus principales fuentes de exposición, la cual suele ser de carácter crónico, esta exposición también puede darse a través de líquidos, ya sea por las cañerías que



contienen cadmio en sus soldaduras o por el agua que ha sido contaminada por las fábricas que tiran sus desechos al río, como las que hacen acabado de metales, electrónica, manufactura de pigmentos baterías, estabilizadores plásticos, plaguicidas (fungicidas), electrodeposición, minería entre otras.

1.2.4.4 Efectos al medio ambiente

El cadmio llega a los ambientes acuáticos debido a las actividades metálico-industrial (Colangelo & Abbiatti, 2003), ya en el agua 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 & Higuera, 2005).

Se considera que es particularmente tóxico y responsable de la grave disminución de la actividad biológica (Khitous et al., 2015). Un dato trascendental es que menos de 5% del metal puede ser reciclado, por lo que es importante considerar la contaminación ambiental que provoca (Pérez & Azcona, 2012).

1.2.4.5 Efectos a la salud humana

Los efectos tóxicos del cadmio se manifiestan especialmente en los huesos y riñones y las personas que tienen bajas reservas de hierro son particularmente vulnerables a estos efectos adversos, el resultado de la ingestión provoca varias enfermedades como dolor epigástrico, náuseas, vómitos, diarrea grave y hemorragia (Khitous et al., 2015). Los efectos en la salud son como los de cualquier sustancia peligrosa y dependen de la dosis, la duración y el tipo de exposición (Pérez & Azcona, 2012).



1.2.5 Procesos convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados

Hay diversos métodos en el tratamiento de metales pesados disueltos en soluciones acuosas.

Tabla No. 3 Métodos convencionales de remoción de metales pesados en efluentes

Método	Definición
<i>Ósmosis Inversa</i>	Eliminación de iones metálicos por permeabilidad a través de membranas semipermeables. La ósmosis inversa es capaz de remover hasta el 99.5 % de la contaminación.
<i>Electrodiálisis</i>	Es un proceso de separación en el que se combina el efecto osmótico y el electrolítico para separar especies iónicas de una solución acuosa.
<i>Ultrafiltración</i>	Es una operación de separación que comparte características de una filtración tradicional y la ósmosis inversa.
<i>Intercambio Iónico</i>	Proceso por el cual ciertos iones no deseados son cambiados por otros iones, que están unidos a las partículas de una resina; normalmente los iones hidrógeno de la resina, se cambian por los cationes, y los iones hidroxilo de la resina se cambian por los aniones.
<i>Precipitación química</i>	Se entiende como la formación por acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles con los iones metálicos indeseables contenidos en aguas residuales.

Fuente: (Tovar et al., 2012)

Se puede decir que, en general, estos tratamientos resultan ineficientes cuando los metales pesados se encuentran a bajas concentraciones, producen residuos secundarios, como lodos que deben ser tratados (Pinzón-Bedoya & Cardona Tamayo, 2008), al mismo tiempo que exigen altos costos operacionales, gastos por insumos y otros requerimientos energéticos (Leiva et al., 2012), que no son adecuados para las industrias de pequeña escala (Khitous et al., 2015).

Según Plaza Cazón (2012), esta es la razón por la que se buscan tecnologías alternativas que puedan reducir la concentración de los metales pesados por debajo de los niveles máximos permitidos por la legislación y que además permitan la recuperación y reutilización de los metales pesados, a costos más asequibles en el tratamiento de los efluentes industriales.

1.2.6 Procesos no convencionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados

Dentro de los procesos no convencionales para el tratamiento de efluentes se encuentra la biosorción, la cual incita el uso de materiales naturales renovables de



bajo costo que posean características adecuadas como materiales biosorbentes (Pinzón-Bedoya & Cardona Tamayo, 2008).

Según Sala & otros (2010) la biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados por la unión pasiva a la biomasa no viva a partir de soluciones acuosas (el mecanismo de remoción no está controlado por el metabolismo).

En comparación con los métodos convencionales, la biosorción es más preferida debido a su alta eficiencia, facilidad de manejo, disponibilidad de varios biosorbentes, adsorción selectiva de iones metálicos, el tiempo de funcionamiento corto, y la posibilidad de regeneración de material (Khitous et al., 2015).

1.2.7 Legislación sobre metales pesados

En la República del Ecuador la ley ambiental que rige y regula el recurso agua está descrito en la normativa ecuatoriana TULSMA, en el libro VI, Anexo 1 “NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA” que establece:

- Los límites permisibles, disposiciones y prohibiciones para las descargas en cuerpos de aguas o sistemas de alcantarillado.
- Los criterios de calidad de las aguas para sus distintos usos.
- Métodos y procedimientos para determinar la presencia de contaminantes en el agua.

Para nuestro estudio, nos enfocamos en la normativa que establece los límites máximos permisibles de descargas en cuerpos de agua hacia cuerpos de agua dulce, así como las normas generales para descarga de efluentes, tanto al sistema de alcantarillado como a los cuerpos de agua. A continuación, los valores de los límites máximos permisibles, corresponden a promedios diarios.

Tabla No. 4 Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

<i>Parámetros</i>	<i>Unidad</i>	<i>Límite máximo permisible</i>
Cadmio	mg/L	0.02
Plomo	mg/L	0.2

Fuente: (Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, 2015)

1.3 Biosorción

La biosorción es un proceso biológico de control ambiental, que consiste en la remoción de contaminantes utilizando biomasa inerte; este proceso se realiza a



través de fenómenos físicos (adsorción) y fenómenos químicos (intercambio iónico). Este proceso resulta ser altamente efectivo para la eliminación de especies metálicas (Areco, 2011). Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente) que contiene las especies disueltas que van hacer adsorbidas (sorbato) debido a la gran afinidad del biosorbente por las especies del sorbato (Mori et al., 2013).

La adsorción involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El proceso puede ocurrir en la interfase de un sistema bifásico como el líquido-líquido, gas-sólido o líquido-sólido. Esta última es de suma importancia en la purificación de aguas residuales (Leiva et al., 2012)

Según Plaza Cazón (2012) el proceso es de simple operación y es muy similar a la adsorción convencional o a las columnas de intercambio iónico, la única diferencia es que el material empleado es de naturaleza biológica, metabólicamente inactivo, selectivo y regenerable.

En los últimos años las investigaciones del proceso de biosorción se intensificaron por la necesidad de eliminar metales pesados provenientes de efluentes industriales, como los que derivan de la minería, electro platinado, o bien para recuperar metales preciosos a partir de soluciones en procesos industriales, por lo que se han estudiado una gran cantidad de materiales de bajo costo y con potencial de ser utilizados en la biosorción de metales pesados; estos incluyen residuos de origen muy diverso, principalmente agrícolas y forestales (Vera et al., 2015), tales como: algas, hongos, caparazón de artrópodos, bacterias, restos de vegetales etc., los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a biosorbentes (Illina, Martínez Hernández, Segura Ceniceros, Villarreal Sánchez, & Gregorio Jáuregui, 2009).

El proceso de biosorción es adecuado como técnica de refinamiento en aguas de desecho con metales pesados, en concentraciones con rangos de 1 a 100 ppm. Así, estos niveles se logran disminuir hasta aquellos correspondientes al agua potable, utilizada en el consumo diario de personas y animales (Sala et al., 2010).

1.3.1 Ventajas de la biosorción

El uso de los residuos de plantas para el tratamiento de aguas residuales incluyen técnicas sencillas, requiere menos procesamiento, la adsorción de iones de metales pesados es selectiva, de bajo costo, la disponibilidad libre y la facilidad de regeneración (Fadzil et al., 2016).

Según Sala & otros (2010), los biomateriales utilizados en estos procesos actúan en tiempos cortos de contacto, generan efluentes de alta calidad, con la posibilidad de trabajar en un amplio rango de condiciones y se minimiza el volumen de sedimento químico y/o biológico a ser desechado, se logra alta eficiencia en la detoxificación de efluentes muy diluidos.



1.3.2 Desventajas de la biosorción

Existen ciertos biomateriales que necesitan un tratamiento previo para la activación de sitios activos y ser un excelente biosorbente, pues caso contrario presentarían varios problemas tales como baja capacidad de adsorción, alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la alta Demanda Química Biológica (DBO), así como la liberación de compuestos orgánicos solubles a partir de los materiales de plantas, esto debido al agotamiento del contenido de oxígeno disuelto en el agua y, en consecuencia amenazan la vida acuática. Por lo tanto, hay una necesidad de biosorbentes a base de plantas que necesitan ser modificados o tratados antes de ser aplicados para la descontaminación de metales pesados (Fadzil et al., 2016).

El uso de ciertas biomasas está limitada por la inestabilidad química y estructural de algunos materiales utilizados como biosorbentes (Mendoza & Molina, 2015); por esta razón, es necesario realizar ensayos de laboratorio y/o a escala que permitan evaluar la eficiencia de remoción de las diversas biomasas de uso potencial y para simular las características de los efluentes en condiciones ambientales y establecer los rangos óptimos en los cuales la biomasa es efectiva.

1.3.3 Mecanismos implicados en la biosorción de metales pesados

Existe una serie de mecanismos que explica la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbente.

Tabla No. 5 Mecanismos implicados en la biosorción de metales pesados

Mecanismos	Definición
<i>Complejación</i>	El metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
<i>Adsorción física</i>	La unión entre la superficie del sorbente y el metal se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.
<i>Intercambio iónico</i>	Propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos ya que gran parte de los sorbentes contienen sales de Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺² y Mg ⁺² en sus estructuras.
<i>Quimiosorción</i>	La unión entre el sorbente y el metal se produce por enlaces químicos mediante el intercambio de electrones.
<i>Precipitación</i>	Se asocia a un mecanismo de defensa de algunos microorganismos, los cuales pueden producir sustancias que precipitan los elementos tóxicos acumulados en su interior o en el medio que los rodea.

Fuente: (Kumar Karna, 2013; Muñoz Torres, 2007)



En muchas ocasiones es difícil explicar el/los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción determinado. Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos. (Tapia et al., 2011), aunque existe evidencia que indicaría que el intercambio iónico es el principal mecanismo de captación del metal por la biomasa (Sala et al., 2010).

1.3.4 Biosorbentes

1.3.4.1 Clasificación

Según Volesky, Weber & Park (2003), los biosorbentes se pueden clasificar según su origen:

- **Biomasa microbial.-** el cual engloba algas, bacterias, hongos y levaduras, se encuentra disponible en grandes cantidades en la naturaleza y se puede inmovilizar en estructuras sólidas necesarios para el uso en columnas.
- **Biomasa muerta.-** Generalmente son residuos vegetales procedentes de procesos industriales o agrícolas y se pueden obtener gratuitamente a muy bajo coste.

Los biosorbentes que se utilizarán en este estudio, son residuos vegetales (bagazo de caña y cáscara de cacao), por lo que es conveniente reconocer las ventajas que presenta el uso de este tipo de material en el proceso de biosorción.

Según Tejada & otros (2015), las ventajas del uso de biomasa muerta en procesos de adsorción son:

- No necesita nutrientes
- El proceso no depende de limitaciones metabólicas
- La toxicidad del metal no influye en la selección de la técnica de inmovilización.
- Los metales pueden ser liberados fácilmente y recuperados
- Los procesos son rápidos y eficientes en la remoción de metales

Las propiedades adsorbentes de los materiales son atribuidas en particular a su elevado contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, cuyos grupos funcionales posibilitan la interacción con los contaminantes disueltos (Villada et al., 2014).

1.3.5 Procesos de biosorción

Al ser la biosorción un equilibrio sólido – líquido, el contacto entre las partes puede aplicarse por métodos discontinuos o continuos. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado en tanques de agitación o en flujo continuo, que tienen en común algunas características, pero en general difieren una



de otra (Boada Sánchez, 2015).

1.3.5.1 Tipos de proceso

1.3.5.1.1 Biosorción de metales pesados en sistemas discontinuos

Los estudios de adsorción en disolución mediante experimentos por lotes (discontinuos) proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de elementos específicos, así como la capacidad máxima de adsorción. Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la disolución que contiene la sustancia que se va a remover, manteniéndola en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (Valencia & Castellar, 2013).

Los estudios en sistemas discontinuos son útiles para determinar condiciones óptimas de operación (pH, pretratamiento, tamaño de partícula, tiempo de contacto, etc.) y también para conocer aspectos básicos de funcionamiento, así como también los mecanismos involucrados durante el proceso de biosorción (Plaza Cazón, 2012).

1.3.5.1.2 Biosorción de metales pesados en sistemas continuos

Los sistemas en continuo más estudiados son el de columna de lecho fijo, columna de lecho fluidizado y reactor de mezcla completa (Volesky et al., 2003). El sistema más empleado para el estudio de biosorción en continuo ha sido el de lecho fijo. En este, las partículas del biosorbente permiten el paso del fluido de forma tortuosa sin separarse unas de otras, haciendo que la altura del lecho y, en consecuencia, su porosidad se mantenga constante. Este sistema resulta ser el más efectivo para la remoción de metales pesados (Mendoza & Molina, 2015).

Los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos por lotes, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una disolución de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbato (sustancia a remover) y la fase sólida del lecho adsorbente (Castellar, Cardozo, Suarez, & Vega, 2013), ya desde el punto de vista de la aplicación industrial, los estudios realizados en continuo proporcionan una información más fiable para conocer las capacidades de eliminación y el comportamiento hidrodinámico del sistema (Izquierdo, 2010).



1.3.5.2 Factores que afectan el proceso de biosorción

1.3.5.2.1 Propiedades del biosorbente

Tipo del material biosorbente

Las paredes celulares de los materiales bioadsorbentes contienen polisacáridos, proteínas, lípidos, que conforman los numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en la superficie de estos. Entre los grupos funcionales presentes se pueden mencionar los grupos amino, carboxílico, hidroxílico, fosfato y tiol que difieren en su afinidad y especificidad respecto a la susceptibilidad para unirse a los diferentes iones metálicos (Pinzón-Bedoya & Cardona Tamayo, 2008), es por eso que la composición y reactividad química de la superficie del bioadsorbente determina los mecanismos de retención de los adsorbatos y condiciona, en gran medida, su capacidad de eliminación. En ocasiones se utilizan técnicas de inmovilización y encapsulamiento para conformar materiales que no podrían utilizarse en su estado natural por presentar una inadecuada resistencia, por esta razón la caracterización de los centros activos del bioadsorbente, atendiendo a los grupos funcionales presentes, y la identificación de los mecanismos de interacción facilitan la optimización de las condiciones de operación y la mejora del rendimiento de la misma. La importancia de cada grupo funcional en el proceso de bioadsorción depende tanto de la cantidad de centros activos con dicho grupo presentes en el material como de su accesibilidad, así como de su estado químico y de la afinidad con el adsorbato. En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la bioadsorción de metales pesados (Rios Elizalde, 2014).

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 (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013), es importante mencionar que el pH en el que se encuentre la disolución puede afectar la concentración de los grupos funcionales disociados con carga positiva y carga negativa.

Tamaño de partícula

El corte y/o pulverización y granulación de la biomasa seca puede dar lugar a partículas estables y obtener las propiedades mecánicas requeridas (Sala et al., 2010). Generalmente un tamaño de partícula mayor da lugar a una menor capacidad de remoción en comparación con la registrada para el menor tamaño de partícula (Villada et al., 2014).

Superficie específica

Para un material biosorbente esta característica es importante, mientras mayor sea



la superficie específica hay mayor posibilidad de que el sorbato tenga contacto con mayor número de centros activos disponibles y lograr la adsorción (Boada Sánchez, 2015), esto se debe a que la adsorción es un fenómeno superficial (Galán del Álamo, 2013).

Porosidad

Según Boada Sánchez (2015), la porosidad es una propiedad física que relaciona el volumen no ocupado por las partículas (huecos) para el volumen total del lecho (incluyendo los huecos); toma valores entre 0-1, considerando que alcanza un valor de cero si el volumen de hueco es cero y un valor de 1 si el volumen de hueco es igual al volumen total.

Esta propiedad afecta a la biosorción porque determina accesibilidad del adsorbato a la superficie interna del biosorbente (Galán del Álamo, 2013).

1.3.5.2.2 Propiedades de la disolución

pH y fuerza iónica

Según Izquierdo (2010) el valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la biosorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos; a la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4.

Presencia de otros solutos en solución

La eliminación de un ion metálico puede verse influenciada por la presencia de otros iones de metales por lo que se puede hablar de competición del conjunto de metales para enlazar en los sitios activos ofrecidos por el adsorbente. La inhibición o el favorecimiento de la biosorción de un metal por otros depende de las condiciones del agua a tratar, de la concentración de los metales y de la reacción de la biomasa frente al conjunto de los iones metálicos (Driss Alami, 2010).

Tipo de metal

Las propiedades físicas y químicas de los metales condicionan su comportamiento en disolución dando lugar a una interacción diferente con la superficie del sólido. Como consecuencia, la capacidad de retención de los sólidos depende también del tipo de metal que se considere (Izquierdo, 2010).



1.3.5.2.3 Operación

Tiempo de contacto

Si el tiempo de contacto entre el adsorbato y el biosorbente es mayor, la cantidad de metal retenido será mayor, ya que se permite un mejor aprovechamiento en la zona de transferencia de masa, retardando el tiempo de saturación de la columna y posibilitando de esta manera, el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes contaminados (Villada et al., 2014).

Temperatura

Según Galán del Álamo (2013), la temperatura influye según el carácter endotérmico o exotérmico del proceso, favoreciendo o no el proceso de adsorción.

Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, indicando que el proceso es endotérmico y se ve favorecido a altas temperaturas (Á. Hernández Sánchez, 2008).

Sistema de contacto

Puede ser en continuo o discontinuo; para varios estudios se comprobó que hay mayor eliminación de adsorbatos en modo continuo respecto del método discontinuo; en lechos fijos hay mayor interacción del sólido y del líquido (Boada Sánchez, 2015).

Caudal de alimentación en columnas de lecho fijo

Según Izquierdo (2010), el caudal ejerce una influencia importante en el proceso de bioadsorción en columna de lecho fijo a nivel macroscópico, el aumento del caudal provoca una disminución del tiempo de residencia, tiempo de ruptura y un aumento de la pendiente de la curva de ruptura, como consecuencia del incremento de la velocidad de fluido por el interior de la columna.

1.3.6 Biomásas utilizadas en otros estudios de biosorción

En la revisión bibliográfica se ha encontrado estudios de diferentes biomásas que han sido utilizadas para la remoción de plomo y cadmio, que son los metales de nuestro estudio.

Tabla No. 6 Revisión: Estudio de biosorción con otros biosorbentes en sistemas mono-componentes

Tipo de proceso	Biosorbente	Sistema mono - componente				Referencia	
		Modificado		Nativo			
		q_0 (mg/g) Pb (II)	q_0 (mg/g) Cd (II)	q_0 (mg/g) Pb (II)	q_0 (mg/g) Cd (II)		
Procesos discontinuos	Algas rojas	1,527	0,386	1,177	0,359	(Mendoza & Molina, 2015)	
	Naranja	1,455	0,392	1,57	0,394		
	Tuna	0,612	0,397	1,448	0,38		
	Salvado de trigo	-	-	-	15,71	(Ghodbane, Nouri, Hamdaoui, & Chiha, 2008)	
	Corteza de eucalipto	-	-	-	14,53	(Nouri, Ghodbane, Hamdaoui, & Chiha, 2007)	
	Cáscara de plátano	-	-	2,18	5,71	(Anwar et al., 2010)	
	Bagazo de caña	192	87,7	-	-	(Karnitz & Alves, 2009)	
	Cáscara de cacao		92,09	-	76,02	-	(Yahaya & Akinlabi, 2016)
			-	-	25	23,15	(Olu-owolabi, Oputu, Adebawale, Ogunsolu, & Olujimi, 2012)
			98	98	100	99	(Odoemelam, Iroh, & Igwe, 2011)
		-	-	-	4,94	(Johnson, Jain, Joshi, & Prasad, 2008)	
Procesos continuos	Champiñón	86,4	-	53,4	-	(Long et al., 2014)	
	Algas rojas	0,08	0,0261	-	-	(Mendoza & Molina, 2015)	
	Naranja	0,0822	0,0233	-	-		
	Tuna	0,0231	0,079	-	-		

Fuente: Autor

Con la bibliografía consultada, los estudios con bagazo de caña existen para Pb⁺² y Cd⁺² sin embargo no existe para la cáscara de cacao en sistemas continuos.

En la mayoría de los trabajos de investigación se trabaja en discontinuo debido a la rapidez del proceso a la hora de sacar resultados y poder trabajar a escala muy reducida en cuanto al uso tanto del biosorbente como del adsorbato (Boada Sánchez, 2015).



Tabla No. 7 Revisión: Estudio de biosorción con otros biosorbentes en sistema mono-componente y bi-componente

Biosorbent e	Tipo de proceso	Sistema mono - componente		Sistema bi - componente		Referencia
		q_o (mg/g) Pb (II)	q_o (mg/g) Cd (II)	q_o (mg/g) Pb (II) - Cd (II)		
Cáscara de coco verde	Sistema discontinuo	3,07	3,63	7,61	4,48	(Sousa et al., 2010)
	Sistema continuo	54,62	37,78	17,9	11,96	

Fuente: Autor

1.3.7 Biosorción en columnas de lecho fijo

Según Kumar Karna (2013), el tipo de biosorción más utilizada en el tratamiento de aguas residuales industriales es el sistema de columna de lecho fijo; que consiste en una columna donde el biosorbente granulado se deposita en su interior como un lecho, que normalmente no se mueve; el líquido atraviesa la columna en sentido ascendente o descendente. El granulado del biosorbente ha de tener un tamaño adecuado para evitar una presión excesiva a lo largo de la columna.

Según Plaza Cazón (2012), el estudio en columna es de gran importancia en la biosorción de metales pesados, ya que es como se instalaría a gran escala. La forma de operación en las columnas es la siguiente:

A medida que la solución (que contiene el metal pesado) va tomando contacto con la biomasa (libre de metal), los iones metálicos son adheridos en la biomasa hasta que la cantidad adsorbida se encuentra en equilibrio con la concentración del metal en el efluente. En ese momento, la biomasa se carga en su capacidad máxima y esa parte de la biomasa se agota quedando una zona parcialmente saturada, la cual seguirá moviéndose a través de la columna a una cierta velocidad hasta llegar al final de la columna; al ocurrir esto, la concentración del sorbato en el efluente comienza a incrementarse gradualmente y para objetivos prácticos, la vida útil de la columna ha finalizado: ocurre el “punto de ruptura o punto de quiebre”.

Es por esto que la realización de experimentos en columna de lecho fijo de flujo continuo se dirige al conocimiento del punto de ruptura y todo el estudio hidrodinámico de la columna de biosorción, el funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante el concepto de la curva de ruptura. El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de biosorción (Rivas, 2006).

1.3.7.1 Curva de ruptura

La curva resultante al graficar la concentración normalizada (C/C_0) en función del tiempo o del volumen tratado, se conoce como curva de ruptura, la cual nos permite evaluar la eficiencia y el comportamiento de una columna de lecho fijo (Boada Sánchez, 2015; A. Hernández Sánchez, 2008).

