

Estudio experimental y simulación dinámica de la adsorción de Cd^{+2} y Pb^{+2} utilizando cascara de cacao en columna de lecho fijo

Experimental study and dynamic simulation of the adsorption of Cd^{+2} and Pb^{+2} using cocoa shell in fixed-bed column

Mayra Vera ^a, Sonia Astudillo ^a, ^{b*} Diego M. Juela

^a Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca, Cuenca-Ecuador.

^b Centro de Estudios Ambientales, Departamento de Química Aplicada y Sistemas de Producción, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca, Cuenca-Ecuador.

* Author de correspondencia: mayra.vera@ucuenca.edu.ec, Universidad de Cuenca, Av. 12 de Abril, 010203, Cuenca-Ecuador.

Resumen

El uso de biomasa como adsorbente constituye una alternativa potencial para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales industriales lo cual representa un alto riesgo para el medio ambiente. En este trabajo, se realizó la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} utilizando la cascara de cacao como adsorbente en columnas, y la simulación dinámica del proceso utilizando el software Aspen Adsorption[®] V10, con la finalidad de validar los resultados de la simulación y los obtenidos experimentalmente. Las curvas de ruptura del simulador y las experimentales convergen en casi toda la trayectoria, existiendo ligeras variaciones en el tramo final de la curva, coincidiendo los tiempos de ruptura para ambos metales, dando coeficientes de correlación (R^2) de 0.984 y 0.998 para el Pb^{+2} y Cd^{+2} respectivamente, así como valores de error (SSE) inferiores al 5%. Se analizó el efecto que produce la variación de la altura del lecho y el caudal en las curvas de ruptura, a medida que aumenta la altura del lecho y disminuye el caudal, aumenta el tiempo de ruptura, favoreciendo la

adsorción de ambos metales. Los resultados de esta investigación muestran la importancia del uso del software Aspen Adsorption® en el proceso de biosorción, debido a la similitud con resultados experimentales, proporcionando su utilización un ahorro de tiempo y recursos.

Palabras clave: Cáscara de cacao, biosorción, metales pesados, Aspen Adsorption®, simulación.

Abstract

The use of biomass as an adsorbent constitutes a potential alternative for the removal of heavy metals present in industrial wastewater, which represents a high risk for the environment. In this work, the adsorption of Pb^{+2} and Cd^{+2} was performed using the cocoa shell as adsorbent in columns, and the dynamic simulation of the process using the Aspen Adsorption® V10 software, in order to validate the simulation results and those obtained experimentally. The simulator and experimental rupture curves converge in almost the entire trajectory, with slight variations in the final stretch of the curve, with the rupture times coinciding for both metals, giving correlation coefficients (R^2) of 0.984 and 0.998 for Pb^{+2} and Cd^{+2} respectively, as well as error values (SSE) less than 5%. The effect produced by the variation of the height of the bed and the flow rate in the rupture curves was analyzed, as the bed height increases and the flow rate decreases, the rupture time increases, favoring the adsorption of both metals. The results of this research show the importance of the use of Aspen Adsorption® software in the biosorption process, due to the similarity with experimental results, providing its use saving time and resources.

Keywords: Cocoa shell, biosorption, heavy metals, Aspen Adsorption®, simulation.

Introducción

La presencia de metales pesados en aguas residuales se debe a factores humanos y naturales (Sorme et al. 2002). Las actividades volcánicas y la erosión del suelo constituyen las fuentes naturales, mientras que

efluentes de minería y extracción, actividades textiles, operaciones de acabado y galvanoplastia de metales, energía nuclear industrial, alcantarillado doméstico y escorrentías agrícolas conforman las actividades antropogénicas (Musilova et al. 2016; Akpor et al. 2014). La liberación de estas aguas residuales sin tratamiento es la fuente principal de contaminación con metales pesados en los ecosistemas acuáticos