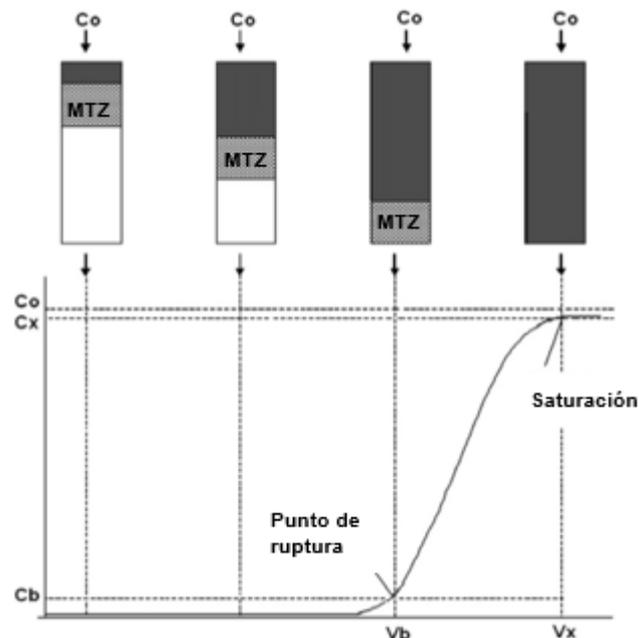


Figura No. 1 Curva de ruptura típica del carbón activado, mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa (MTZ)

Fuente: (Sousa et al., 2010)

En la figura anterior se muestra una curva de ruptura típica en procesos de biosorción en columnas. Inicialmente cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de masa que varía desde el 0 % de la concentración inicial (correspondiente al sorbente sin soluto) hasta el 100 % de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna. (Castellar et al., 2013).

1.3.7.1.1 Saturación de la columna

Desde un punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es superior a un valor comprendido entre el 90 % y el 95 % de la concentración inicial. La saturación de la columna es controlado por parámetros tales como el tiempo, el espacio y longitud de la columna (Yu, Feng, Cai, Wang, & Chi, 2014).

1.3.7.1.2 Zona de transferencia de masa (MTZ)

Al inicio de la operación de una columna, la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar a la entrada, donde el fluido se pone en contacto con el adsorbente fresco. A medida que transcurre el tiempo, el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de materia, esta zona separa la zona virgen del adsorbente de la zona de saturación. A medida que transcurre el tiempo de operación de la columna, la zona de transferencia de materia se traslada en el lecho hasta alcanzar su extremo inferior (Agouborde Manosalva, 2008).

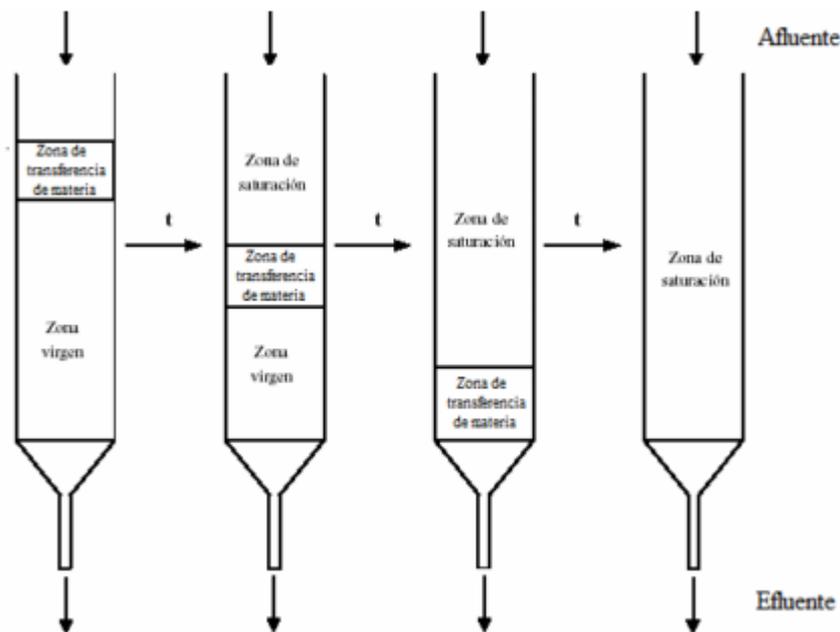


Figura No. 2 Movimiento de la zona de transferencia a lo largo del lecho de la columna

Fuente: (Agouborde Manosalva, 2008)

1.3.7.1.3 Punto de ruptura y tiempo de ruptura

En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente cuando la concentración del adsorbible llegue al 10% de la concentración inicial, se llega al llamado punto de ruptura (C_b) y se corresponde con un tiempo llamado tiempo de servicio o de ruptura (t_r), que permite determinar el volumen de efluente tratado (Castellar et al., 2013). En este punto se hace necesario remplazar la columna (Martínez Nodal, Rodríguez Rico, Esperanza Pérez, & Leiva Mas, 2014).



1.3.7.2 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de biosorción permite conocer la velocidad con que los metales se adsorben en el biosorbente y posteriormente el mecanismo que controla el proceso, así como poder seleccionar los parámetros de operación para el diseño de sistemas de tratamiento para efluentes industriales (Vera et al., 2015).

1.3.7.2.1 Sistemas mono-componentes

La importancia de estudiar el efecto sobre la adsorción de un ion metálico sin la presencia de otros iones que suelen acompañarlo en aguas residuales, radica en conocer cómo la capacidad de adsorción de un ion metálico de carácter contaminante podría ser si no existiese interferencia y poder compararla cuando este en presencia de iones que suelen estar presentes en cualquier tipo de agua en sistemas multicomponentes (Sánchez Pina, 2014).

1.3.7.2.2 Sistemas multi-componentes

A menudo, en las aguas residuales industriales se encuentra presente más de un metal pesado. Por ello, es interesante explorar el comportamiento de la mezcla e investigar el efecto de la concentración de cada uno de los metales sobre la cantidad adsorbida de los demás (Sánchez Pina, 2014). Por ello, la biosorción en columnas es un proceso de intercambio iónico competitivo, donde varios iones compiten por un número limitado de sitios activos del biosorbente. En la práctica, la carga de las columnas debe detenerse cuando la concentración de una de las especies tóxicas en el efluente que sale de la misma excede los límites máximos permisibles establecidos por la ley ambiental (Sala et al., 2010).

1.3.7.3 Modelado matemático de la biosorción en columnas

Según Ordoñez & Moreno (2013), para calcular la capacidad de adsorción de una biomasa, es importante calcular y describir la cinética del bioadsorbente, para ello existen varios modelos matemáticos, los cuales son útiles en este aspecto, porque constituyen guías visuales para el diseño experimental y suministran las predicciones para la ejecución del proceso de biosorción en cuestión, bajo diferentes condiciones operativas.

Entre los modelos matemáticos más utilizados para describir el comportamiento dinámico de la eliminación de contaminantes en una columna de lecho fijo están los de Thomas, Yoon-Nelson y Dosis-Respuesta; estos son los modelos que se aplicarán a los datos experimentales obtenidos para biosorción de plomo y cadmio por bagazo de caña y cáscara de cacao.



1.3.7.3.1 Modelo de Yoon-Nelson

Yoon y Nelson desarrollaron un modelo relativamente simple, dirigido a la adsorción de vapores o gases en carbón activo. Este modelo asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba; este modelo, además de ser el menos complejo, no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho (Calero et al., 2012) y se utiliza frecuentemente para predecir el comportamiento dinámico de sistemas de composición simple o binaria (Cruz Olivares, 2013) La ecuación, a continuación, describe el modelo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(\tau-t)K_{YN}}}$$

Donde:

C es la concentración del efluente a la salida de la columna (mg/L)

C₀ es la concentración inicial del metal (mg/L)

t es el tiempo de toma de la muestra (min)

K_{YN} es la constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson (min⁻¹) y

τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial (min).

1.3.7.3.2 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo. (Calero et al., 2012). Este modelo se utiliza para conocer la máxima capacidad de adsorción de un adsorbente y obtener el rendimiento teórico de la columna. Este modelo asume que hay un flujo pistón sin dispersión axial en el lecho y que la fuerza motriz obedece a la isoterma de Langmuir y una cinética de reacción reversible de segundo orden (Andrade, 2013) que considera que la biosorción no está limitada por la reacción química sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase. Esta diferencia puede conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de biosorción en determinadas condiciones (Fadzil et al., 2016).

Según Villada & otros (2014) el modelo se describe mediante:



$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{th}}{Q}(q_o * m_B - C_o * V_{ef})\right)}}$$

Donde:

K_{th} es la constante de velocidad del modelo de Thomas (mL/min mg)

q_o es la capacidad de adsorción en el modelo de Thomas (mg/g)

m_B es la masa del biosorbente (g)

V_{ef} es el volumen del efluente (mL) y

Q es el caudal de alimentación (mL/min)

1.3.7.3.3 Modelo de Dosis-Respuesta

Este modelo ha sido comúnmente utilizado en la farmacología para describir diferentes tipos de procesos, actualmente está siendo empleado para describir los procesos de biosorción en columna (Calero et al., 2012), el cual tiene una importancia relativa ya que describe, la curva completa de ruptura con gran exactitud, además que puede minimizar los errores que resultan de usar el modelo de Thomas, especialmente a bajos o altos tiempos de remoción (Andrade, 2013). La ecuación está en función tanto del volumen del efluente como del tiempo, las cuales se muestran a continuación:

- *En función del volumen del efluente según Kumar Karna (2013).*

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o * V_{ef}}{q_o * m_B}\right)^\alpha}$$

Donde:

q_o es la capacidad de adsorción en el modelo de Dosis-respuesta (mg/g)

α es la constante del modelo dosis-respuesta (L/min)

- *En función del tiempo según Andrade (2013).*

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \left(\frac{Q * t}{\beta}\right)^\alpha}$$

Donde:

α y β son constantes del modelo de dosis-respuesta (L/min).

1.3.8 Alternativas de reutilización de los desechos generados en el proceso de biosorción en columnas

1.3.8.1 Desorción y regeneración de la biomasa

Cuando la capacidad de sorción del biosorbente se agota, la carga de la biomasa puede ser revertida con la finalidad de desorber los metales, para esto la columna se retira y su relleno es regenerado con soluciones de ácidos o de bases. Este proceso produce volúmenes pequeños de una solución concentrada del metal pesado, adecuados a los procesos convencionales de recuperación de metales. El ciclo termina al lavar con agua el material regenerado, eliminando los restos de solución regenerante y sólidos suspendidos capturados en la columna (Sala et al., 2010), es por esto que los estudios de desorción son importantes para el diseño de un proceso de biosorción, permitiendo el reciclaje tanto del biosorbente como del adsorbato, contribuyendo a minimizar los volúmenes de desechos generados y a reducir los costos del proceso (Mendoza & Molina, 2015).

Según Dávila Guzmán (2012) para los procesos en continuo de biosorción se puede emplear columnas en paralelo, tal que, cuando una columna está en regeneración y lavado, otra es cargada con la solución del metal pesado. La figura 3 da una idea simplificada del proceso que hoy se conoce como descarga cero donde se llevan a cabo múltiples ciclos de sorción-desorción.

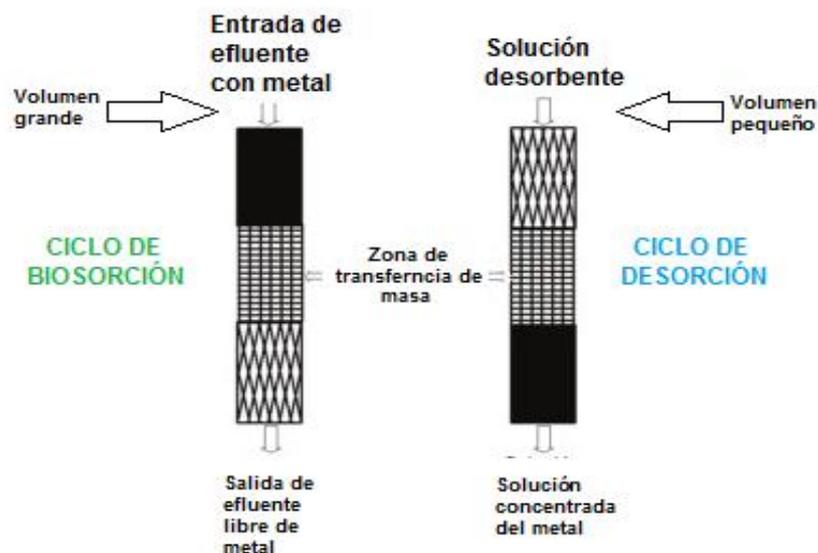


Figura No. 3 Ciclo de biosorción-desorción
Fuente: (Dávila Guzmán, 2012)



1.3.8.2 Calcinación de biomasa residual

Según Mendoza & Molina (2015) cuando la biomasa se satura y se convierte en un residuo peligroso se hace necesaria su inactivación. En este sentido, la calcinación por vía seca se muestra como una alternativa para su manejo, debido a que es un proceso que permite encapsular los metales en la matriz biológica y evita que estos se liberen generando un nuevo problema de contaminación, al mismo tiempo que reduce el volumen y la masa de material residual.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

2.1 Caracterización de aguas residuales mineras

En este trabajo se seleccionó una mina de extracción de oro en el cantón de Portovelo, provincia de El Oro al sur del país, se tomaron varias muestras de agua de sus efluentes (piscina de lixiviación) y del río ubicado en sus inmediaciones para su posterior caracterización y cuantificación de los contaminantes presentes.

2.2 Biosorbentes

2.2.1 Preparación de los biosorbentes

2.2.1.1 *Bagazo de caña*

Obtención de los materiales biosorbentes

Para la obtención de los materiales bioadsorbentes, se tomó en consideración las que se encuentren en mejor estado, para evitar su pronta descomposición.

Se obtuvo de las molindas ubicadas en la zona de Yunguilla.



Figura No. 4 Obtención del bagazo de caña
Fuente: Autor

Lavado

Se desprendió la corteza o el tallo del bagazo de caña para quedarnos solo con la pulpa, la cual fue troceada y lavada con agua varias veces hasta remover los azúcares, taninos, pigmentos y compuestos solubles adheridos en la superficie.



Figura No. 5 Lavado del bagazo de caña
Fuente: Autor

Secado

El secado se realizó en dos etapas:

- 1) Secado al sol, para eliminar la mayor cantidad de humedad posible sin requerir de suministro de energía.
- 2) Secado en estufa a 60° C por 8 horas para remover el resto de la humedad.



Figura No. 6 Proceso de secado del bagazo de caña
Fuente: Autor

Proceso de reducción y clasificación por tamaños

Se efectuó en dos etapas:

- 1) Molido del bagazo que consistió en reducir el tamaño de partícula utilizando un molino manual.



Figura No. 7 Proceso de molido del bagazo de caña
Fuente: Autor

- 2) Tamizado del bagazo, el cual se realizó en un tamiz No. 020 y 028 para obtener tres diámetros de partícula, una fracción fina con un ϕ de partícula <0.594 mm, una fracción media con un ϕ de partícula >0.594 mm y <0.85 mm, y una fracción gruesa con un ϕ de partícula >0.85 mm.



Figura No. 8 Proceso de tamizado y clasificación de partículas para el bagazo de caña
Fuente: Autor

El proceso de molienda calentó el material, por lo que se dejó enfriar para luego ser almacenado en fundas plásticas herméticamente selladas.

2.2.1.2 Cáscara de cacao

Obtención de los materiales biosorbentes

La cáscara de cacao se obtuvo de las fincas de Portovelo, ubicadas en la zona costera al sur del Ecuador.

Lavado preliminar

La cáscara de cacao es un material con una dureza relativamente alta. Se procedió al lavado inicial de la cáscara entera con agua para remover suciedad y residuos que puedan existir, posteriormente se dejó secar al aire libre para proseguir al proceso de reducción del tamaño de partículas.

Proceso de reducción y clasificación por tamaños de partículas

El material lavado fue sometido a su trituración en un molino de martillo y clasificado por tamaños utilizando un tamiz No. 18, obteniendo una fracción gruesa con un ϕ de partícula de 1 mm y una fracción fina con un ϕ de partícula de <1 mm.

Lavado final

El lavado final de la cáscara de cacao tiene como objetivo, remover los compuestos mucilaginosos causantes del aumento de la viscosidad del fluido perjudicando el proceso de biosorción, para esto se agregó una cantidad suficiente de agua destilada en un vaso de precipitación y se lavó la cáscara molida agitándolo por varios minutos para la dilución de los mucílagos presentes en el biosorbente. Este proceso se realizó cinco veces para asegurarse de que el material quede totalmente limpio.



Figura No. 9 Lavado de la cáscara de cacao
Fuente: Autor

Secado

Para el secado de la cáscara de cacao, se colocó el material lavado en varios crisoles para luego ser llevados a la estufa por 8 horas a 60° C. Finalmente se los almacenó en un desecador para su posterior uso.



Figura No. 10 Proceso de secado de la cáscara de cacao
Fuente: Autor



2.2.2 Caracterización de los biosorbentes

2.2.2.1 Propiedades químicas de la superficie

2.2.2.1.1 Determinación del punto de carga cero

Para esta prueba se siguió el método de la derivada del pH para cada biosorbente.

En seis Erlenmeyers de 250 ml se agregó 50 ml de agua destilada.

- Se regularon los valores de pH de cada Erlenmeyer con HCl 0,1M o NaOH 0,1M para obtener pH de 3, 4, 5, 6, 8 y 10.
- Se añadió 0,5 gramos del biosorbente a cada uno de los Erlenmeyer.
- Se colocó los Erlenmeyer en el shaker para agitarlos durante 48 horas continuas a 150 rpm a temperatura ambiente (20,5°C) temperatura del equipo; temperatura en laboratorio (17,9°C).

Transcurridas las 48 horas de agitación de las muestras, se procedió a filtrarlas, recolectando la disolución en un vaso de precipitación. Posteriormente se determinó el pH de cada una de las muestras. Para encontrar el punto de carga cero se procedió a graficar el pH inicial vs. pH final, trazando también una recta para determinar el pH en el cual se corta la curva. El valor de pH de corte determina el pH en el punto de carga cero.

2.2.2.1.2 Determinación de los sitios ácidos y básicos

Según Driss Alami (2010), el método de BOEHM es utilizado para determinar los sitios ácidos y básicos, el cual se aplicó para cada biosorbente, indicado a continuación:

- Se pesó 1 gramo del biosorbente por duplicado y se colocó cada gramo en un erlenmeyer de 125ml.
- Se añadió a uno de los Erlenmeyer 50 ml de HCl 0,1 N y al otro Erlenmeyer se añadió 50ml de NaOH 0,1 N.
- Las muestras permanecieron a temperatura ambiente por un periodo de 5 días.
- Para la determinación de los sitios ácidos y básicos del biosorbente se procedió a filtrar las muestras.
- Durante la titulación se midió el pH de la solución luego de cada adición de agente titulante.

Para el cálculo de la concentración de grupos ácido-base se procedió a aplicar la siguiente ecuación:

$$C_{\text{grupos ácido-base}} = \frac{C_{\text{ag.titulante}} (V_T - V_{\text{pto.equivalencia}})}{m_{\text{sólido}}} * 10^{-3}$$



Donde:

$C_{\text{ag. titulante}}$ corresponde a la concentración del agente titulante (mg/L)

V_T corresponde al volumen total de agente titulante añadido (mL)

$V_{\text{pto. equivalencia}}$ corresponde al volumen en el punto de equivalencia (mL)

$M_{\text{sólido}}$ al peso del biosorbente (g)

Para determinar el volumen en el punto de equivalencia tanto para los sitios ácidos como básicos, se utilizó las curvas de titulación obtenidas, en las cuales se toma el punto medio de la recta donde se da el cambio de pH y se lee el volumen en ese punto. El volumen leído será el volumen en el punto de equivalencia.

2.2.2.1.3 Análisis de infrarrojo

A los biosorbentes, se les realizó un análisis infrarrojo con un espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin Elmer, modelo 20 SXB esto con el objetivo de identificar los grupos funcionales característicos.

Los experimentos fueron realizados con la siguiente metodología (Vera et al., 2015):

- Las muestras recolectadas corresponden a los biosorbentes antes y después del proceso de biosorción.
- Cada muestra fue sometida a un proceso de secado a 50-60°C por 24 horas.
- Para realizar el análisis infrarrojo 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 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

Según Pinzón Bedoya & Cardona Tamayo (2008) es importante determinar la variación en las bandas de adsorción de los espectros FTIR correspondientes al material adsorbente antes y después del contacto con el ion metálico de interés pues estos revelan los grupos funcionales que intervienen en el proceso de adsorción.

2.2.2.2 Propiedades físicas

2.2.2.2.1 Densidad Real

Método del picnométrico.

- Se pesó una masa de 1 gramo del biosorbente
- Se colocó el biosorbente en un picnómetro de 25 ml de volumen.
- Se pesó el picnómetro + la muestra.
- Se adicionó agua destilada hasta el nivel de enrase del picnómetro.
- Se pesó nuevamente el picnómetro + muestra + agua destilada.



La densidad se determina por la siguiente ecuación:

$$\rho_{real} = \frac{m_{part.}}{V_p - \frac{m_{solv.}}{\rho_{solv.}}}$$

Dónde:

m_{part} es la masa del biosorbente (g)

V_p es el volumen del picnómetro a 20 °C con el solvente y el sólido (mL)

m_{solv} es la masa del solvente que se añade al picnómetro hasta el enrase (g)

ρ_{solv} es la densidad del solvente (g/mL)

2.2.2.2 Densidad Aparente

Método de la probeta.

- Se pesó la probeta vacía
- Se adicionó una masa del material hasta un determinado volumen
- Se Pesó la probeta con todo su contenido
- Por diferencia se obtuvo la masa del sólido.

Para el cálculo se dividió la masa de biosorbente para el volumen ocupado por este en la probeta y se obtiene la densidad aparente.

2.2.2.3 Determinación de la porosidad

La porosidad de la partícula de un sólido es una medida de la rugosidad y la capacidad de la superficie y se estimó a partir de su relación con la densidad, según la ecuación:

$$e = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} = \frac{\rho_{real} - \rho_{ap}}{\rho_{real}}$$

Donde:

ρ_{ap} corresponde a la densidad aparente (g/mL)

ρ_{real} corresponde a la densidad real (g/mL)

2.3 Estudio del proceso de biosorción en columnas de lecho fijo

El diseño de columnas de adsorción se inicia con las pruebas de laboratorio, en

condiciones lo más cercanas posible a lo que se espera tener a nivel industrial (Leiva et al., 2012), para esto se realizan estudios a escala de laboratorio para buscar las mejores condiciones operacionales de una columna de lecho fijo con bagazo natural y cáscara de cacao.

2.3.1 Montaje experimental

Los experimentos de biosorción en columnas fueron realizados en dos columnas de vidrio, cuyas dimensiones son de 1,5 cm y 1,6 cm de diámetro interno, ambas con una altura de 50 cm. La preparación de las columnas se llevó a cabo como se describe a continuación:

- En la parte inferior de las columnas se colocó gravilla con un ϕ de 2 mm con el objetivo de que las partículas del biosorbente no sean arrastradas en el proceso de biosorción.
- Posteriormente, se introdujo el biosorbente en el interior de las columnas, compactando el lecho y eliminar posibles canalizaciones, hasta la altura de lecho correspondiente a cada experimento.
- Finalmente, se rellenó la parte superior de la columna con gravilla de un ϕ de 5 mm para evitar la flotación del lecho y la pérdida de material.
- La operación del sistema se realizó con flujo descendente.
- La alimentación de las columnas se realizó manualmente agregando el efluente de manera simultánea manteniendo constante la altura de la columna del efluente para que no exista variación en el flujo a la salida.
- Los experimentos fueron ejecutados a temperatura ambiente (17° C).

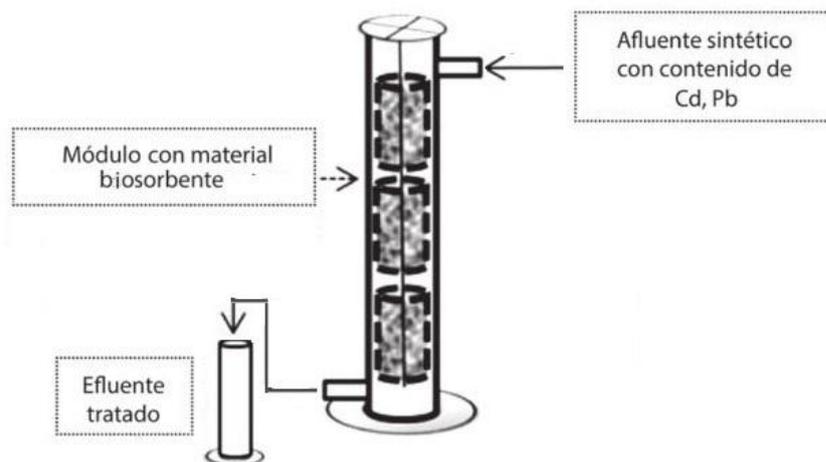


Figura No. 11 Esquema de la columna de lecho fijo con flujo descendente para el proceso de biosorción con bagazo de caña y cáscara de cacao

Fuente: (Mendoza & Molina, 2015)



2.3.2 Estudio hidrodinámico

Según Kumar Karna (2013), antes de realizar las pruebas de biosorción se efectúan las pruebas hidrodinámicas, donde se colocó en cada columna los biosorbentes en estudio y se circuló agua con el propósito de determinar los flujos más adecuados para las condiciones de operación establecidas. El flujo que se determine en esta prueba, permite que la cama se mantenga estable, no fluidice, no se fragmente y no drene cuando cesa la operación, además de lograr una caída de presión adecuada. Para la selección de la altura de la cama se toman en cuenta los criterios de diseño que plantea Treival que pueden ser de seis veces o más el diámetro interior de la columna.

Con el objetivo de determinar las mejores condiciones de operación hidrodinámica, se estudió diversos parámetros que puedan influir en el flujo en la columna.

En la tabla 8 se muestra las variables para determinar la influencia del tamaño de partícula, altura del lecho y cantidad de masa, en la hidrodinámica de la columna rellena con bagazo de caña.

Tabla No. 8 Condiciones de operación para el estudio hidrodinámico para el bagazo de caña

Bagazo de caña				
Diámetro de la columna = 1,5 cm				
h (cm)	Masa de biosorbente (g)			Influencia
	> 1 mm (gruesa)	> 0,594 mm (media)	< 0,594 mm (fina)	
8	6	0	0	Tamaño de partícula
8	0	6	0	
8	0	0	6	
15	0	4,55	0	Altura del lecho
16	0	4,55	0	
18	0	4,55	0	
22	0	4,8	0	Cantidad de masa
22	0	14	0	

Fuente: Autor

En la tabla 9 se muestra las variables para determinar la influencia del diámetro de partícula y tamaño de partícula, en la hidrodinámica de la columna rellena con cáscara de cacao.



Tabla No. 9 Condiciones de operación para el estudio hidrodinámico para la cáscara de cacao

Cáscara de cacao				
Diámetro de la columna (cm)	h (cm)	Masa de biosorbente (g)		Influencia
		> 1 mm (gruesa)	> 0,594 mm (media)	
1,5	10,5	0	5	Tamaño de partícula
1,5	10,5	5	0	
1,5	10,5	5	0	Diámetro de columna
1,6	10,5	5	0	

Fuente: Autor

En el estudio hidrodinámico en general se determinó la influencia de las propiedades físicas del biosorbente, la altura y la cantidad de biomasa del lecho y el diámetro de la columna.

2.3.3 Estudios de remoción

Una vez determinadas las condiciones hidrodinámicas adecuadas, se puede comenzar con los estudios de remoción de Pb (II) y Cd (II) en columnas de lecho fijo con los respectivos biosorbentes. Se siguió los siguientes pasos:

- Antes de pasar la solución metálica a través de la columna de biosorción, el material fue humedecido con agua destilada a fin de evitar una disminución repentina de la concentración del metal en la solución de salida, debido a una rápida adsorción del metal por la biomasa seca, sobre todo en el primer momento en que hace contacto la biomasa con la solución (Mendoza & Molina, 2015).
- Se tomaron muestras periódicamente a la salida de la columna.
- Las muestras se analizan mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de metal, así como el pH final de la solución.

2.3.3.1 Obtención de las curvas de ruptura

Una vez determinadas las concentraciones de las muestras recolectadas, utilizando el software EXCEL 2013, se puede graficar las curvas de ruptura para el plomo y cadmio, y comprender el comportamiento de la columna.

2.3.3.2 Influencia del pH en la especiación de los metales

Como se ha mencionado anteriormente el pH es uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos.



Es por esto la importancia de conocer la especiación de los metales. Para esto se usó el programa MEDUSA versión 16, con el cual se obtuvieron los diagramas de distribución de las especies de Cd (II) y Pb (II) en disolución acuosa en función del pH.

2.3.3.3 Influencia de la altura del lecho y el flujo en el proceso de biosorción

Del resultado del estudio hidrodinámico se obtienen los flujos más idóneos para trabajar en el proceso de biosorción y establecer su influencia en el proceso, además se realizará a diferentes alturas del lecho del biosorbente, analizando la influencia en la biosorción del Pb (II) y Cd (II).

2.3.4 Estudio del comportamiento del proceso de biosorción en columna

Los parámetros de funcionamiento de la columna se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

El volumen del efluente según Calero (2012):

$$V_{ef} = Q * t_{total}$$

Donde:

Q es el caudal que circula por la columna (mL/min).

T_{total} representa el tiempo total (min).

Capacidad máxima de la columna según Kumar Karna (2013):

El área bajo la curva de ruptura, entre los límites apropiados, representa la cantidad total de metal retenido, q_{total}, en mg, para una determinada concentración de la alimentación y puede determinarse por integración.

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

Donde:

C_R es la concentración de metal retenido (mg/L).



Capacidad del biosorbente según Kumar Karna (2013):

$$q_o = \frac{Q * t_{10\%} * C_o}{m_b}$$

Donde:

q_o representa el valor de la concentración de solutos que pueden ser retenidos por unidad de masa de biosorbente (mg/g).

$t_{10\%}$ es el tiempo de servicio obtenido cuando la concentración del efluente alcance el 10% de la concentración inicial (min).

C_o es la concentración de ión metálico en el influente (mg/L).

Q es el flujo volumétrico del efluente (L/min).

M_b es la masa de biosorbente en la columna (g)

La cantidad total de metal que pasa por la columna según Kumar Karna (2013):

$$m_{total} = \frac{C_o * Q * t_{total}}{1000}$$

El porcentaje total de metal retenido durante la operación según Kumar Karna (2013):

$$\%Retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} * 100$$

Longitud de lecho no utilizado según Boada Sánchez (2015):

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

$$LUB = H * \left(\frac{t_s - t_b}{t_s} \right)$$

Donde:

H es la altura del lecho (cm)

t_s es el tiempo al que se alcanza la saturación del biosorbente



t_b es el tiempo al que se alcanza el punto de ruptura (min).

2.4 Modelado matemático del proceso de biosorción en columnas

Para el estudio de la biosorción de plomo y cadmio en sistemas mono-componentes y bi-componentes con bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao, se tomaron en consideración los modelos cinéticos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-respuesta que pueden describir el comportamiento del sistema (Pb-Bagazo; Pb-Cacao; Cd-Bagazo; Cd-Cacao) a partir del ajuste de los resultados experimentales a los modelos mediante un análisis de regresión lineal. Además de que se usó el error estadístico y el factor de correlación como verificadores de los modelos implementados.

Los modelos sirven como base para estimar los parámetros característicos del proceso de biosorción los cuales se aplican para simular satisfactoriamente las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente, de esta forma se podrá diseñar unidades efectivas de lecho fijo con cualquier biosorbente sólido.

2.4.1 Modelo de Yoon-Nelson

Para obtener los parámetros de operación se debe graficar la forma lineal del modelo de Yoon-Nelson, expresada a continuación.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = K_{YN} * \tau - K_{YN} * t$$

De la gráfica de $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right)$ contra t , de la pendiente y la ordenada en el origen se puede obtener K_{YN} y τ .

2.4.2 Modelo de Thomas

La constante de velocidad K_{th} y la capacidad de adsorción q_o de la columna pueden ser determinados de la gráfica de:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th} * q_o * m_b}{Q} - \frac{K_{Th} * C_o}{Q} * V_{ef}$$

Si se representa $\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right)$ frente a V_{ef} ó frente a t para un caudal determinado, de la pendiente y la ordenada en el origen se obtiene los valores de los parámetros del modelo.



2.4.3 Modelo de Dosis-Respuesta

Para obtener los parámetros de operación se debe graficar la forma lineal del modelo de acuerdo en la función en la que se encuentren.

- En función del volumen del efluente:

$$\ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) = a * \ln V_{ef} - a * \ln\left(\frac{q_o * m_b}{C_o}\right) \quad c$$

Representando $\ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right)$ frente al volumen, se pueden obtener los valores de los parámetros del modelo, a y q_o , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

- En función del tiempo:

$$\ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) = \alpha * \ln\left(\frac{Q}{\beta}\right) + \alpha * \ln(t)$$

Representando $\ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right)$ frente al tiempo, se pueden obtener los valores de los parámetros del modelo, α , β y q_o , a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

2.5 Disposición de los residuos generados

Una vez concluidos los procesos de biosorción, la biomasa utilizada fue colocada en su respectiva funda roja para su posterior disposición final.



CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las aguas residuales mineras

Se hizo un muestreo de aguas provenientes de la minería del cantón Portovelo, con el objetivo de conocer la cantidad de plomo y cadmio que se encontraban en las mismas y se asignó con el color rojo, aquellas concentraciones que rebasaron los límites permisibles del TULSMA, expuestos en la tabla 10.

Tabla No. 10 Resultado de la caracterización de las aguas residuales mineras

Parámetro	Mina	Río
<i>pH</i>	10	5
Cd^{+2} (mg/L)	0,042	0,034
Pb^{+2} (mg/L)	0,44	0,3

Fuente: Autor

Como se observa en la tabla 10, las concentraciones de plomo y cadmio determinadas en las piscinas de lixiviación y el río aledaño rebasan el límite máximo permisible de plomo ($>0,2 \text{ mg L}^{-1}$) y cadmio ($>0,02 \text{ mg L}^{-1}$).

En lo que respecta al pH, las piscinas de lixiviación presentan un comportamiento básico, mientras que en el río aledaño el comportamiento es ácido. El pH puede influir en la especiación de los iones de Pb^{+2} y Cd^{+2} , puesto que a ciertos pH el plomo y el cadmio precipitan en compuestos insolubles lo que explicaría el porqué de la baja cantidad de plomo y cadmio determinados.

3.2 Caracterización fisicoquímica de los biosorbentes

3.2.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los biosorbentes son fundamentales como criterio para la selección de diferentes materiales y la aplicación que se les va a dar a los mismos, en este caso como relleno en columnas de lecho fijo.

3.2.1.1 Densidad real

La tabla 11 muestra los resultados obtenidos en la prueba de laboratorio.



Tabla No. 11 Resultados estimados de la densidad real para el bagazo de caña y cáscara de cacao

Biosorbente	Masa (g)	Peso de picnómetro + muestra (g)	Peso de picnómetro + muestra + agua (g)	Masa de agua (g)	Volumen de picnómetro (mL)	Densidad real (g/mL)
Bagazo de caña	0,5002	21,1249	45,6453	24,5204	25	1,043
Cáscara de cacao	0,5004	21,1251	45,6811	24,556	25	1,127

Fuente: Autor

Los valores obtenidos en la caracterización realizada para el bagazo de caña, son similares a los obtenidos por (Martínez Nodal et al., 2014; Vera et al., 2015), 0.1656 g mL^{-1} y 1.08 g mL^{-1} respectivamente, mientras que para la cáscara de cacao no existe un estudio sobre el tema.

3.2.1.2 Densidad aparente

La tabla 12 muestra los resultados obtenidos para densidad aparente en el ensayo de laboratorio.

Tabla No. 12 Resultados estimados de densidad aparente para el bagazo de caña y cáscara de cacao

Biosorbente	Peso (g)	Volumen ocupado (mL)	Densidad Aparente (g/mL)
Bagazo de caña	1,41	10	0,141
Cáscara de cacao	3,6	10	0,36

Fuente: Autor

En otro estudio se obtuvieron valores de $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ para la cáscara de cacao sin modificar (Burgos Campuzano & Jaramillo Quiroz, 2015), sin embargo en este mismo estudio se obtuvo la densidad aparente del carbón activado de cáscara de cacao en $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$, un valor similar al reportado en nuestro ensayo. Para el bagazo de caña (Martínez Nodal et al., 2014) reporta valores de $0,07 \text{ mg mL}^{-1}$.

Menciona (Burgos Campuzano & Jaramillo Quiroz, 2015) en su estudio, a mayor densidad aparente, mayor capacidad para eliminar un adsorbato por unidad de volumen de adsorbente, por lo que según las características físicas de la cáscara de cacao, este posee propiedades más afines para la adsorción de metales que el bagazo de caña.



3.2.1.3 Porosidad

Dentro de la caracterización física de los materiales biosorbentes, se puede realizar el cálculo de la porosidad de los mismos, gracias a los datos de densidad real y aparente obtenidos en pruebas anteriores.

Tabla No. 13 Resultados estimados de porosidad para el bagazo de caña y cáscara de cacao

Biosorbente	Densidad real (g/mL)	Densidad Aparente (g/mL)	Porosidad
Bagazo de caña	1,043	0,141	0,8760
Cáscara de cacao	1,127	0,36	0,6806

Fuente: Autor

Los resultados son comparables a los obtenidos por (Martínez Nodal et al., 2014; Vera et al., 2015), $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$ y $0,8607 \text{ g mL}^{-1}$ para el bagazo de caña, mientras que para la cáscara de cacao no existen estudios.

Es importante recalcar que el bagazo de caña posee mayor porosidad que la cáscara de cacao, lo que podría contribuir a que tenga una mayor afinidad por la adsorción de metales pesados.

3.2.2 Propiedades químicas

3.2.2.1 Punto de carga cero

El PZC fue determinado por el método de la deriva del pH, evaluando un intervalo de pH entre 3 y 11.

Tabla No. 14 Valores de pH inicial y pH final de las muestras analizadas

Bagazo de caña						
Nro. de muestra	1	2	3	4	5	6
Peso (g)	0,5002	0,5015	0,5007	0,5013	0,5014	0,5002
pH inicial	3,54	4,25	5,31	6,52	8,57	9,98
pH final	4,31	5,78	6,14	6,21	6,52	6,78
Cáscara de cacao						
Peso (g)	0,5022	0,5129	0,5034	0,5552	0,5039	0,5014
pH inicial	2,6	3,96	5,48	6,02	8,64	10,15
pH final	3,83	5,99	6,75	6,87	7,42	7,47

Fuente: Autor

Para encontrar el punto de carga cero se procedió a graficar el pH inicial vs. pH final, trazando también una recta para determinar el pH en el cual se corta la curva. El valor de pH de corte determina el pH en el punto de carga cero.

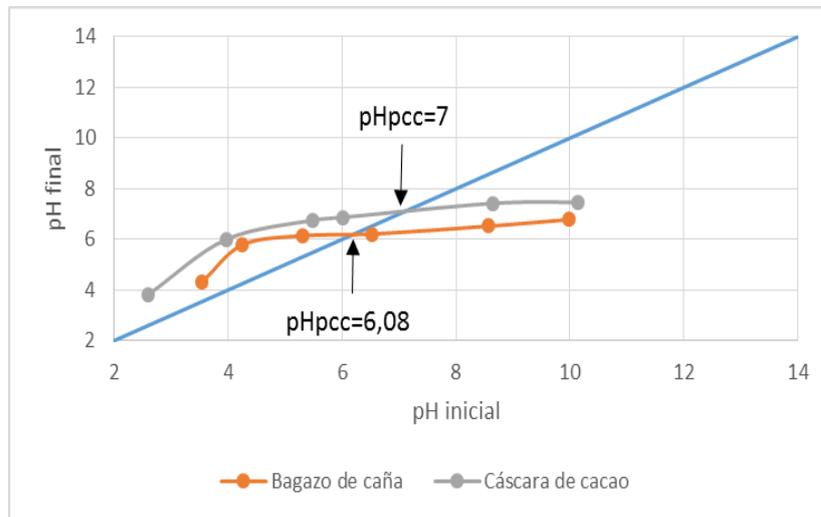


Figura No. 12 Punto de carga cero del bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

Los PZC similares obtenidos para estos dos biosorbentes son evidentes, los valores encontrados para el bagazo de caña y cáscara de cacao son 6,08 y 7 respectivamente (Figura 12). En otros estudios se reportaron valores similares para la cáscara de cacao que según (Ajifack, Ghogomu, Noufame, Ndi, & Ketcha, 2014) el PZC es 7 y para el bagazo de caña según (Kumar Karna, 2013) es de 5.

Dado que el PZC corresponde a un punto de equilibrio de cargas sobre el material biosorbente, valores de pH mayores que PZC generan una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor que PZC dará una superficie cargada positivamente (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013). De allí que la determinación de este parámetro será de gran ayuda para establecer las condiciones propicias en cuanto al valor de pH que permite alcanzar una remoción eficiente de un metal o varios metales en disolución.

3.2.2.2 Sitios ácidos y básicos

La temperatura promedio en la que se realizó los ensayos fue de 17° C.

Tabla No. 15 Valores de solución añadida para la determinación de los sitios ácidos y básicos

Biosorbente	Muestra	Peso (g)	Solución añadida	Vt (mL)	Vpeq (mL)
Bagazo de caña	A1	1,0002	NaOH (0,1 N)	25	1,5
	A2	1,0004	HCl (0,1 N)	90	40
Cáscara de cacao	B1	1,0008	NaOH (0,1 N)	13,5	8,4
	B2	1,0003	HCl (0,1 N)	13,5	7,5

Fuente: Autor

Para determinar el volumen en el punto de equivalencia tanto para los sitios ácidos como básicos, se utilizaron las curvas de titulación obtenidas.

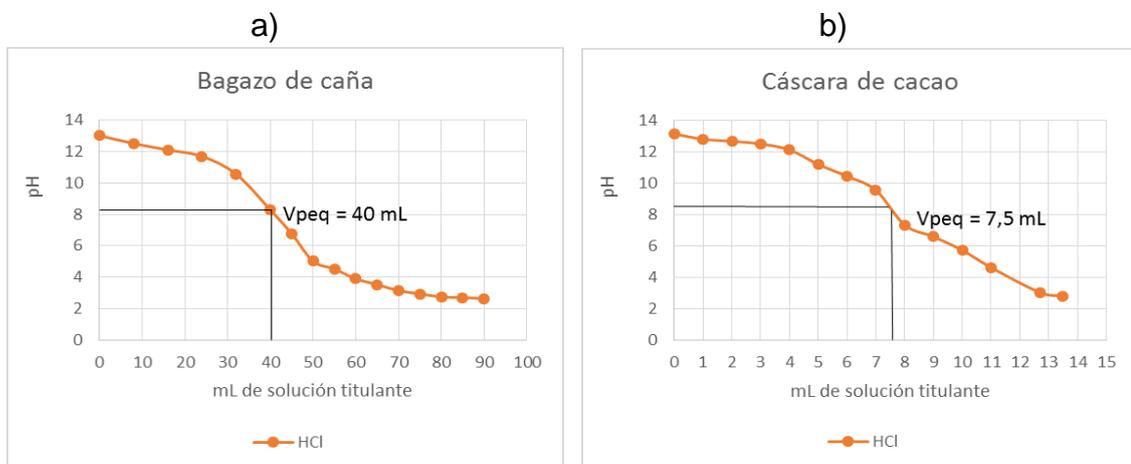


Figura No. 13 Curvas de titulación para la determinación de los sitios ácidos a) bagazo de caña b) cáscara de cacao

Fuente: Autor

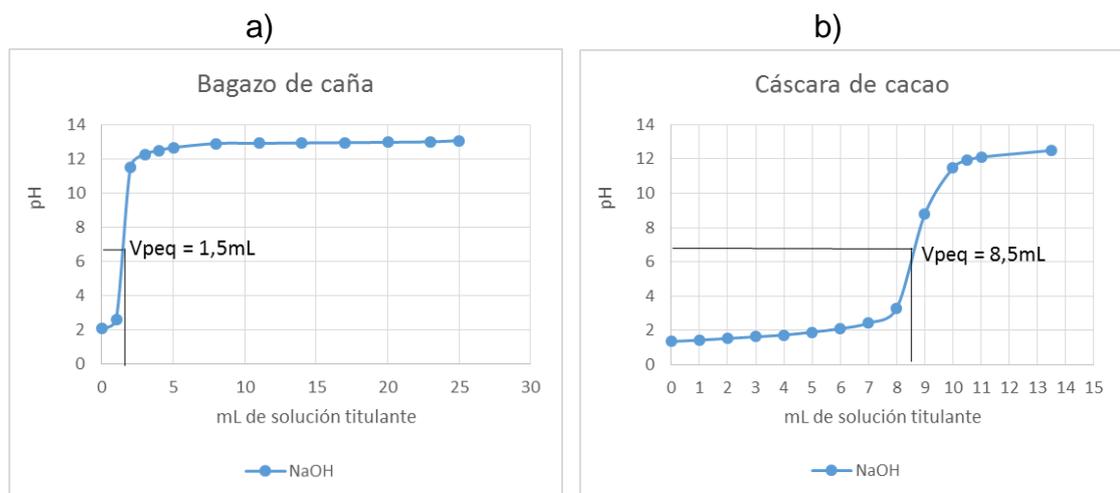


Figura No. 14 Curvas de titulación para la determinación de los sitios básicos a) bagazo de caña b) cáscara de cacao

Fuente: Autor



Para el cálculo de la concentración de grupos ácido-base se aplica la ecuación descrita en la metodología.

$$C_{\text{grupos ácidos-básicos}} = \frac{C_{\text{ag.titulante}} (V_T - V_{\text{psq}}) \text{ml}}{m_s}$$

Tabla No. 16 Cuantificación de los sitios ácidos y básicos

Biosorbente	Grupos	meq * g ⁻¹	% Grupos A-B
Bagazo de caña	Básicos Totales	2,35	32
	Ácidos Totales	5,00	68
Cáscara de cacao	Básicos Totales	0,51	46
	Ácidos Totales	0,60	54

Fuente: Autor

Los resultados en la tabla 16 muestran que el bagazo y la cáscara de cacao tienen diferentes propiedades químicas. La cáscara de cacao presenta una cuantificación de sitios ácidos y básicos similares por lo que se lo considera de carácter neutro, mientras que el bagazo de caña presenta sitios más ácidos que básicos por lo tanto se considera de carácter ácido.

Los resultados obtenidos por (Ajifack et al., 2014) define a la cáscara de cacao de carácter neutro, mientras que (Vera et al., 2015), define al bagazo de caña de carácter ácido, los cuales son similares a los reportados en esta investigación.

Podemos concluir que la cuantificación de los sitios ácidos y básicos es coherente con los valores del PZC obtenidos.

3.2.2.3 Análisis de infrarrojo

El análisis por espectrofotometría infrarroja ofrece información cualitativa acerca de la gran complejidad y heterogeneidad química que presentan los biosorbentes estudiados.

El análisis FT-IR se ha utilizado, frente a los resultados obtenidos a la prueba de Boehm y las mediciones del punto de carga cero. Los espectros de infrarrojo de bagazo y cacao están representados en las figuras 15 y 16.

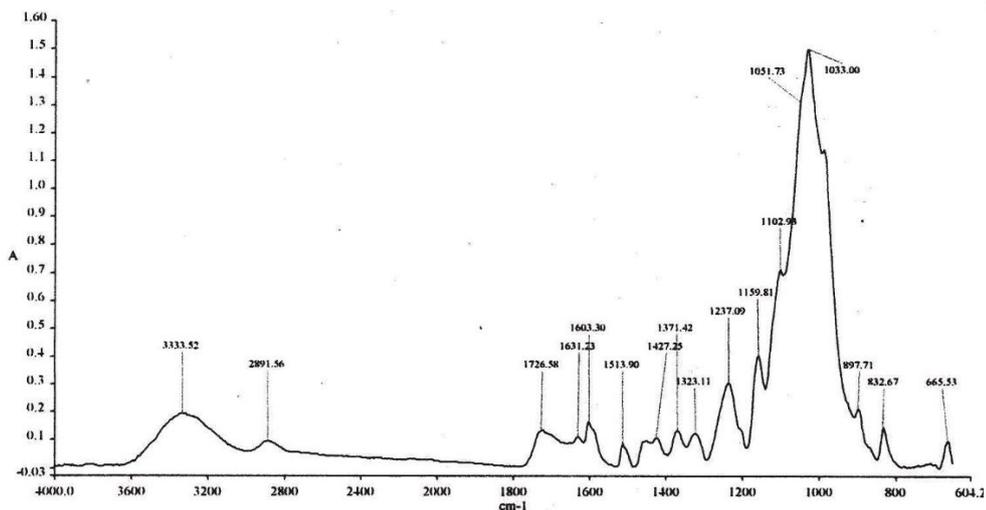


Figura No. 15 Espectro de infrarrojo para el bagazo de caña

Tabla No. 17 Análisis de grupos funcionales para el bagazo de caña

Grupo funcional	Número de onda cm^{-1}
Alquilo	3030-2855 1485-1415
-OH o -NH	3540-3200 1205-885
Alcohol	3500-3100 2985-2900 1480-1405 1075-1000
Éter	1470-1430 1120-1085
Celulosa	1170-1150 1052 1033
Lignina	1588 1514

Fuente: Autor

En la figura 15, las bandas revelan la presencia de distintos grupos funcionales, los espectros de infrarrojo se distinguen la banda ancha entre 1050 y 1032 cm^{-1} cuyo grupo funcional pertenece a la celulosa. Los picos de absorción en la región de 3540 a 3200 cm^{-1} se deben normalmente a varias variaciones por extensión de los grupos -OH. La forma ancha y de gran intensidad del pico de 3338 cm^{-1} es típica y corresponde al enlace O-H. Los picos de absorción en la región de 1750 a 1150 cm^{-1} pertenecen a la celulosa.

De acuerdo a la literatura (Fernández, Rico, Prida, & Vanlangenhove, 2011), plantea que la banda de absorción del grupo éster y carboxilo en los compuestos orgánicos

es aproximadamente 1740cm^{-1} . Generalmente las bandas características IR para materiales lignocelulósicos como el bagazo de caña puede dividirse en tres regiones: el ancho de la banda del grupo hidroxilo ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), las bandas de alargamiento de CH, CH₂ Y CH₃ ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) y las bandas de extensión del grupo carbonilo ($1550\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$).

A continuación en la figura 16, se muestra los espectros de infrarrojo de la cáscara de cacao, en los cuales podemos ver que los espectros muestran unos picos muy anchos, lo cual indica la compleja naturaleza del biosorbente.

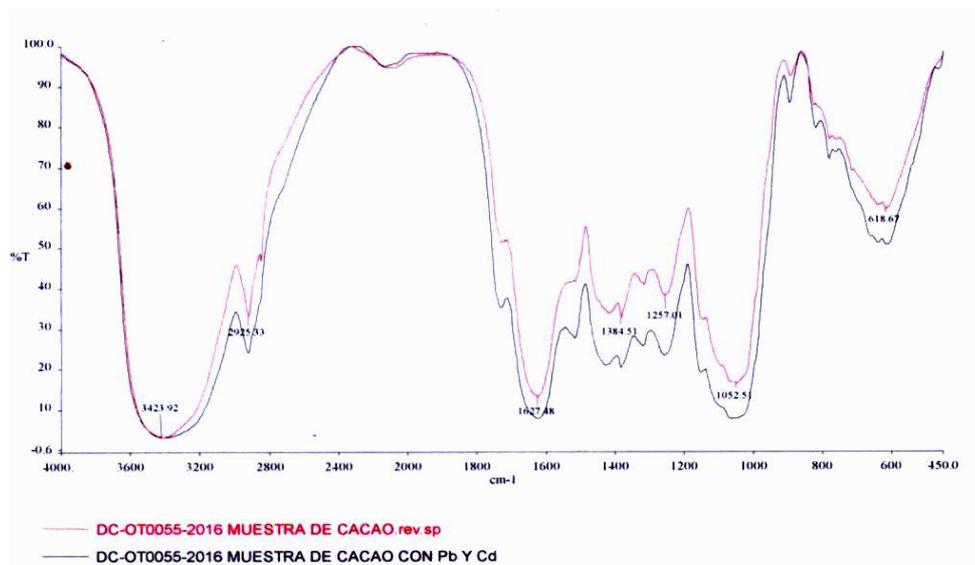


Figura No. 16 Espectro Infrarrojo para la cáscara de cacao

Tabla No. 18 Análisis de grupos funcionales para la cáscara de cacao

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

Fuente: Autor

En el espectro de infrarrojo de la cáscara de cacao, podemos observar un ancho e intenso pico a 3423 cm^{-1} , indicando el estiramiento de -OH de los grupos fenólicos.



El pico observado a 2925 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones de C-H de estiramiento metilo, metileno y grupos metoxi (Ríos Elizalde, 2014). Los picos alrededor de 1627 cm^{-1} se produce por el estiramiento de C=C, como consecuencia posiblemente de la presencia de benceno o aromáticos anillos correspondientes a lignina. El pico de alrededor de 1384 y 1257 cm^{-1} podría deberse a la presencia de esteres alifáticos, mientras que el pico alrededor de 1052 cm^{-1} corresponde al grupo C-O de alcoholes y carbonatos carboxílicos, correspondientes a la celulosa. Ríos Elizalde. En otro estudio se han predicho valores similares para residuos de coco (Contreras Díaz, 2011).

Con todos los datos obtenidos se observa que tanto en el bagazo de caña como en la cáscara de cacao, los grupos funcionales presentes en la superficie corresponden a compuestos de lignina y celulosa, las cuales están compuestas por grupos funcionales con oxígeno que según (Villada et al., 2014) posibilitan la interacción con los contaminantes disueltos.

3.3 Biosorción en columnas

3.3.1 Estudio Hidrodinámico

Se realizó el estudio hidrodinámico de la columna para lo cual se varió la altura del lecho fijo y el diámetro de partícula y su influencia en el flujo a través de la columna. En las tablas 19 y 20 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio, tanto para el bagazo de caña como la cáscara de cacao.

Tabla No. 19 Resultados obtenidos del estudio hidrodinámico para el bagazo de caña

Bagazo de caña				
Diámetro de la columna = 1,5 cm				
h (cm)	Masa de biosorbente (gramos)			Q (ml/min)
	<i>ϕ partícula >1 mm(g)</i>	<i>ϕ partícula >0,594 mm</i>	<i>ϕ partícula <0,594 mm</i>	
8	6	0	0	2,22
8	0	6	0	1,47
8	0	0	6	0,84
15	0	4,55	0	2,38
16	0	4,55	0	1,95
18	0	4,55	0	1,86
22	0	4,8	0	2,71
22	0	14	0	0,55
28	0	7,15	0	1,5

Fuente: Autor

Tabla No. 20 Resultados obtenidos del estudio hidrodinámico para la cáscara de cacao

Cáscara de cacao				
Diámetro de la columna (cm)	h (cm)	Masa de biosorbente (gramos)		Q (mL/min)
		ϕ partícula > 1 mm	ϕ partícula > 0,594 mm	
1,5	10,5	0	5	0,34
1,5	10,5	5	0	0,72
1,5	10,5	5	0	0,72
1,6	10,5	5	0	1,25
1,6	15	7	0	2,12

Fuente: Autor

A continuación se procedió a representar los resultados gráficamente donde se muestran la influencia del tamaño de partícula, altura del lecho y cantidad de biosorbente en el caso del bagazo de caña, mientras que en el caso de la cáscara de cacao se estudió la influencia del tamaño de partícula y el diámetro de la columna.

Para la determinación de los parámetros óptimos de operación, con la ayuda de los resultados obtenidos, se realizaron otras pruebas para elegir los nuevos parámetros de operación que den un flujo adecuado.

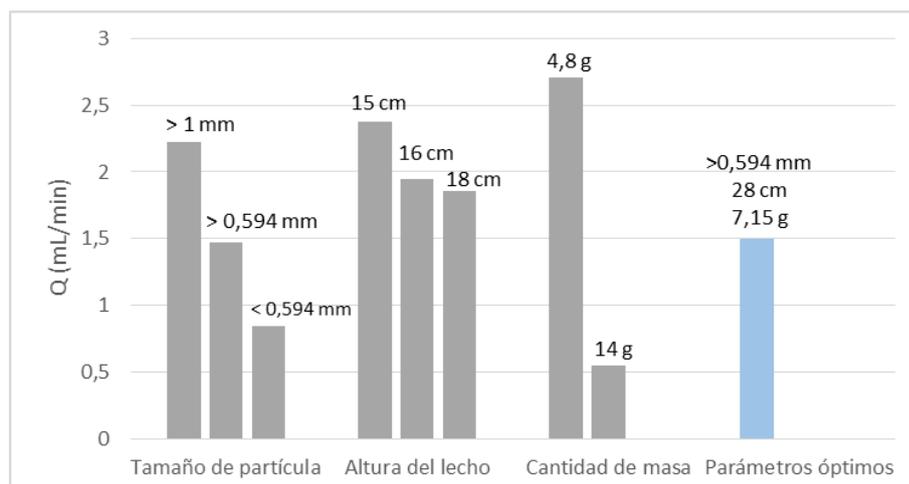


Figura No. 17 Selección de parámetros de operación hidrodinámica de la columna para el bagazo de caña

Fuente: Autor

El estudio hidrodinámico en las columnas rellenas con bagazo a escala de laboratorio permitió conocer que las mejores condiciones de operación son: tamaño de partícula $>0,594$ mm (fracción media), altura del lecho de 28 cm y 7,15 g de biomasa para el relleno.

Según Nabin kumar (2015), en el estudio hidrodinámico del bagazo de caña, el flujo de trabajo que resulta adecuado para el funcionamiento de la columna es de 2 mL/min, en condiciones similares.

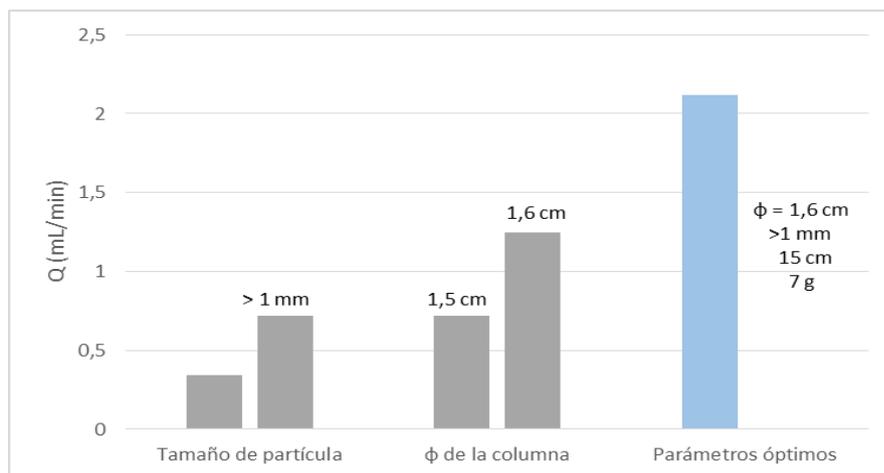


Figura No. 18 Selección de parámetros de operación hidrodinámica de la columna para la cáscara de cacao

Fuente: Autor

El estudio hidrodinámico en las columnas rellenas con cáscara de cacao a escala de laboratorio permitió reconocer que las mejores condiciones de operación son: diámetro de la columna 1,6 cm, tamaño de partícula >1 mm (fracción gruesa), altura del lecho de 15 cm y 7 g de biomasa para el relleno.

En general, los parámetros óptimos elegidos no provocan inundación de la columna, no forman canalizaciones y no existe fragmentación.

Para (Dávila Guzmán, 2012), las condiciones hidrodinámicas de una columna de lecho fijo, son las que determinan la forma de una curva de ruptura, razón por la cual debe realizarse el estudio de la variación de la hidrodinámica de la columna para evaluar su efecto y eficiencia.

3.3.2 Estudios de remoción

3.3.2.1 Influencia del pH en la especiación de los metales

En las figuras 19 y 20, realizadas con los programas HYDRA y MEDUSA se representan los diagramas de distribución de las especies de Pb^{+2} y Cd^{+2} en disolución acuosa en función del pH.

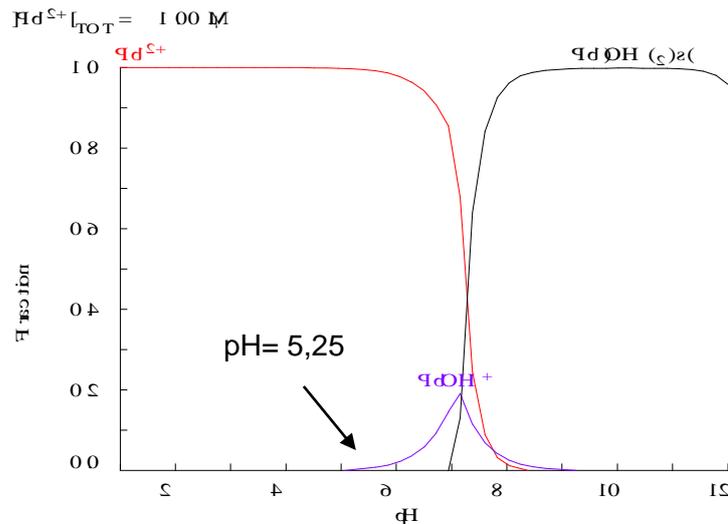


Figura No. 19 Diagrama de especiación del Pb^{+2}
Fuente: Hidra-Hydrochemical database- Medusa- Chemical Diagrams

En la figura 19, se puede observar que el plomo se encuentra en forma de Pb^{+2} hasta pH 5.25, pero a partir de este valor de pH comienza a formarse la especie $\text{Pb}(\text{OH})_2$ que precipita totalmente en pH 8.

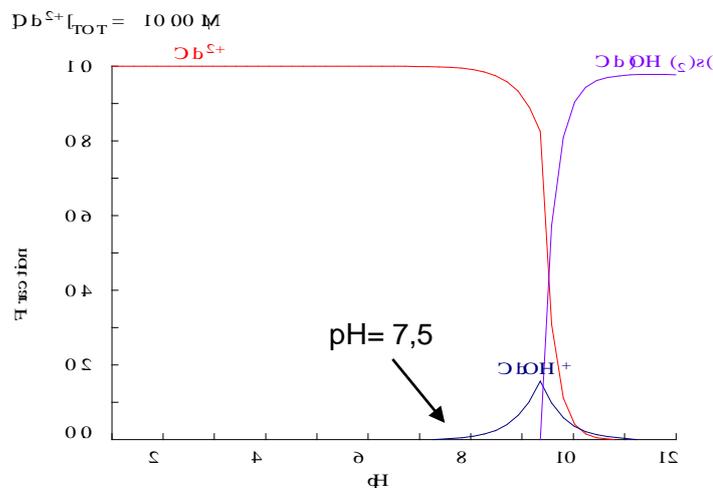


Figura No. 20 Diagrama de especiación del Cd^{+2}
Fuente: Hidra-Hydrochemical database- Medusa- Chemical Diagrams

En la figura 20, se puede observar que el cadmio se encuentra en forma de Cd^{+2} hasta pH 7.5, pero a partir de este valor de pH comienza a formarse la especie $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que precipita totalmente en pH 10.

Con estos datos se sugiere trabajar en un rango de pH comprendido entre 2 a 5 para el Pb^{+2} y pH entre 2 y 7.5 para el Cd^{+2} .

En conclusión se adoptó trabajar con un pH de 5 para los estudios de biosorción de



los metales con los diferentes biosorbentes.

Posteriormente se midió el pH del efluente al final del proceso para observar el comportamiento del mismo.

La tabla 21 muestra el pH final del efluente tratado en el proceso de biosorción.

Tabla No. 21 Valores de pH al final del proceso de biosorción

Sistemas mono-componentes				Sistemas bi-componentes	
Bagazo de caña		Cáscara de cacao		Bagazo de caña	Cáscara de cacao
Pb (II)	Cd(II)	Pb (II)	Cd(II)	Pb (II)-Cd(II)	Pb (II)-Cd(II)
5,04	5,4	7,2	7,01	5,12	6,98

Fuente: Autor

Para el bagazo de caña, el pH se mantiene constante en un valor de 5 en la remoción de Pb o Cd, ya sea en sistema mono-componente o bi-componente.

Para la cáscara de cacao, el pH se mantiene con un valor similar a 7 en la remoción de Pb o Cd, ya sea en sistemas mono-componente o bi-componente.

En conclusión, el pH del efluente no se altera al ser tratado con bagazo de caña, mientras que al ser tratado con cáscara de cacao el pH del efluente aumenta de 5 a 7 debido a los componentes de los que está formado el cacao.

3.3.2.2 Influencia de la altura del lecho y el flujo en el proceso de biosorción

Actualmente, existen diversos estudios acerca de la biosorción en columna de lecho fijo (Calero et al., 2012; Díaz et al., 2003; Kumar Karna, 2013) para la remoción de metales pesados de soluciones acuosas. La variación de las alturas de lecho, diámetros de columnas, concentraciones del afluente, variaciones en las velocidades de flujo volumétrico, entre otros parámetros; han sido evaluados en la eficiencia de una columna de lecho fijo (Dávila Guzmán, 2012; Galán del Álamo, 2013; Izquierdo, 2010) en los cuales los resultados de estas investigaciones han demostrado, de manera general, que las condiciones de operación pueden influir significativamente en la eficiencia del proceso, así como el tiempo de ruptura de las columnas de lecho fijo.

Por lo tanto, se estudió el efecto del flujo volumétrico y la altura del lecho en una columna rellena con bagazo de caña en la biosorción de Pb^{+2} , cuyos resultados se muestran en la figura 21, en las que se observa que existe una relación entre flujo volumétrico, altura del lecho, y tiempo de ruptura ya que a 22 cm y flujo de 2,71 mL/min, el tiempo de ruptura es menor que la determinada a 18 cm y a un flujo de 1,86 mL/min.

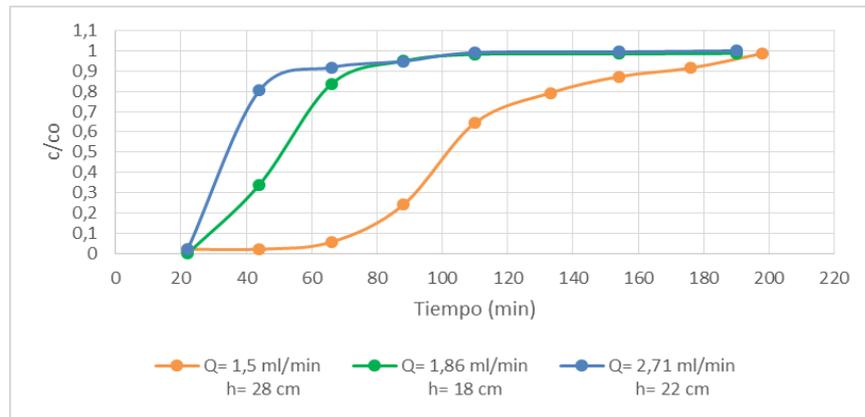


Figura No. 21 Curvas de ruptura para la biosorción de Pb^{+2} a diferentes alturas de lecho y flujo volumétrico con bagazo de caña
Fuente: Autor

De las tres curvas de ruptura obtenidas la que mejor tendencia sigmoidea presenta es a 28 cm (altura mayor) y a un flujo de 1,5 mL/min (flujo menor) y según Plaza Cazón (2012), plantea que esta tendencia confirma que la adsorción de los metales pesados es favorable, aunque una curva ideal es la que posee una pendiente muy alta a partir del tiempo de ruptura (la transferencia de masa no está controlada por difusión), mientras que una disminución de la pendiente en la curva de ruptura indica que la zona de transferencia se extiende a través de una gran parte de la columna y es propensa a ampliarse a medida que progresa la operación debido a que los mecanismos de difusión empiezan a controlar el proceso.

Para evaluar el efecto que tienen estos en el proceso de biosorción, se analizaron las curvas de ruptura que se generan a tres alturas y tres flujos diferentes, a una concentración inicial de 10 mg/L del efluente, cuyos resultados están descritos en la tabla 22.

Tabla No. 22 Resultados de las curvas de ruptura a diferentes alturas y flujos volumétricos

Parámetros		Altura		
		28 cm	22 cm	18 cm
Curva de ruptura	Q (mL min ⁻¹)	1,60	2,71	1,86
	tr (min)	74	24	29
	ts (min)	168	54	73
	Vr (mL)	118	65	54
	q _o (mg g ⁻¹)	0,154	0,130	0,113
	LUB (cm)	15,67	12,22	10,85
	M _{total} (mg)	2,29	4,96	3,40
	q _{total} (mg)	2,08	4,51	3,06
	% adsorción	90,9	90,9	90

Fuente: Autor



Donde:

Q es el caudal volumétrico (mL/min).

t_r es el tiempo de ruptura (min).

t_s es el tiempo de saturación (min).

V_r es el volumen tratado hasta el punto de ruptura (mL).

q es la capacidad de biosorción (mg/g).

LUB es la longitud de lecho no utilizado (cm).

M_{total} es la cantidad total de metal que pasa por la columna (mg).

q_{total} es la capacidad máxima de la columna (mg).

% adsorción es el porcentaje total de metal retenido durante la operación de la columna.

A continuación, en las siguientes figuras se representa la influencia de la altura del lecho y el flujo volumétrico en los tiempos de ruptura y saturación, capacidad de adsorción, longitud de lecho no utilizado, capacidad máxima de adsorción, capacidad de adsorción en el equilibrio y % de adsorción.

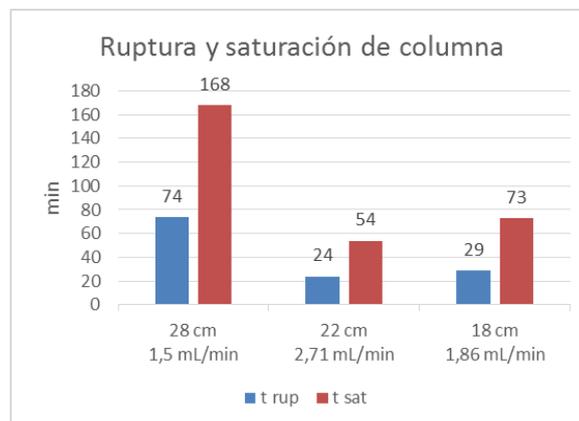


Figura No. 22 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en los tiempos de ruptura y saturación

Fuente: Autor

La curva más efectiva que dio el mayor tiempo de ruptura y saturación fue a 28 cm de altura y a un flujo de 1,5 mL/min (flujo menor), mientras que el menor tiempo de ruptura y saturación reportados se dieron a 22 cm de altura y a un flujo de 2,71 mL/min (flujo mayor). Con esto ratificamos que el flujo es el factor predominante que

influye en los tiempos de ruptura y saturación, y según Kumar karna (2013), el flujo volumétrico influye en el tiempo en el que se alcanza el punto de ruptura, y se debe a que el aumento del flujo delimita el proceso de biosorción porque disminuye el tiempo de contacto entre el metal y el biosorbente y el punto de ruptura se alcanza en un mínimo de tiempo.

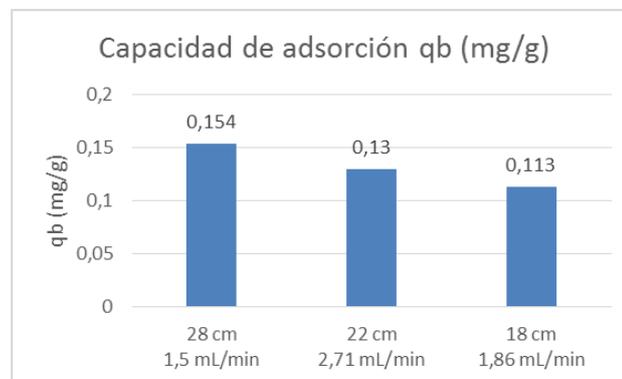


Figura No. 23 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en la capacidad de adsorción

Fuente: Autor

Como se puede apreciar en la figura anterior, la altura del lecho es el factor que más influyó en la capacidad de adsorción, siendo 0,154 mg Pb^{+2} /g de bagazo, el valor más alto de la capacidad de adsorción a una altura de 28 cm y a un flujo de 1,5 mL/min (más bajo), y esto se debe a que al existir una mayor cantidad de biosorbente que este en contacto con el contaminante, la capacidad de adsorción será mayor, aunque en otros estudios (Muñoz Torres, 2007) menciona que la mayor capacidad de adsorción correspondió al flujo más bajo, y conforme se fue aumentando el flujo fue disminuyendo la capacidad de adsorción. La mayor adsorción de metal obtenida a flujos más bajos se debe a un mayor tiempo de contacto entre el metal y los sitios activos del biosorbente lo que permite alcanzar el equilibrio, traduciéndose en una mayor adsorción.

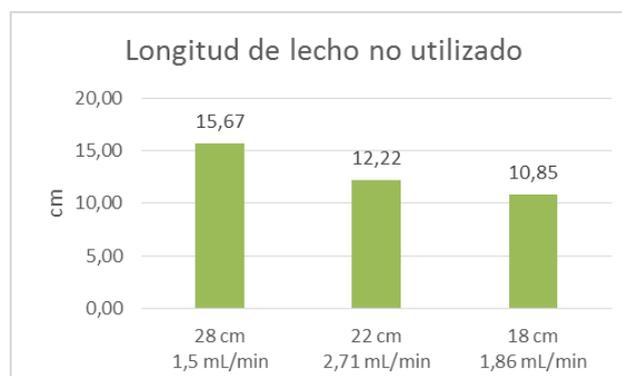


Figura No. 24 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en la longitud de lecho no utilizado

Fuente: Autor

Es evidente que la altura del lecho es el factor que influye en la longitud de lecho no utilizado, siendo 15,67 cm el valor más alto en este parámetro, a una altura de 28 cm, concluyendo que mientras la altura del lecho es mayor, la longitud de lecho no utilizado aumentará.

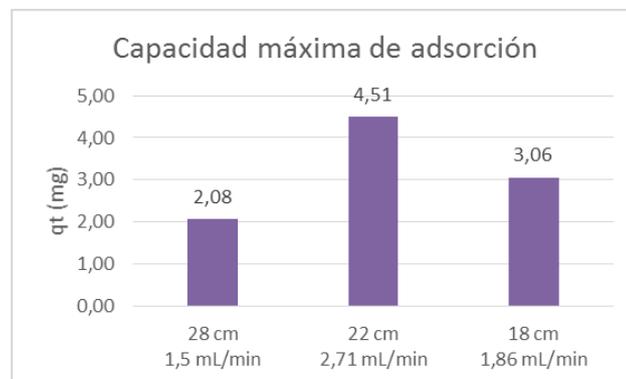


Figura No. 25 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en la capacidad máxima de adsorción

Fuente: Autor

La capacidad máxima de adsorción es influenciada más por el flujo volumétrico que por la altura del lecho fijo, como se aprecia en la figura 25, siendo 4,51 mg Pb^{+2} , el valor más alto de la capacidad máxima de adsorción a un flujo de 2,71 mL/min (flujo mayor) y altura de 22 cm, estableciendo que, a mayor flujo volumétrico de la columna, la capacidad máxima de adsorción será mayor. La explicación para esto radica en la cantidad de metal que atraviesa la columna y por tanto, si el flujo es mayor, existirá una mayor cantidad de metal que esté en contacto con el biosorbente, aumentando el valor de este parámetro.

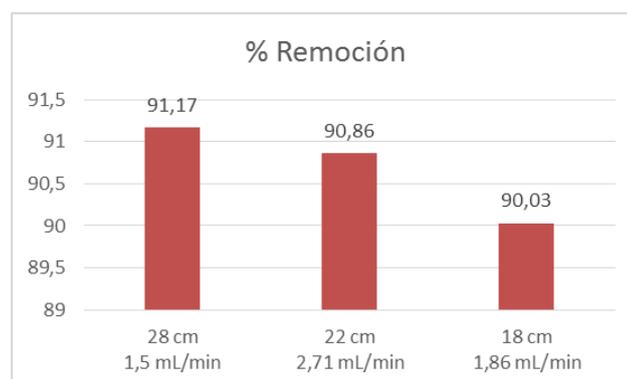


Figura No. 26 Influencia de la altura de lecho y flujo volumétrico en el porcentaje de remoción

Fuente: Autor



Como se observa la figura 26, los porcentajes de remoción son similares a diferentes condiciones, sin embargo el que presentó mayor remoción de Pb^{+2} es el ensayo realizado a 28 cm, con esto podemos decir que la altura es el factor influyente en la remoción del contaminante.

De forma general con los resultados obtenidos, podemos concluir que, a mayor altura del lecho fijo, este influye de forma directa aumentando los tiempos de ruptura y saturación, también la capacidad de adsorción de la columna, la longitud de lecho no utilizado y el porcentaje de remoción.

Así mismo a mayor flujo volumétrico, este influye disminuyendo los tiempos de ruptura y saturación, mientras que en las capacidades máximas de adsorción y en el equilibrio, los va aumentando.

3.3.3 Proceso de biosorción en la remoción de Pb^{+2} y Cd^{+2} : Curvas de ruptura

El funcionamiento de una columna es juzgado por el tiempo de servicio, el cual es definido como el tiempo en que el metal adsorbido alcanza a quebrar el lecho de la columna y es detectado en el efluente de salida (Plaza Cazón, 2012), El objetivo del estudio de la biosorción en columna es optimizar el funcionamiento de las mismas en función de las distintas variables que determinan el tiempo de servicio.

Con los estudios de influencia de la altura del lecho fijo y el flujo volumétrico, se establecieron las mejores condiciones de operación con las que se efectuaron los ensayos en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el estudio de la biosorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} .

Para todos los ensayos se utilizó una concentración inicial de 10 mg/L, tanto para el plomo como el cadmio.

3.3.3.1 Bagazo de caña

En la tabla 23, se muestran las condiciones de operación para el estudio de biosorción.

Tabla No. 23 Condiciones de operación para el estudio de biosorción de Pb y Cd con bagazo de caña

Parámetros	Sistema M-C		Sistema B-C
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)-Cd(II)
h (cm)	28	28	28
Q (mL min ⁻¹)	1,60	1,60	1,63
Diámetro columna (cm)	1,5	1,5	1,5
Tamaño de partícula (mm)	> 0,594	> 0,594	> 0,594
Masa de bagazo (g)	7,15	7,15	7,15
M-C: Mono-componente			
B-C: Bi-componente			

Fuente: Autor

Para las pruebas se han mantenido constantes los parámetros de operación tanto en los sistemas mono-componentes como bi-componentes.

En la figura 27 se representa la curva de ruptura obtenida del estudio para el sistema mono-componente, y en la tabla 24 están los datos obtenidos de dichas curvas.

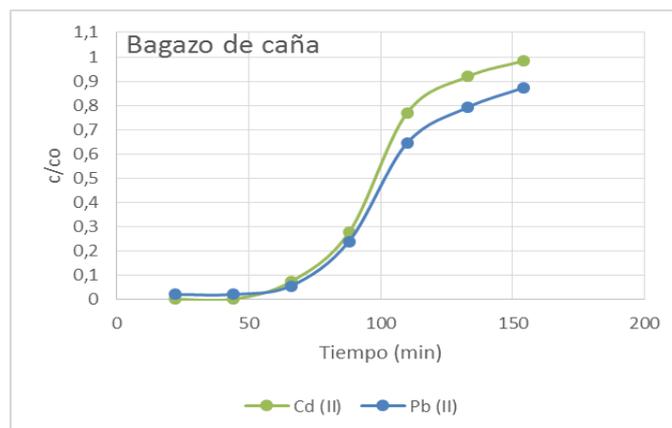


Figura No. 27 Curva de ruptura para la adsorción de Pb⁺² y Cd⁺² en una columna de lecho fijo relleno con bagazo de caña en sistema mono-componente

Fuente: Autor

Como se puede apreciar en la figura 27, para el sistema mono-componente, el área bajo la curva es mayor para el Cd⁺² que para el Pb⁺², deduciendo que la mayor adsorción correspondió al Pb⁺², la cual se debe a una mayor afinidad de los sitios activos del bagazo para el Pb⁺² que por el Cd⁺².

En la figura 28, se representa la curva de ruptura obtenida del estudio para el sistema bi-componente, y en la tabla 24 están los datos obtenidos de dichas curvas.

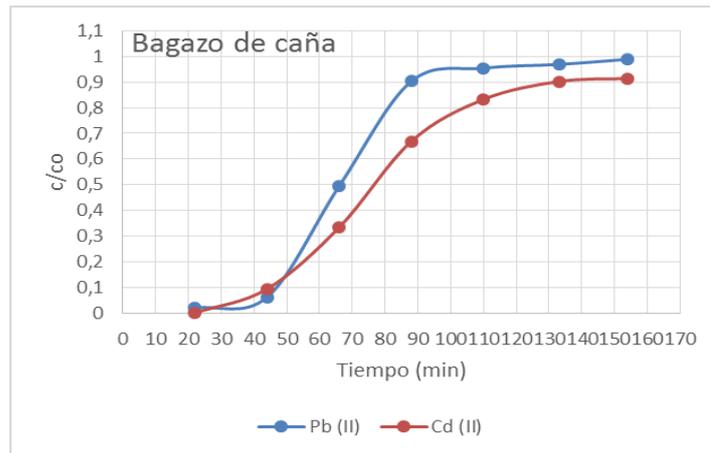


Figura No. 28 Curva de ruptura para la adsorción de Pb+2 y Cd+2 en una columna de lecho fijo relleno con bagazo de caña en sistema bi-componente

Fuente: Autor

Para el sistema bi-componente (Figura 28) en cambio, el área bajo la curva es mayor para el Pb⁺² que para el Cd⁺², con lo que podemos inferir que en la interacción de ambos metales existe una mayor afinidad por el Cd⁺².

A continuación, en la tabla 24 se muestran los parámetros obtenidos a partir del análisis de los datos experimentales presentados en las curvas de ruptura, para los sistemas mono-componentes y bi-componentes con el bagazo de caña.

Tabla No. 24 Parámetros de las curvas de ruptura para la adsorción de Pb+2 y Cd+2 en columnas de lecho fijo empleando bagazo de caña

Parámetros		Sistema mono-componente		Sistema bi-componente	
		<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>
Curvas de ruptura	<i>tr (min)</i>	74	70	47	43
	<i>ts (min)</i>	168	128	88	129
	<i>Vr (mL)</i>	118,4	112	76,61	70,09
	<i>q_o (mg.g⁻¹)</i>	0,154	0,146	0,1	0,091
	<i>LUB (cm)</i>	15,67	5,14	13,05	18,67
	<i>M_{total} (mg)</i>	2,29	2,29	2,33	2,33
	<i>q_t (mg)</i>	2,08	2,07	2,08	2,16
	<i>% adsorción</i>	91	90	89,3	92

Fuente: Autor

Según los datos obtenidos por las curvas de ruptura, en el sistema mono-componente y bi-componente, la cantidad de metal que atravesó la columna (*M_{total}*) y la capacidad máxima de adsorción (*q_t*), se mantienen equivalentes tanto para el Pb⁺² y Cd⁺².

En el sistema mono-componente, los parámetros que variaron para el plomo y



cadmio son los tiempos de ruptura y saturación (t_r y t_s), el volumen tratado al punto de ruptura (V_r), la capacidad de adsorción (q_0), el lecho de longitud no utilizado (LUB), reportándose valores superiores para el Pb^{+2} que para el Cd^{+2} . En cuanto a remoción, el bagazo presentó un porcentaje de adsorción prácticamente igual para el plomo y el cadmio.

Sin embargo, en el sistema bi-componente, los datos muestran que la interacción del plomo y cadmio en solución, provocaron una disminución notable de todos los valores de los parámetros variantes del sistema mono-componente, aunque algunos parámetros resultaron ser superiores para el cadmio y otros para el plomo, como en el caso del tiempo de ruptura, que en el plomo (47 min) fue ligeramente superior a la del cadmio (43 min), con lo que el volumen tratado para el plomo (76,6 mL) es superior a la del cadmio (70,09 mL), por otra parte para el tiempo de saturación, el valor más alto registrado fue para el cadmio (129 min) en comparación con la del plomo (88 min), esto quiere decir que después de darse la ruptura, la competencia de los sitios activos por parte de los metales en cuestión, favoreció al Cd^{+2} , siendo este último el que mayor afinidad posee ante el plomo. La capacidad de adsorción, prácticamente resultó ser igual para ambos metales, en la longitud de lecho no utilizado, el cadmio reportó el mayor valor con 18,67 cm. En cuanto a remoción, el bagazo presentó un porcentaje de adsorción mayor para el cadmio con una remoción del 92 %, frente al 89% que presentó el plomo.

En conclusión, en el sistema mono-componente, el plomo tiene mayor afinidad con los sitios activos del bagazo de caña que el cadmio, sin embargo, cuando estos dos metales se encuentran en interacción, existe una mayor afinidad por parte del cadmio quedando de esta forma el orden de afinidad en $Cd > Pb$.

3.3.3.2 Cáscara de cacao

En la tabla 25, se muestran las condiciones de operación para el estudio de biosorción.

Tabla No. 25 Condiciones de operación para el estudio de biosorción de Pb y Cd con cáscara de cacao

Parámetros	Sistema M-C		Sistema B-C
	<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>	<i>Pb(II)-Cd(II)</i>
<i>h (cm)</i>	10,5	10,5	15
<i>Q (mL min-1)</i>	1,9	1,9	2,4
<i>Diámetro columna (cm)</i>	1,6	1,6	1,6
<i>Tamaño de partícula (mm)</i>	> 1	> 1	> 1
<i>Masa de bagazo (g)</i>	5	5	7
M-C: Mono-componente B-C: Bi-componente			

Fuente: Autor

Para las pruebas, se han escogido parámetros de operación semejantes para el sistema mono-componente, mientras que para el sistema bi-componente se adoptaron otras condiciones.

En la figura 29, se representa la curva de ruptura obtenida del estudio para el sistema mono-componente, y en la tabla 26 están los datos obtenidos de dichas curvas.

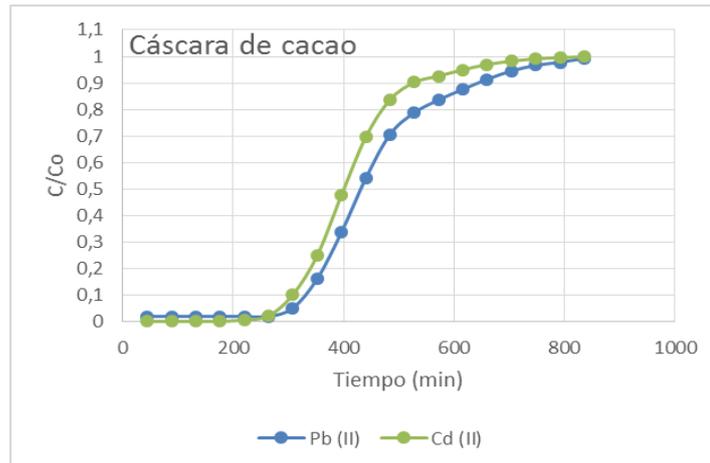


Figura No. 29 Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} en una columna de lecho fijo relleno con cáscara de cacao en sistema mono-componente

Fuente: Autor

Como se puede apreciar en la figura 29, para el sistema mono-componente, el área bajo la curva es mayor para el Cd^{+2} que para el Pb^{+2} , deduciendo que la mayor adsorción correspondió al Pb^{+2} , la cual se debe a una mayor afinidad de los sitios activos del cacao para el Pb^{+2} que por el Cd^{+2} .

En la figura 30, se representa la curva de ruptura obtenida del estudio para el sistema bi-componente, y en la tabla 26 están los datos obtenidos de dichas curvas.

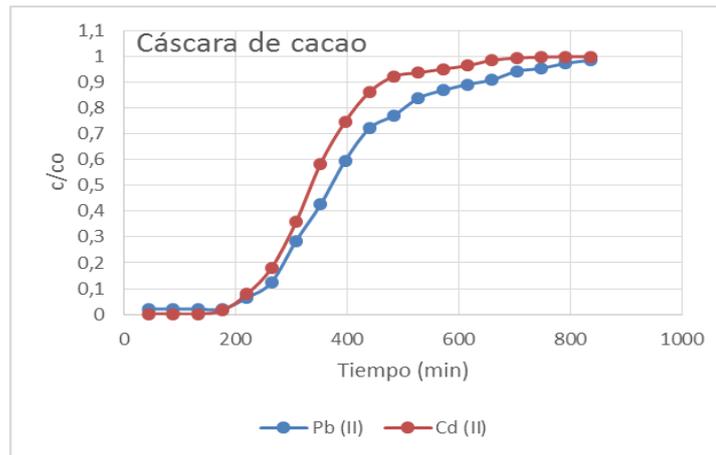


Figura No. 30 Curva de ruptura para la adsorción de Pb+2 y Cd+2 en una columna de lecho fijo relleno con cáscara de cacao en sistema bi-componente

Fuente: Autor

Para el sistema bi-componente (Figura 30) en analogía con el sistema mono-componente, el área bajo la curva es mayor para el Cd⁺² que para el Pb⁺², con lo que podemos inferir que en la interacción de ambos metales existe una mayor afinidad por el Pb⁺².

A continuación en la tabla 26 se muestran los parámetros obtenidos a partir del análisis de los datos experimentales presentados en las curvas de ruptura, para los sistemas mono-componentes y bi-componentes con la cáscara de cacao.

Tabla No. 26 Parámetros de las curvas de ruptura para la adsorción de Pb+2 y Cd+2 en columnas de lecho fijo empleando cáscara de cacao

Parámetros		Sistema mono-componente		Sistema bi-componente	
		Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Curvas de ruptura	tr (min)	328	306	254	232
	ts (min)	643	522	641	463
	Vr (mL)	629,76	587,52	624,84	570,72
	q _o (mg.g ⁻¹)	1,181	0,787	0,837	0,765
	LUB (cm)	4,34	12,69	9,06	7,48
	M _{total} (mg)	15,06	15,06	19,29	19,29
	q _t (mg)	13,71	13,58	17,01	17,4
	% adsorción	91	90	88	90

Fuente: Autor

Según los datos obtenidos por las curvas de ruptura, la cantidad de metal que atravesó la columna (M_{total}) y la capacidad máxima de adsorción (q_i), se mantienen equivalentes tanto para el Pb⁺² y Cd⁺², para cada sistema.

En el sistema mono-componente, los parámetros que variaron para el plomo y



cadmio son los tiempos de ruptura y saturación (t_r y t_s), el volumen tratado al punto de ruptura (V_r), la capacidad de adsorción (q_0) y el lecho de longitud no utilizado (LUB), reportándose valores superiores para el Pb^{+2} que para el Cd^{+2} , a excepción del LUB, en el cual el Pb^{+2} presentó un valor inferior (4,34 cm) que el del Cd^{+2} . En cuanto a remoción, el cacao presentó un porcentaje de adsorción prácticamente igual.

Sin embargo, en el sistema bi-componente, los datos muestran que la interacción del plomo y cadmio en solución, provocaron una disminución notable de todos los valores de los parámetros variantes del sistema mono-componente, siendo el plomo el que tuvo valores superiores en comparación al cadmio, a excepción del porcentaje de adsorción, en el caso del tiempo de ruptura el plomo reportó (254 min) y fue ligeramente superior a la del cadmio (232 min), con lo que el volumen tratado para el plomo fue de (630 mL), superior a la del cadmio (463 mL), por otra parte para el tiempo de saturación, el plomo reportó (641 min), mientras que para el cadmio fue de (463 min), esto quiere decir que después de darse la ruptura, la competencia de los sitios activos por parte de los metales en cuestión, favoreció al Pb^{+2} , siendo este último el que mayor afinidad posee ante el cadmio. La capacidad de adsorción, el valor más alto lo registró el plomo (0,837 mg/g), en la longitud de lecho no utilizado, el plomo reportó el mayor valor con 9,06 cm. En cuanto a remoción, el cacao presentó un porcentaje de adsorción mayor para el cadmio con una remoción del 90 %, frente al 88% que presentó el plomo.

En conclusión, en el sistema mono-componente, el plomo es el que tiene mayor afinidad con los sitios activos de la cáscara de cacao que el cadmio, sin embargo, cuando estos dos metales se encuentran en interacción, la afinidad persiste en el plomo, aunque el porcentaje de adsorción sea superior para el cadmio, pero la diferencia es escasa, quedando de esta forma el orden de afinidad en $Pb > Cd$.

3.3.4 Comparativa del comportamiento de biosorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} entre el bagazo de caña y la cáscara de cacao

En este apartado se comparó el comportamiento de biosorción de los metales en estudio con los dos biosorbentes investigados (bagazo de caña y cáscara de cacao), con el objetivo de diferenciar cuál es mejor para el proceso de biosorción.

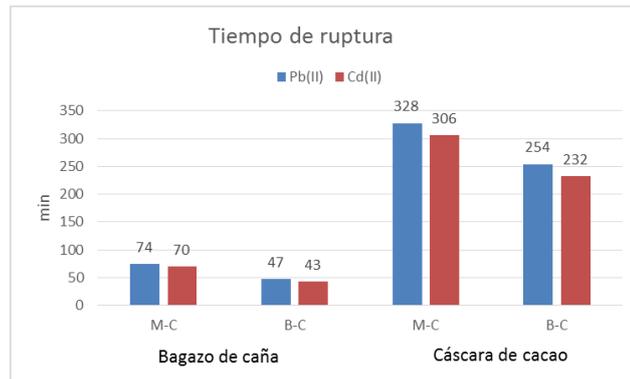


Figura No. 31 Comparación de tiempos de ruptura en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

Como se observa en el figura 31, los tiempos de ruptura son superiores en la cáscara de cacao que en el bagazo de caña, en ambos sistemas, ya para fines de aplicación el sistema que más nos interesa es el de bi-componente ya que en el medio ambiente, todos los metales se encontrarán en interacción con otros contaminantes, además que mientras mayor sean los tiempos de ruptura, la operación de la columna es mejor porque requiere menos ciclo de regeneración o cambio de la biomasa utilizada.

En relación a los metales estudiados, el plomo es el que reportó los mayores tiempos de ruptura, pero para fines prácticos, la operación de la columna concluye cuando se da el primer tiempo de ruptura de cualquier metal, en este caso del cadmio que en el sistema B-C es de 232 min.

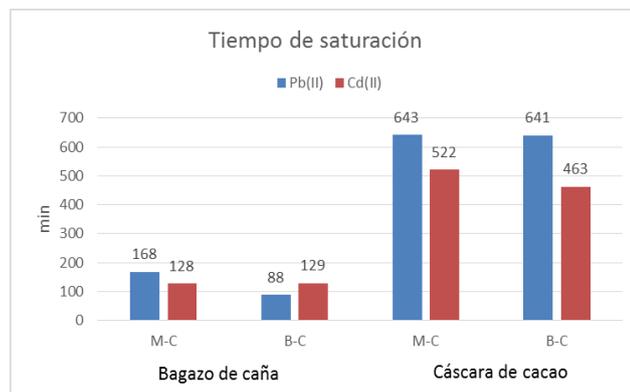


Figura No. 32 Comparación de tiempos de saturación en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

Para los tiempos de saturación, se puede observar en la figura 32, que la cáscara de cacao obtuvo valores mayores que el bagazo, la saturación se refiere al agotamiento de los sitios activos para la adsorción, que en este caso el cacao resulta ser más efectivo.

En el sistema B-C, el bagazo tuvo mayor afinidad por el cadmio, mientras que en la cáscara de cacao el plomo tuvo mayor afinidad, para fines de aplicación, la cáscara de cacao resulta ser más efectiva.

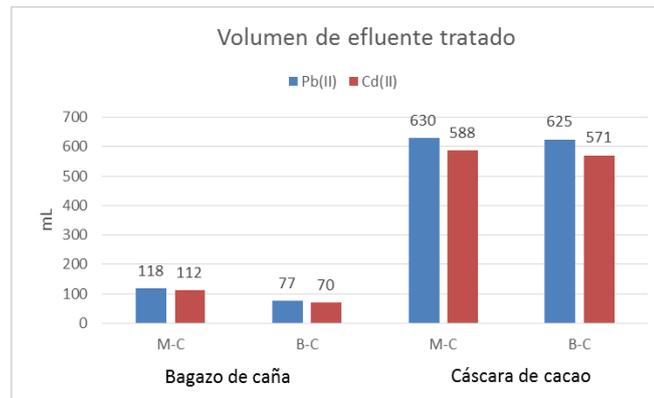


Figura No. 33 Comparación del volumen de efluente tratado en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

El volumen del efluente tratado esta vinculado con el tiempo de ruptura, en la figura 33, los resultados muestran que la cáscara de cacao obtuvo un mayor volumen tratado que el bagazo de caña, por lo que su uso resulta más efectivo.

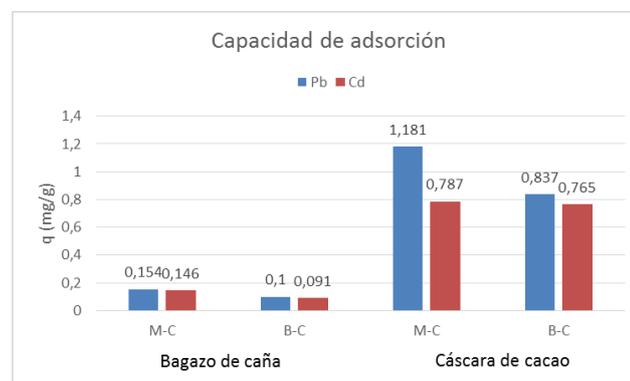


Figura No. 34 Comparación de la capacidad de adsorción en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

Para cada biosorbente, en ambo sistemas, existe una mayor capacidad de adsorción para el plomo, recalcando que en el sistema B-C los valores son inferiores a los obtenidos en el sistema M-C. En general, el que mayor capacidad de adsorción reportó fue la cáscara de cacao (Figura 34).

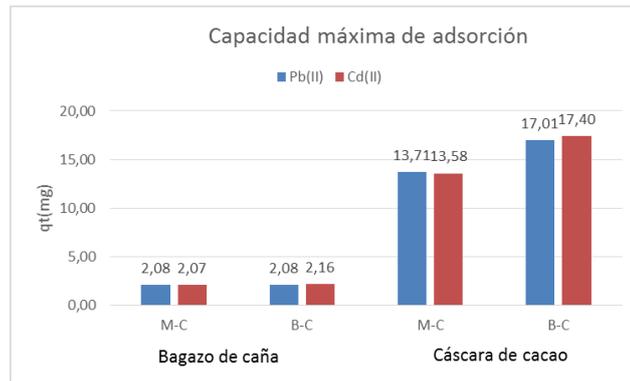


Figura No. 35 Comparación de la capacidad máxima de adsorción en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

Los resultados de la figura 35, muestran que las capacidades máximas de adsorción son similares en el sistema M-C como B-C para el bagazo de caña, mientras que para la cáscara de cacao en el sistema B-C se obtuvo una mayor capacidad máxima de adsorción favorable para el plomo que para el cadmio, a diferencia del sistema M-C en el que los valores son similares para el plomo y cadmio. En general la cáscara de cacao resultó ser más efectivo que el bagazo de caña al reportar valores superiores.

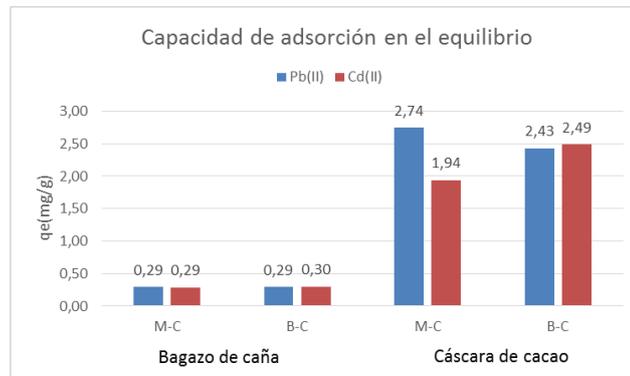


Figura No. 36 Comparación de la capacidad de adsorción en el equilibrio en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

En la figura 36, los resultados demuestran que en el bagazo de caña tanto para el plomo y el cadmio, los valores de capacidad de adsorción en el equilibrio son similares en los dos sistemas estudiados (M-C y B-C). A diferencia la cáscara de cacao presenta una mayor capacidad de adsorción en el equilibrio para el plomo que para el cadmio en el sistema M-C, mientras que para el sistema B-C, el cadmio y el plomo presentan valores semejantes. En general, la cáscara de cacao presenta valores más altos en la capacidad de adsorción en el equilibrio, resultado ser más

efectivo.

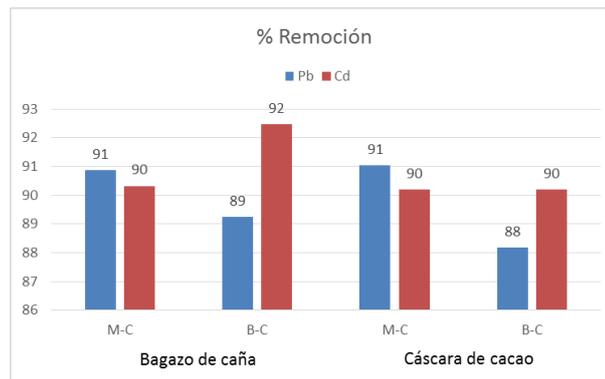


Figura No. 37 Comparación del porcentaje de remoción en sistemas mono-componentes y bi-componentes para el bagazo de caña y cáscara de cacao
Fuente: Autor

Como se puede observar en la figura 37, los valores del porcentaje de remoción son superiores al 90% para el cadmio en todos los sistemas (M-C y B-C) para el bagazo de caña y la cascara de cacao, siendo el bagazo de caña el que reportó mayor remoción de este metal con un 92% en el sistema B-C. Por otra parte el plomo es el que menores valores de remoción reportó, justamente en el sistema B-C tanto para el bagazo (89%) y la cáscara de cacao (88%). Por lo que podemos deducir que en sistemas B-C el bagazo resulta ser más efectiva para la remoción de plomo y cadmio que la cáscara de cacao, aunque la diferencia no es de consideración.

3.4 Modelamiento matemático de biosorción en columnas

Los modelos descritos en la sección de metodología, se aplicaron a todos los experimentos en las mismas condiciones de operación para los dos sistemas estudiados (Mono-Componente y Bi-Componente). A continuación se muestran las curvas de ruptura generadas por cada modelo para cada experimento por sistema.

3.4.1 Sistema Mono-componente (M-C)

3.4.1.1 Bagazo de caña

3.4.1.1.1 Modelos aplicados en función del tiempo

Como se ha comentado anteriormente, existen varios modelos simples para el ajuste de las curvas de ruptura, como la de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta, que son los modelos utilizados en este estudio, los cuales están en función del tiempo.

A continuación, en las figuras 38 y 39 se representan las curvas de ruptura experimentales para plomo y cadmio con los respectivos ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 27 y 28 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 27 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 (Sistema M-C)

Parámetros		Metal
		Pb(II)
Yoon Nelson	K_{YN} (min^{-1})	0,0477
	τ exp (min)	101
	τ calc (min)	112,32
	R^2	0,97
Thomas	K_{Th} ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	7,8626
	q_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,143
	R^2	0,97
Dosis Respuesta	A	5,2281
	B	152,97
	q_0 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,195
	R^2	0,97

Fuente: Autor

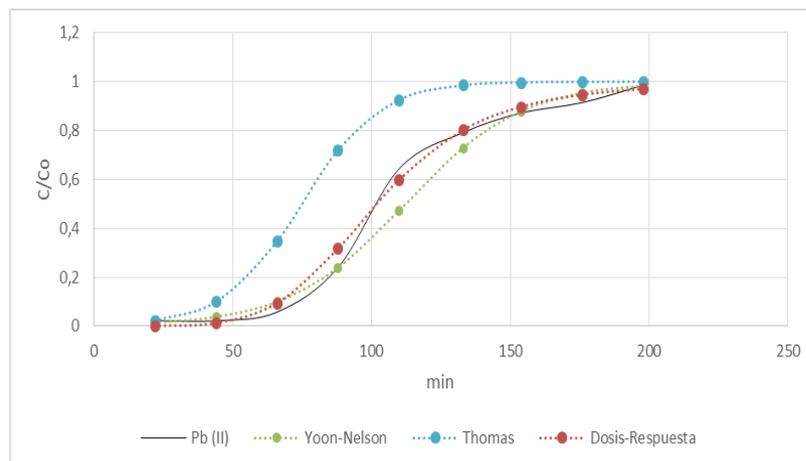


Figura No. 38 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña

Fuente: Autor

Como se observa en figura anterior, el modelo que mejor se ajusta a la curva de ruptura de adsorción de Pb⁺² experimental, es el de Dosis-Respuesta, con un factor de correlación R^2 de 0,97 (Ver tabla 27). El modelo de Thomas es el que menos se ajusta a la curva de ruptura aunque su R^2 es igual a 0,97. El modelo de Yoon-Nelson se ajusta aceptablemente a los datos experimentales con un R^2 igual a 0,97, no obstante los valores del tiempo requerido para retener el 50 % del metal inicial, τ , es muy similar al obtenido experimentalmente para el bagazo de caña, lo que coincide con lo encontrado por diversos investigadores estudiando diferentes sistemas bisorbente-metal en columna de lecho fijo (Kumar Karna, 2013).

Tabla No. 28 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Cd+2 (Sistema M-C)

Parámetros		Metal
		Cd(II)
Yoon Nelson	K_{YN} (min^{-1})	0,078
	τ exp (min)	98
	τ calc (min)	98
	R^2	0,99
Thomas	K_{Th} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	14,86
	q_0 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,133
	R^2	0,97
Dosis Respuesta	A	5,5589
	B	153,01
	q_0 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,2
	R^2	0,9

Fuente: Autor

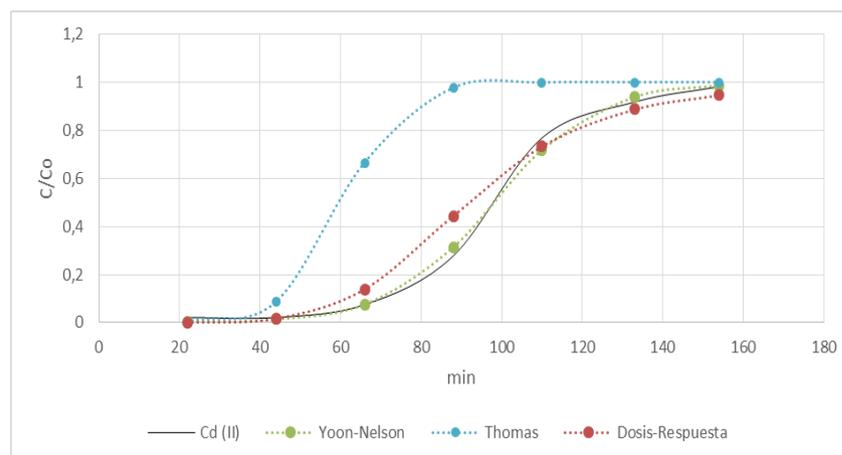


Figura No. 39 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con bagazo de caña

Fuente: Autor

Para la adsorción de cadmio, el modelo de Yoon-Nelson es el que mejor se ajusta a los datos experimentales con un R^2 de 0,99 registrado (Tabla 28), los valores de τ , tanto experimental como el calculado por el modelo son iguales. El modelo de Dosis-Respuesta tiene un ajuste admisible con la curva de ruptura experimental de cadmio con un R^2 de 0,9. El modelo que menos se ajustó es el de Thomas, aunque su R^2 es igual a 0,97, la curva que genera subestima a los valores experimentales (Figura 39).

Las capacidades de adsorción obtenidos experimentalmente para el plomo y el cadmio con bagazo de caña son 0,154 y 0,146 mg g^{-1} (Tabla 24) respectivamente, y

en comparación con los valores obtenidos en los modelos, Thomas presentó valores más cercanos al experimental con $0,143 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabla 27) para el plomo y $0,133 \text{ mg g}^{-1}$ para el cadmio (Tabla 28).

3.4.1.1.2 Modelos aplicados en función del volumen del efluente

De todos los modelos que se mencionan en la metodología, solo el de Thomas y Dosis-Respuesta se encuentran en función del volumen de efluente, es recomendable destacar la importancia de predecir las curvas de ruptura en función del volumen de efluente, ya que para fines prácticos nos permite conocer la cantidad de volumen de efluente que podemos tratar antes de iniciar la operación.

En la figura 40, se presenta la curva de ruptura experimental para plomo con los respectivos ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 29 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 29 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb^{+2} (Sistema M-C)

Parámetros		Metal <i>Pb(II)</i>
Thomas	$K_{Th} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	5,2418
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,214
	R^2	0,97
Dosis Respuesta	A	5,2281
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,195
	R^2	0,97

Fuente: Autor

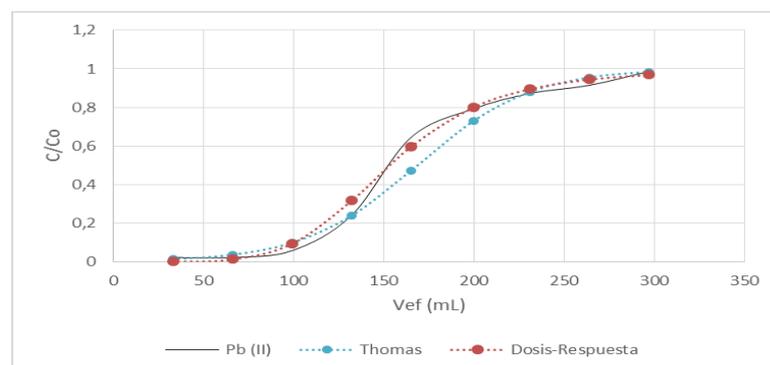


Figura No. 40 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb^{+2} con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña

Fuente: Autor

Como se puede observar en la figura 40, el modelo de Thomas y el de Dosis-Respuesta se ajustan adecuadamente a los datos experimentales de adsorción de plomo, siendo este último el que mejor se adapta a la curva de ruptura experimental, con valores de R^2 de 0,97 para ambos modelos (Ver tabla 29).

En la figura 41 se presenta la curva de ruptura experimental para cadmio con los respectivos ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 30 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 30 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Cd^{+2} (Sistema M-C)

Parámetros		Metal
		$Cd(II)$
Thomas	$K_{Th} (L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	8,9031
	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	0,223
	R^2	0,97
Dosis Respuesta ^a	A	5,5589
	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	0,2
	R^2	0,9

Fuente: Autor

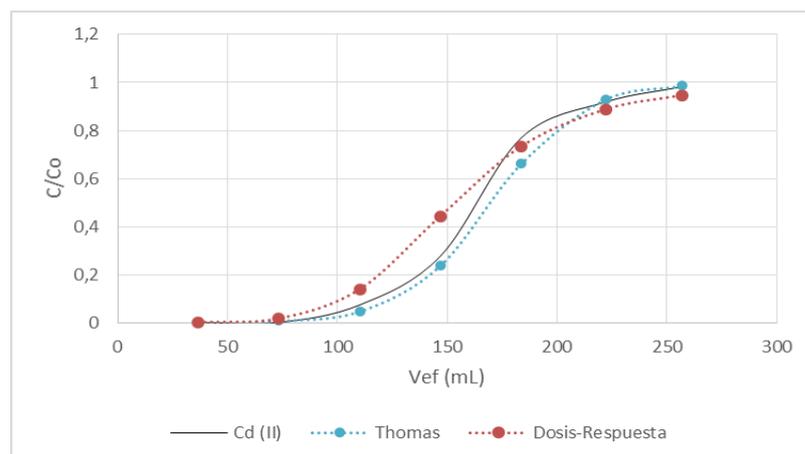


Figura No. 41 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd^{+2} con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con bagazo de caña

Fuente: Autor



Para la curva de ruptura experimental de adsorción de cadmio, el modelo que mejor se ajustó fue el de Thomas con un R^2 de 0,97. El modelo de Dosis-respuesta se no se adapta adecuadamente a la curva de ruptura experimental con un valor de R^2 igual a 0,9 (Ver tabla 30).

En lo que respecta a los valores de la capacidad de adsorción obtenidos por los modelos para plomo y cadmio, no se asemejan a los valores obtenidos experimentales (0,154 y 0,146 mg g^{-1} de plomo y cadmio respectivamente).

3.4.1.2 Cáscara de cacao

3.4.1.2.1 Modelos aplicados en función del tiempo

Se aplicaron los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta, utilizados en este estudio, los cuales sus ecuaciones están en función del tiempo.

A continuación, en la figura 42 se presenta la curva de ruptura experimental para plomo con los ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 31 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 31 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb^{+2} (Sistema M-C)

Parámetros		Metal
		<i>Pb(II)</i>
Yoon Nelson	$K_{YN} (\text{min}^{-1})$	0,0122
	$\tau \text{ exp (min)}$	430
	$\tau \text{ calc (min)}$	461,46
	R^2	0,96
Thomas	$K_{Th} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	2,1996
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,88
	R^2	0,96
Dosis Respuesta	A	5,9665
	B	739,033
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,41
	R^2	0,96

Fuente: Autor

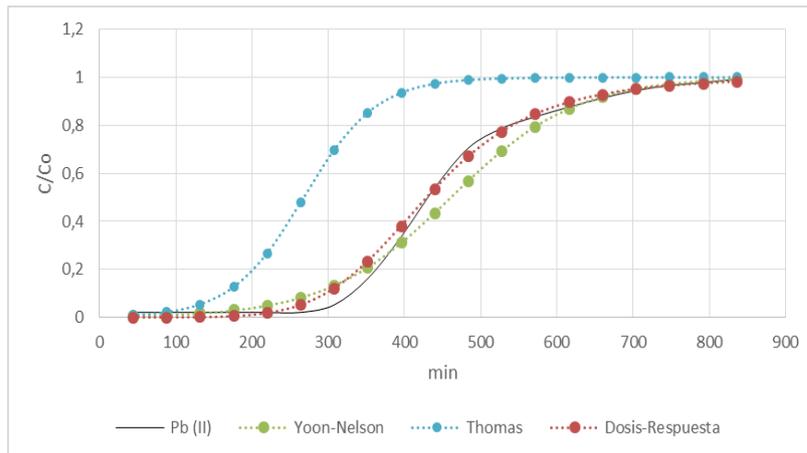


Figura No. 42 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao

Fuente: Autor

En la figura 42 se puede apreciar que el modelo que mejor se ajusta a la curva de ruptura de Pb⁺² experimental, es el de Dosis-Respuesta, con una correlación (R^2) de 0,96. El modelo de Yoon-Nelson se ajusta aceptablemente a los datos experimentales con un R^2 igual a 0,96, sin embargo el valor de τ calculado (461 min) con el modelo de Yoon-Nelson es ligeramente superior al obtenido experimentalmente (430 min) para la cáscara de cacao. El modelo de Thomas, por otra parte, es el que menos se ajusta a la curva de ruptura experimental aunque su R^2 es igual a 0,96. En la tabla 31, se puede apreciar los valores de R^2 .

A continuación en la figura 43 se presenta la curva de ruptura experimental para cadmio con los ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 32 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 32 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Cd+2 (Sistema M-C)

Parámetros		Metal Cd(II)
Yoon Nelson	K_{YN} (min^{-1})	0,0174
	τ exp (min)	406
	τ calc (min)	446
	R^2	0,97
Thomas	K_{Th} ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	4,0009
	q_0 (mg.g^{-1})	0,588
	R^2	0,97
Dosis Respuesta	A	7,9198
	B	855,507
	q_0 (mg.g^{-1})	1,127
	R^2	0,99

Fuente: Autor

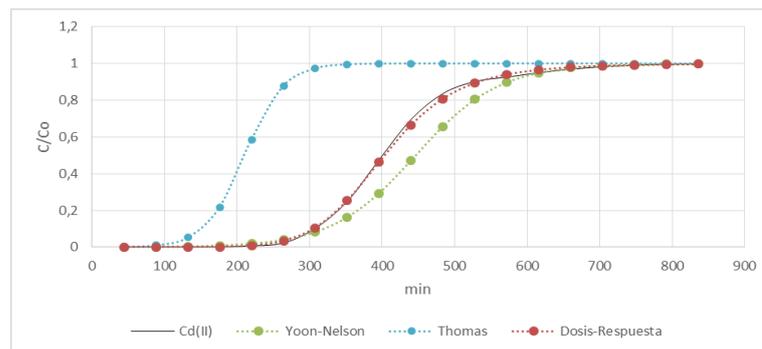


Figura No. 43 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd+2 con las obtenidas por los modelos aplicados en función del tiempo en columna rellena con cáscara de cacao

Fuente: Autor

En la figura 43, el modelo que mejor se ajustó a la curva de ruptura experimental de cadmio fue el de Dosis-Respuesta con un R^2 de 0,99. El modelo de Yoon-Nelson por otro lado se ajusta aceptablemente a los datos experimentales con un R^2 igual a 0,97, el valor de τ , calculado (446 min) es superior al valor experimental (406 min). El modelo que menos se ajustó es el de Thomas, aunque su R^2 es igual a 0,97, la curva que genera subestima a los valores experimentales. En la tabla 32, se puede apreciar los valores de R^2 .

Las capacidades de adsorción obtenidos experimentalmente para el plomo y el cadmio con cáscara de cacao son 1,18 y 0,79 mg g^{-1} respectivamente (Ver tabla 26), y en comparación con los valores obtenidos en los modelos, el de Dosis-respuesta es el más aproximado al valor del plomo con 1,41 mg g^{-1} (Ver tabla 31), mientras que

el modelo de Thomas da valores más aproximados para el cadmio con $0,59 \text{ mg g}^{-1}$ (Ver tabla 32).

3.4.1.2.2 Modelos aplicados en función del volumen del efluente

De todos los modelos que se mencionan en la metodología, solo el de Thomas y Dosis-Respuesta están en función del volumen de efluente.

En la figura 44 se representa, la curva de ruptura experimental para el plomo con los respectivos ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 33 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 33 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb^{+2} (Sistema M-C)

Parámetros		Metal
		<i>Pb(II)</i>
Thomas	$K_{Th} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	1,2801
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,513
	R^2	0,96
Dosis Respuesta	A	5,9665
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,41
	R^2	0,96

Fuente: Autor

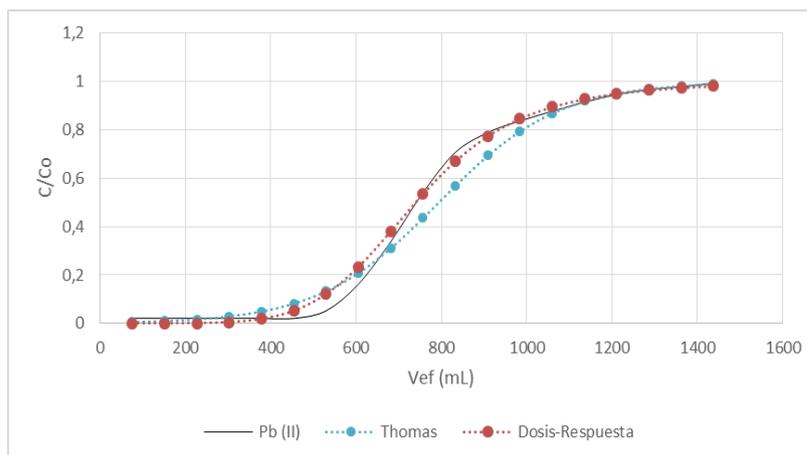


Figura No. 44 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Pb^{+2} con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao

Fuente: Autor

Como se puede observar la figura 44, el modelo de Thomas y el de Dosis-Respuesta se ajustan adecuadamente a los datos experimentales de adsorción de plomo, siendo este último el que mejor se adapta a la curva de ruptura experimental, con valores de R^2 de 0,96 para ambos modelos (Ver tabla 33).

En la figura 45 se representa, la curva de ruptura experimental para el cadmio con los respectivos ajustes de cada modelo mencionado, mientras que en la tabla 34 se encuentran los valores de los parámetros encontrados con cada modelo.

Tabla No. 34 Parámetros obtenidos de los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Cd^{+2} (Sistema M-C)

Parámetros		Metal <i>Cd(II)</i>
Thomas	K_{Th} ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	1,8855
	q_0 ($mg \cdot g^{-1}$)	1,248
	R^2	0,97
Dosis Respuesta	A	7,9198
	q_0 ($mg \cdot g^{-1}$)	1,127
	R^2	0,99

Fuente: Autor

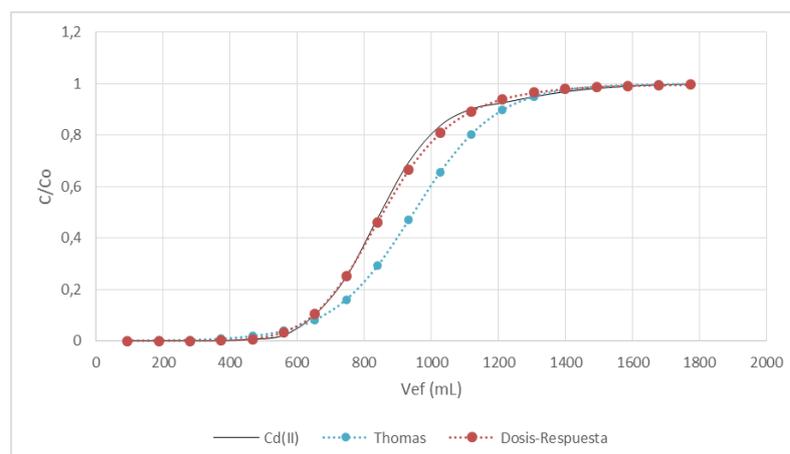


Figura No. 45 Comparación de las curvas de ruptura experimental de Cd^{+2} con las obtenidas por los modelos aplicados en función del volumen del efluente en columna rellena con cáscara de cacao

Fuente: Autor



Para la curva de ruptura experimental de adsorción de cadmio, el modelo que mejor se ajustó fue el de Dosis-Respuesta con un R^2 de 0,99. El modelo de Thomas se ajusta adecuadamente a la curva de ruptura reportando un valor de R^2 igual a 0,97 (Ver tabla 34).

En lo que respecta a los valores de la capacidad de adsorción obtenidos por los modelos para plomo, el de Dosis-Respuesta con $1,41 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabla 33) se asemeja con el experimental $1,18 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabla 26), mientras que para el cadmio, ningún modelo obtuvo valores similares (Tabla 34) al obtenido experimentalmente $0,79 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabla 26).

3.4.2 Sistema Bi-componente (B-C)

3.4.2.1 Bagazo de caña

3.4.2.1.1 Modelos aplicados en función del tiempo

Para el sistema Bi-componente los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta fueron aplicados por separado, para apreciar mejor los ajustes de las curvas de ruptura modeladas con las experimentales.

A continuación, en la figura 46 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Yoon-Nelson, mientras que en la tabla 35 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 35 Parámetros obtenidos del modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		<i>Pb(II)</i>	<i>Cd(II)</i>
Yoon Nelson	$K_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,065	0,0422
	$\tau \text{ exp (min)}$	66	77
	$\tau \text{ calc (min)}$	74	84
	R^2	0,94	0,93

Fuente: Autor

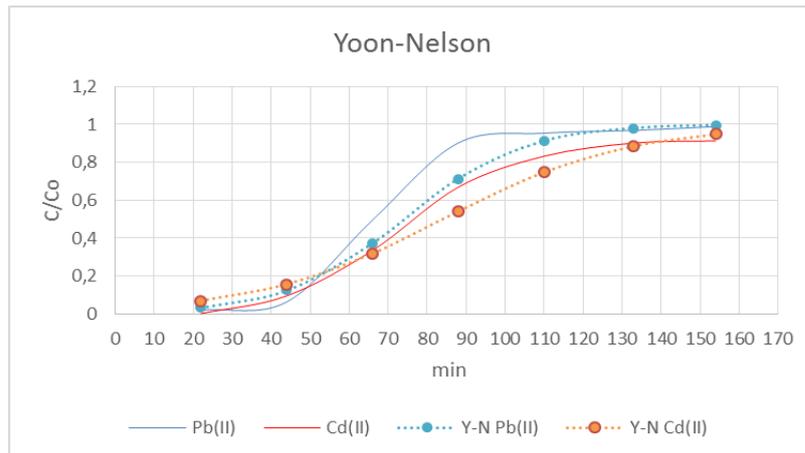


Figura No. 46 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C

Fuente: Autor

Como se aprecia en la figura 46, el modelo de Yoon-Nelson no se ajusta adecuadamente a las curvas de ruptura experimentales de plomo y cadmio en el sistema bi-componente, las curvas modeladas con Yoon-Nelson reportaron un R^2 de 0,94 para el plomo y 0,93 para el cadmio (Ver tabla 35). En lo que respecta a los valores de τ , para el plomo el valor experimental (66 min) es inferior al valor calculado por el modelo (74 min), mientras que para el cadmio el valor experimental (77 min) es inferior al valor calculado por el modelo (84 min).

A continuación, en la figura 47 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Thomas (en función del tiempo), mientras que en la tabla 36 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 36 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Thomas	K_{Th} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	11,0826	10,9844
	q_0 (mg.g ⁻¹)	0,094	0,11
	R^2	0,94	0,86

Fuente: Autor

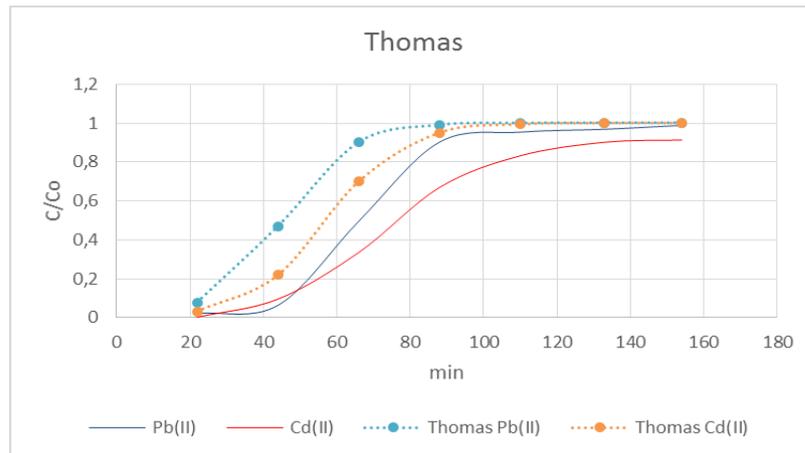


Figura No. 47 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C

Fuente: Autor

Como se aprecia en la figura 47, las curvas obtenidas por el modelo de Thomas no se ajustan a ninguno de los dos metales estudiados, además los valores de R^2 del modelo para el plomo corresponde a 0,94 mientras que para el cadmio el valor es de 0,86 (Ver tabla 36).

A continuación, en la figura 48 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo), mientras que en la tabla 37 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 37 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Dosis Respuesta	A	4,5656	4,3999
	B	98,722	130,031
	q_0 (mg.g ⁻¹)	0,127	0,153
	R^2	0,96	0,99

Fuente: Autor

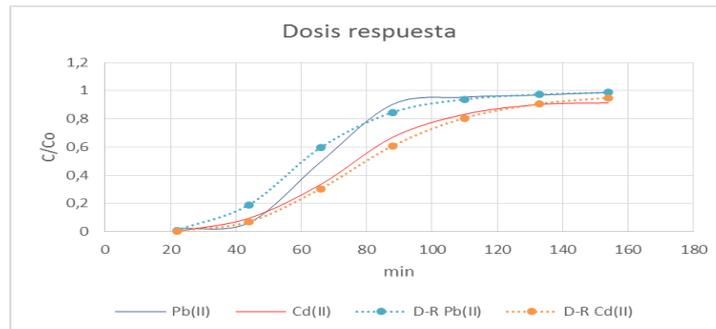


Figura No. 48 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C

Fuente: Autor

De todos los modelos en función del tiempo, el de Dosis-respuesta es el que mejor se adapta a los datos experimentales tanto del plomo como del cadmio. Con valores de R^2 igual a 0,96 para el plomo y 0,99 para el cadmio (Tabla 37).

En relación a las capacidades de adsorción, los valores obtenidos experimentalmente para el bagazo de caña en sistema bi-componente corresponden a $0,1 \text{ mg g}^{-1}$ para el plomo y $0,09 \text{ mg g}^{-1}$ para el cadmio (Ver tabla 24), valores similares se obtuvieron del modelo de Thomas $0,094 \text{ mg g}^{-1}$ para el plomo y $0,11 \text{ mg g}^{-1}$ para el cadmio (Ver tabla 36).

3.4.2.1.2 Modelos aplicados en función del volumen del efluente

Para el sistema Bi-componente los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta fueron aplicados por separado, para apreciar mejor los ajustes de las curvas de ruptura modeladas con las experimentales.

A continuación, en la figura 49 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Thomas (en función del volumen del efluente), mientras que en la tabla 38 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 38 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Thomas	$K_{Th} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	6,803	6,7468
	$q_0 (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0,154	0,179
	R^2	0,94	0,86

Fuente: Autor

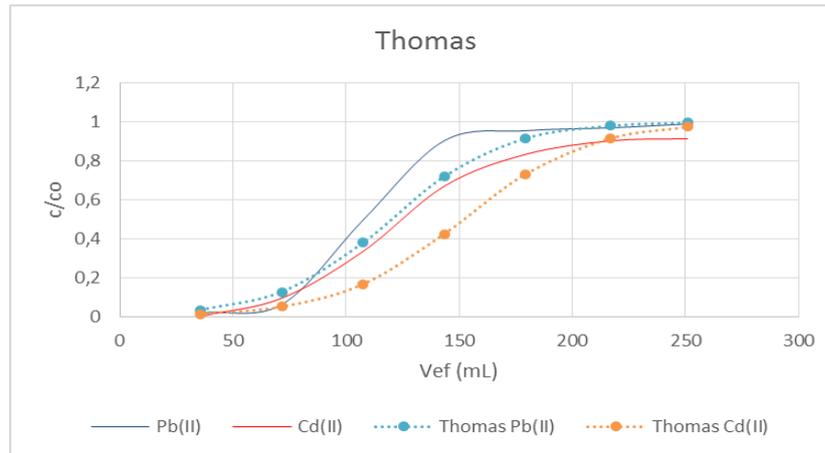


Figura No. 49 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C

Fuente: Autor

Como se muestra en la figura 49, las curvas obtenidas por el modelo de Thomas no se adaptan a los datos experimentales de los metales en estudio. Los valores de R² que reporta cada ajuste es de 0,94 para el plomo y 0,86 para el cadmio (Ver tabla 38).

A continuación, en la figura 50 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente), mientras que en la tabla 39 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 39 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Dosis Respuesta	A	4,5656	4,399 9
	q _o (mg.g ⁻¹)	0,127	0,153
	R ²	0,96	0,99

Fuente: Autor

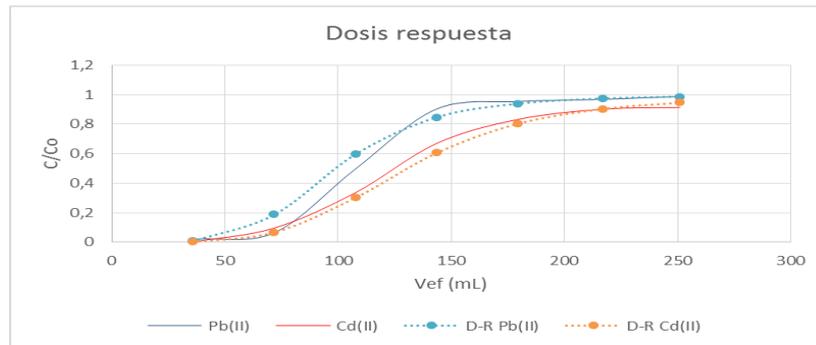


Figura No. 50 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con bagazo de caña en sistema B-C
Fuente: Autor

De todos los modelos en función del volumen del efluente, el de Dosis-respuesta es el que mejor se adapta a los datos experimentales tanto del plomo como del cadmio. Con valores de R^2 igual a 0,96 para el plomo y 0,99 para el cadmio (Ver tabla 39).

En relación a las capacidades de adsorción, los valores obtenidos experimentalmente para el bagazo de caña en sistema bi-componente corresponden a $0,1 \text{ mg g}^{-1}$ para el plomo y $0,09 \text{ mg g}^{-1}$ para el cadmio (Ver tabla 24) , y en comparación con los valores de q_0 reportados por los modelos, no existe similitud con los datos experimentales.

3.4.2.2 Cáscara de cacao

3.4.2.2.1 Modelos aplicados en función del tiempo

Se aplicaron los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y Dosis-Respuesta, utilizados en este estudio, sus ecuaciones están en función del tiempo.

A continuación, en la figura 51 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Yoon-Nelson, mientras que en la tabla 40 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 40 Parámetros obtenidos del modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Yoon Nelson	$K_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0109	0,017
	$\tau \text{ exp (min)}$	368	332
	$\tau \text{ calc (min)}$	427	390
	R^2	0,96	0,97

Fuente: Autor

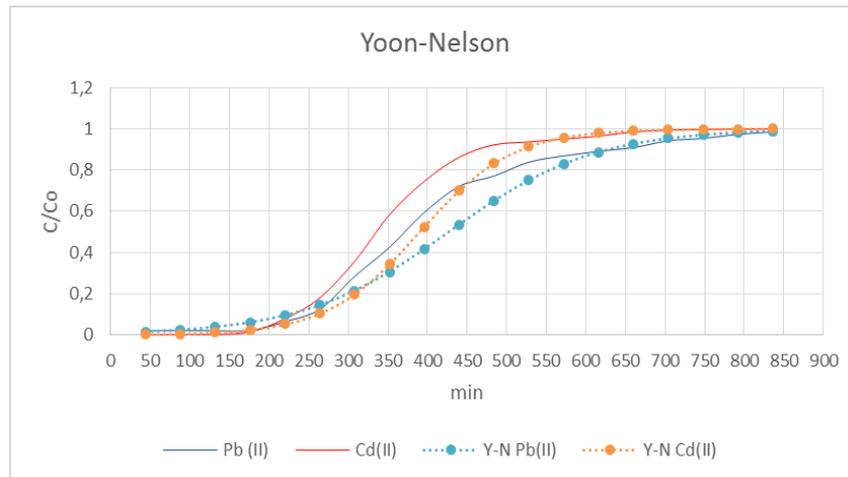


Figura No. 51 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Yoon-Nelson en columna rellena con cáscara de cacao en sistema B-C

Fuente: Autor

Como se aprecia en la figura anterior, el modelo de Yoon-Nelson se ajusta adecuadamente a las curvas de ruptura experimentales de plomo y cadmio en el sistema bi-componente, las curvas modeladas con Yoon-Nelson reportaron un R^2 de 0,96 para el plomo y 0,97 para el cadmio (Ver tabla 40). En lo que respecta a los valores de τ , para el plomo el valor experimental (368 min) es inferior al valor calculado por el modelo (427 min), mientras que para el cadmio el valor experimental (332 min) es inferior al valor calculado por el modelo (390 min).

A continuación, en la figura 52 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Thomas (en función del tiempo), mientras que en la tabla 41 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 41 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Thomas	$K_{Th} (L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	2,7815	4,5855
	$q_0 (mg \cdot g^{-1})$	0,588	0,509
	R^2	0,96	0,97

Fuente: Autor

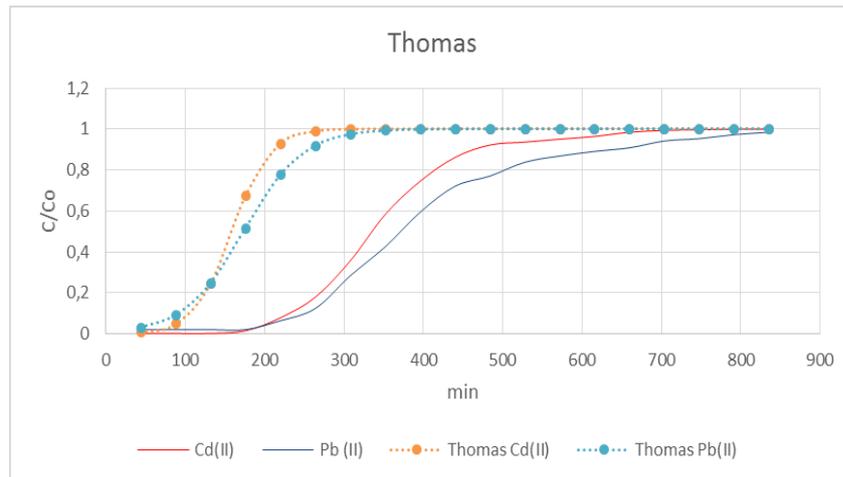


Figura No. 52 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao en sistema Bi-Componente
Fuente: Autor

En la figura anterior se puede apreciar que las curvas obtenidas por el modelo de Thomas no se ajustan a ninguno de los dos metales estudiados, pese a que los valores de R^2 del modelo para el plomo corresponden a 0,96 mientras que para el cadmio el valor es de 0,97 (Ver tabla 41).

A continuación, en la figura 53 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo), mientras que en la tabla 42 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 42 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb+2 y Cd+2 (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Dosis Respuesta	A	3,964	6,1284
	B	877,922	787,254
	q_0 (mg.g ⁻¹)	1,21	1,03
	R^2	0,95	0,97

Fuente: Autor

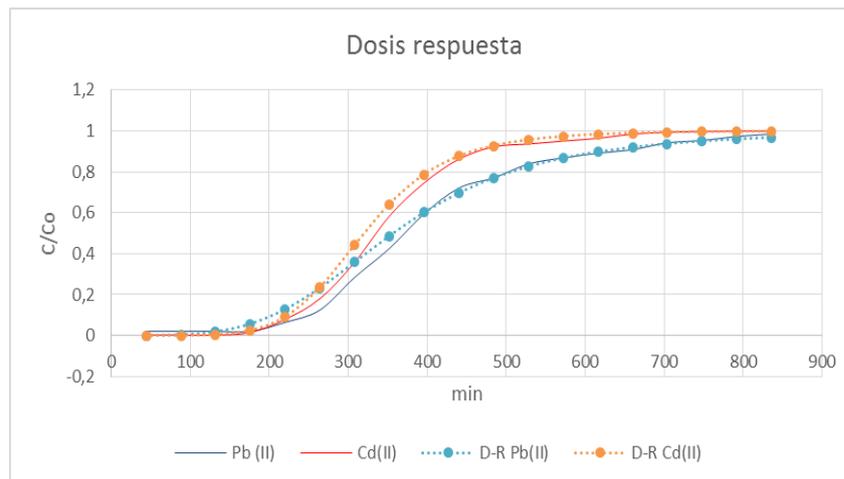


Figura No. 53 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb+2 y Cd+2 con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del tiempo) en columna rellena con cáscara de cacao en sistema B-C

Fuente: Autor

De todos los modelos en función del tiempo, el de Dosis-respuesta es el que mejor se adapta a los datos experimentales tanto del plomo como del cadmio. Con valores de R^2 igual a 0,95 para el plomo y 0,97 para el cadmio (Ver tabla 42).

En relación a las capacidades de adsorción, los valores obtenidos experimentalmente para la cáscara de cacao en sistema bi-componente corresponden a $0,84 \text{ mg g}^{-1}$ para el plomo y $0,77 \text{ mg g}^{-1}$ para el cadmio (Ver tabla 26), en ningún caso los modelos reportan valores similares.

3.4.2.2.2 Modelos aplicados en función del volumen del efluente

Para el sistema Bi-componente los modelos de Thomas y Dosis-Respuesta fueron aplicados por separado, para apreciar mejor los ajustes de las curvas de ruptura modeladas con las experimentales.

A continuación, en la figura 54 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Thomas (en función del volumen del efluente), mientras que en la tabla 43 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 43 Parámetros obtenidos del modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb⁺² y Cd⁺² (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Thomas	K_{Th} (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,1228	1,8612
	q_0 (mg.g ⁻¹)	1,458	1,254
	R^2	0,96	0,97

Fuente: Autor

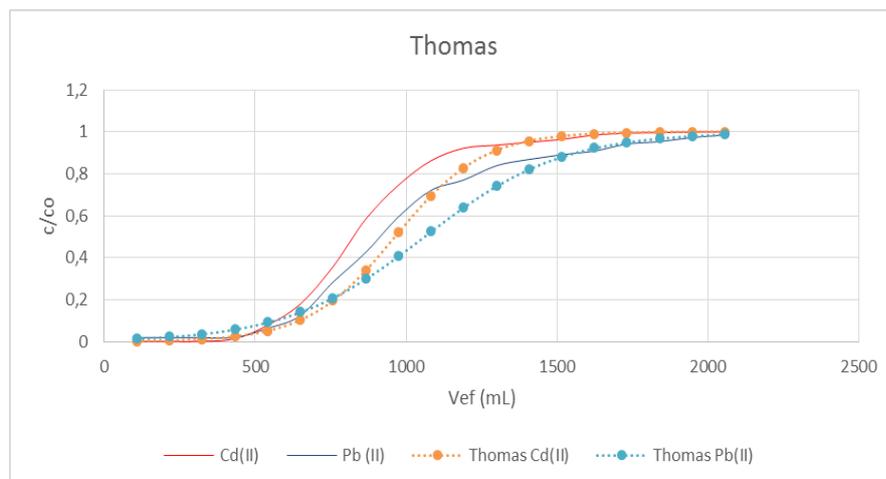


Figura No. 54 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb⁺² y Cd⁺² con las obtenidas por el modelo de Thomas (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cacao en sistema B-C

Fuente: Autor

Como se muestra en la figura anterior, las curvas obtenidas por el modelo de Thomas se adaptan aceptablemente a los datos experimentales de los metales en estudio. Los valores de R^2 que reporta cada ajuste es de 0,96 para el plomo y 0,97 para el cadmio (Ver tabla 43).

A continuación, la figura 55 se hace una comparación de las curvas de ruptura experimentales del plomo y cadmio con las respectivas curvas de ajustes obtenidas del modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente), mientras que en la tabla 44 se encuentran los valores de los parámetros encontrados del modelo.

Tabla No. 44 Parámetros obtenidos del modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cáscara de cacao para la biosorción de Pb⁺² y Cd⁺² (Sistema B-C)

Parámetros		Metal	
		Pb(II)	Cd(II)
Dosis Respuesta a	A	3,964	6,1284
	q ₀ (mg.g ⁻¹)	1,21	1,03
	R ²	0,95	0,97

Fuente: Autor

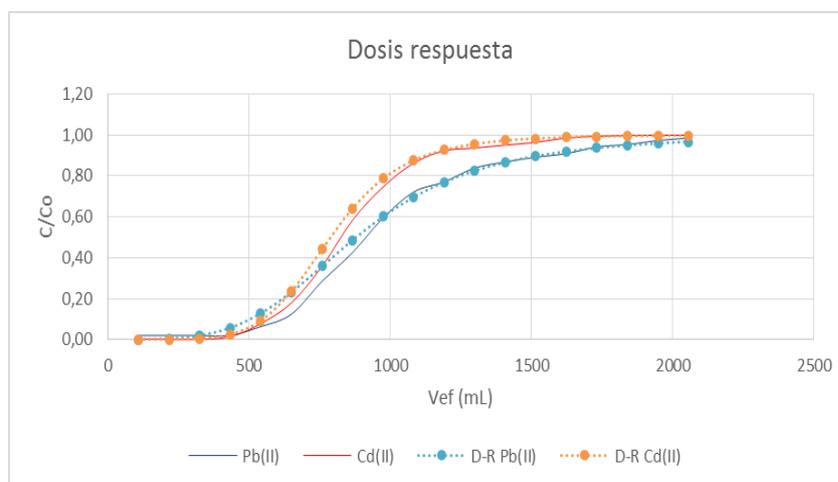


Figura No. 55 Comparación de las curvas de ruptura experimentales de Pb⁺² y Cd⁺² con las obtenidas por el modelo de Dosis-Respuesta (en función del volumen del efluente) en columna rellena con cáscara de cacao en sistema B-C

Fuente: Autor

En el modelo de Dosis-respuesta, la figura 55 muestra que las curvas se ajustan muy bien a las curvas de ruptura experimentales de los metales en estudio, sin embargo, los valores de R² para el plomo corresponde a 0,95 y 0,97 para el cadmio (Ver tabla 44).

En relación a las capacidades de adsorción, los valores obtenidos experimentalmente para la cáscara de cacao en sistema bi-componente corresponden a 0,84 mg g⁻¹ para el plomo y 0,77 mg g⁻¹ para el cadmio, en ningún caso los modelos reportan valores similares.



CONCLUSIONES

- ✓ La altura de lecho fijo, influye de forma importante en el comportamiento dinámico del proceso, a medida que aumenta la masa de biosorbente (o altura del lecho), se incrementa la cantidad del metal removido, esto se puede demostrar en las curvas de ruptura que generó el estudio dando tiempos de ruptura diferentes. Igualmente, el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna es mayor a medida que aumenta la altura de relleno.
- ✓ El bagazo de caña y la cáscara de cacao presentan alta porosidad en su estructura, lo que facilita el proceso de biosorción; sin embargo, entre los dos, la cáscara de cacao presentó mejores características para la remoción de metales.
- ✓ En lo que respecta a la estructura química de los biosorbentes, el bagazo de caña posee mayor cantidad de sitios ácidos, mientras que la cáscara de cacao presenta paridad en sitios ácidos y básicos, lo que demuestra que el bagazo posee mayor capacidad de retener metales en su superficie que la cáscara de cacao.
- ✓ En los biosorbentes estudiados, químicamente las cargas se mantienen en equilibrio en la estructura superficial a un pH comprendido entre 6 y 7, si los valores de pH son menores al rango establecido, la superficie estará cargada negativamente, por lo que para el proceso de biosorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} , los pH menores al rango establecido favorecen la adsorción a la superficie. En lo que se refiere a la especiación de los metales de Pb^{+2} y Cd^{+2} el valor de pH para mantener a estos metales en estado de ion es 5. Por lo tanto, en el uso de bagazo de caña y la cáscara de cacao como biosorbente para la remoción de iones de Pb^{+2} y Cd^{+2} , el pH óptimo para el proceso es 5.
- ✓ El análisis de infrarrojo muestra que tanto el bagazo de caña como la cáscara de cacao presentan gran variedad de grupos funcionales, lo que posibilita su uso como biosorbentes de especies metálicas (Pb^{+2} y Cd^{+2}) en solución.
- ✓ En el estudio de los sistemas mono-componentes para plomo y cadmio existe un mayor porcentaje de remoción con valores superiores al 90%, mientras que en el sistema bi-componente (Pb^{+2} - Cd^{+2}) la remoción fue más efectiva para el cadmio con valores superiores al 90% usando el bagazo de caña y la cáscara de cacao en el proceso, por otra parte, para el plomo la remoción reportó porcentajes inferiores al 90% en ambos biosorbentes. Para dos componentes los biosorbentes mostraron una alta retención de Cd.
- ✓ Las capacidades de adsorción determinados para cada metal en los sistemas



mono-componentes se modificaron en presencia de otro metal competidor en los sistemas bi-componentes, lo que sugiere que no se puede deducir el comportamiento de un biosorbente solamente considerando los resultados en sistemas mono-componentes.

- ✓ La cáscara de cacao tuvo mayor capacidad de adsorción que el bagazo de caña en los sistemas mono-componente (Pb y Cd) y bi-componente (Pb-Cd).
- ✓ La comparación de las curvas de ruptura, obtenidas para los dos metales ensayados en sistemas mono-componentes y bi-componentes tanto para bagazo y cacao, permite determinar el siguiente orden de tiempo de ruptura: $Pd > Cd$, donde se destaca la gran capacidad de retención de ambos biosorbentes por el plomo.
- ✓ El modelo de Dosis-Respuesta, fue el que mejor reprodujo las curvas de ruptura experimentales en todo el rango medido. A través de los parámetros encontrados con este modelo es posible obtener una expresión que reproduzca el comportamiento de las columnas en otras condiciones experimentales, sin necesidad de realizar otros experimentos.
- ✓ Estos biosorbentes podrían ser usados exitosamente en la adsorción y recuperación de los iones de plomo y cadmio, ajustando adecuadamente los parámetros experimentales.

RECOMENDACIONES

- ✓ Continuar con los estudios de biosorción en columna para la cáscara de cacao, enfocándose en los parámetros que influyen en la biosorción.
- ✓ Efectuar estudios acerca de los criterios de escalado para la aplicación a escala piloto.
- ✓ Desarrollar investigaciones para estos biosorbentes con otros contaminantes (Hg, Ar y emergentes)



BIBLIOGRAFÍA

- Agouborde Manosalva, L. I. (2008). *Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales*. Universidad de la Frontera.
- Ajifack, D., Ghogomu, J., Noufame, T., Ndi, J., & Ketcha, J. (2014). Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from Theobroma cacao. *British Journal of Applied Science & Technology*, 4(36), 5021–5044. <http://doi.org/10.9734/BJAST/2014/12742>
- Amaringo Villa, F. A., & Hormaza Anaguano, A. (2013). 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*, 4(2), 27–36.
- Andrade, A. G. V. (2013). *BIOADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO POR Salvinia minima EN UN SISTEMA DE COLUMNAS EMPACADAS*. UNIVERSIDAD VERACRUZANA.
- Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101, 1752–1755.
- Areco, M. del M. (2011). *Metodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados*. FCEN, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires. Universidad de Buenos Aires.
- Boada Sánchez, P. J. (2015). *ESTUDIO DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE CONTAMINANTES EN EFLUENTES ACUOSOS MEDIANTE CILANTRO (CORIANDRUM SATIVUM)*. Universidad Central del Ecuador. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Burgos Campuzano, G. E., & Jaramillo Quiroz, J. L. (2015). *APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE CACAO Y COCO PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO, EN EL CANTÓN MILAGRO, PROVINCIA DEL GUAYAS*. Universidad de Guayaquil.
- Calero, M., Blázquez, G., Hernáinz, F., Ronda, A., & Martín-Lara, M. A. (2012). Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: Optimización de las variables del proceso. *Afinidad*, 69(559), 175–184. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84874531699&partnerID=tZOtx3y1>
- Castellar Ortega, G. (2012). *Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna*. Universidad Nacional de Colombia.
- Castellar, G., Cardozo, B., Suarez, J., & Vega, J. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect*, 11(1), 66–75.
- Colangelo, C. H., & Abbiatti, H. N. (2003, July). Contaminación ambiental: Análisis



multidisciplinario. *Ediciones Praia*.

- Contreras Díaz, F. J. (2011). *Obtención y caracterización estructural de compositos a partir de sub productos de agave y coco*. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.
- Cruz Olivares, J. (2013). *PROCESO DINÁMICO PARA LA BIOSORCIÓN DE Pb (II) DE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO UNA COLUMNA EMPACADA CON CÁSCARA DE PIMIENTA (Pimenta dioica L. Merrill)*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Cuadros Villagra, C. P. (2013). *Descontaminación de soluciones acuosas contaminadas con iones metálicos mediante adsorción en columnas continuas empacadas con microcápsulas poliméricas sintetizadas por vía radicalaria*. Universidad de Chile.
- Dávila Guzmán, N. E. (2012). *CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Díaz, A., Arias, J., Gelves, G., Maldonado, A., Laverde, D., Pedraza, J., & Escalante, H. (2003). Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de mina de carbón empleando algas marinas sargassum sp. en procesos continuos. *Revista de La Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 1(30), 34–48. Retrieved from <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/430/43003004.pdf>
- Driss Alami, S. Ben. (2010). *Aprovechamiento de hueso de aceituna, biosorción de iones metálicos*. Universidad de Granada.
- Fadzil, F., Ibrahim, S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2016). Adsorption of Pb(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies. *Process Safety and Environmental Protection*, 100(li), 1–8. <http://doi.org/10.1016/j.psep.2015.12.001>
- Fergusson, J. E. (1990). Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. *Pergamon Press*, 7, 614.
- Fernández, H. T., Rico, I. R., Prida, J. De, & Vanlangenhove, H. (2011). Remoción de sulfuro de dimetilo mediante biofiltración con bagazo de caña inoculado con *Hypomicrobium VS*. *Afinidad*, 68(553), 221–225.
- Galán del Álamo, J. (2013). *PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE MATERIALES ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN EFLUENTES ACUOSOS*. Universidad Complutense de Madrid.
- Ghodbane, I., Nouri, L., Hamdaoui, O., & Chiha, M. (2008). Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 148–158.
- Hernández Sánchez, A. (2008). *Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con raspo de uva*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Hernández Sánchez, Á. (2008). *Influencia del tamaño de partícula en la biosorción*



de plomo con raspo de uva. Universitat Politècnica de Catalunya.

- Illina, A., Martínez Hernández, J., Segura Ceniceros, P., Villarreal Sánchez, J., & Gregorio Jáuregui, K. (2009). BIOSORCIÓN DE ARSÉNICO EN MATERIALES DERIVADOS DE MARACUYÁ. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4), 201–216.
- Izquierdo, M. (2010). *ELIMINACIÓN DEL METALES PESADOS EN AGUAS MEDIANTE BIOADSORCIÓN. EVALUACIÓN DE MATERIALES Y MODELACIÓN DEL PROCESO*. UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Johnson, T. A., Jain, N., Joshi, H. C., & Prasad, S. (2008). Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67(9), 647–658.
- Karnitz, O., & Alves, L. (2009). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, 77, 643–650.
- Khitous, M., Moussous, S., Selatnia, A., & Kherat, M. (2015). Biosorption of Cd(II) by *Pleurotus mutilus* biomass in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis. *Desalination and Water Treatment*, 94(39), 1–12. <http://doi.org/10.1080/19443994.2015.1081625>
- Kumar Karna, N. (2013). *Modelación matemática del proceso de biosorción de Cromo+ 6 y Ni+ 2: estudios en serie en columnas de lecho fijo con Bagazo de Caña de Azúcar*. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas.
- Leiva, J., Martínez, P. de la C., Esperanza, G., Rodríguez, I. L., & Gordiz, C. E. (2012). Absorción de hidrocarburos en columnas rellenas con bagazo: una solución sostenible. *ICIDCA*, 46(3), 36–44.
- Long, Y., Lei, D., Ni, J., Ren, Z., Chen, C., & Xu, H. (2014). Packed bed column studies on Pb(II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*. *Bioresource Technology*, 152, 457–463. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.039>
- Martín, M. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. Universidad de Granada.
- Martínez Nodal, P. de la C., Rodríguez Rico, I., Esperanza Pérez, G., & Leiva Mas, J. (2014). Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos. *Afinidad*, 71(53), 57–62.
- Mendoza, L. V., & Molina, N. F. (2015). BIOSORCIÓN DE Cd, Pb y Zn POR BIOMASA PRETRATADA DE ALGAS ROJAS, CÁSCARA DE NARANJA Y TUNA. *Ciencia E Ingeniería Neogranadina*, 25, 43–61. Retrieved from <http://www.scielo.org.co/pdf/cein/v25n1/v25n1a04.pdf>
- Mori, C. M., Maldonado, G. H., Guzmán, L. E., Eyra, C. C., Bernardelli, 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(2), 39–46.
- Muñoz Torres, M. C. (2007). *REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UNA MACRÓFITA ACÚATICA (ELEOCHARIS ACICULARIS) MUERTA*. Universidad Autónoma de Querátéro.
- Navarro-Aviñó, J., Aguilar Alonso, I., & López-Moya, J. (2007). *Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas*. *Revista Ecosistemas*, 16(2). doi:10.7818/re.2014.16-2.00
- Nouri, L., Ghodbane, I., Hamdaoui, O., & Chiha, M. (2007). Eliminación de iones de cadmio de soluciones acuosa utilizando el salvado de trigo. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 115–125.
- Odoemelam, S. ., Iroh, C. U., & Igwe, J. C. (2011). Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) Adsorption Kinetics from Aqueous Metal Solutions Using Chemically Modified and Unmodified Cocoa Pod Husk (Theobroma cacao) Waste Biomass. *Research Journal of Applied Sciences*, 6(1), 44–52.
- Olu-owolabi, B. I., Oputu, O. U., Adebawale, K. O., Ogunsolu, O., & Olujimi, O. O. (2012). Biosorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions onto mango stone and cocoa pod waste: Kinetic and equilibrium studies. *Scientific Research and Essays*, 7(15), 1614–1629. <http://doi.org/10.5897/SRE11.2248>
- OMS. (2015). Intoxicación por plomo y salud. Retrieved May 15, 2016, from <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>
- Ordoñez Vinuesa, J. L., & Moreno Farfán, R. A. (2013). *Estudio del aprovechamiento de residuos orgánicos de cultivos de flores (Tallos de rosa) como biosorbente de cadmio para el tratamiento de aguas residuales*. Universidad Politécnica Salesiana.
- Oyarzun, R., & Higuera, P. (2005). Minerales, metales, compuestos químicos, y seres vivos: una difícil pero inevitable convivencia. Retrieved October 1, 2015, from http://exa.unne.edu.ar/investigacion/labquiam/public_html/Descargas/Metales Pesados.pdf
- Pérez, P. E., & Azcona, M. I. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17(3), 199–205.
- Pinzón-Bedoya, M. L., & Cardona Tamayo, A. M. (2008). “Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente.” *Revista Bistua*, 6(1), 28–37. Retrieved from http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/portallG/home_10/recursos/genera l/pag_contenido/publicaciones/bistua_revista_ciencias_basica/2008_1/15042010/art_03.pdf
- Plaza Cazón, J. (2012). *Remoción de metales pesados empleando algas marinas*. Universidad Nacional de la Plata.



- Rios Elizalde, P. E. (2014). *CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO CÁSCARA DE BANANO MADURO EN POLVO*. Universidad Técnica de Machala.
- Rivas, G. T. (2006). *Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna*. Universidad de Granada.
- Rivera, J., Garza, M. T., Almaguer, V., & Loredó, J. (2010). Bioingeniería ambiental aplicada a una columna empacada con *Chorella* sp. inmovilizada para la remoción de metales pesados. *Ciencia UANL*, XIII(2), 174–177.
- Rodríguez, A., & Espinal, G. (2008). Niveles De Plomo En Sangre Y Factores De Riesgo Asociados En Niños De 2 a 10 Años En El Barrio Villa Francisca, Santo Domingo, República Dominicana. *Ciencia Y Sociedad*, Vol. 33(Issue 4), p595–609. Retrieved from <http://web.a.ebscohost.com/abstract?direct=true&profile=ehost&scope=site&authtype=crawler&jrnl=03787680&AN=43090767&h=xcxDgsELoNGnSZOMtU7dGTsx1m0erNEcc7sNdR8ZO95DFINT7Qo2IH5gZpGeJJq7i6I2135QqlMiiZ7dGnW2g%3d%3d&cr=c&resultNs=AdminWebAuth&resultLocal=ErrC>
- Rojas, H. A., Guerrero, D. C., Vásquez, O. Y., & Valencia, J. S. (2012). Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la Remoción de Mercurio de Drenajes de Minería por Adsorción con Carbón Activado. *Informacion Tecnologica*, 23(3), 21–32. <http://doi.org/10.4067/S0718-07642012000300004>
- Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F., ... Peregrin, S. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. *An. Quím.*, 106(2), 114–120.
- Sánchez Pina, J. (2014). *Eliminación de Metales Pesados de Efluentes Líquidos por Adsorción en Materiales Naturales Residuales de Bajo Coste (Acículas de Pino)*. Universidad de Murcia. <http://doi.org/10.13140/RG.2.1.2171.2482>
- Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Rosa, M. F., Keukeleire, D., & Nascimento, R. F. (2010). Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, 91(8), 1634–1640. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.02.011>
- Tapia, P., Santander, M., Pávez, O., Valderrama, L., Guzmán, D., & Romero, L. (2011). Biosorción de iones cobre con biomasa de algas y orujos deshidratados. *Revista de Metalurgia*, 47(1), 15–28. <http://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.0917>
- Tenorio Rivas, G. (2006). *Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna*. Universidad de Granada.
- Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria. Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes : Recurso Agua, Libro 6, Anexo 1 “Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes : Recurso Agua” (2015). Ecuador.
- Tovar, C. T., Ortiz, Á. V., & Rangel, V. R. (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. *Ingenium*, 6(14), 11–21. Retrieved from <http://revistas.usc.edu.co/index.php/Ingenium/article/view/189>



- Valencia, J. S., & Castellar, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 66(1), 141–158.
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., & Vázquez, V. (2015). Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. *Afinidad*, 73(573), 43–49.
- Villada, Y., Hormaza, A., & Casis, N. (2014). Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado. *Tecnológicas*, 17(33), 43–54.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(131), 179–190.
- Volesky, B., Weber, J., & Park, J. M. (2003). Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. *Water Research*, 37(2), 297–306. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00282-8](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00282-8)
- Yahaya, L. E., & Akinlabi, A. K. (2016). Equilibrium sorption of Lead (II) in aqueous solution onto EDTA-modified Cocoa (Theobroma cacao) Pod husk residue. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 7(1), 58–63.
- Yu, J. xia, Feng, L. yuan, Cai, X. li, Wang, L. yan, & Chi, R. an. (2014). Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ in a modified leaf fixed-bed column: competition and kinetics. *Environmental Earth Sciences*, 73(4), 1789–1798. <http://doi.org/10.1007/s12665-014-3529-6>
- Zapata, J. F., & García Ávila, C. (2014). Bioadsorción de cobre (III) en soluciones acuosas con *Saccharomyces cerevisiae*. *Revista Facultad de Ciencias Forenses Y de La Salud*, 2011(10), 155–162.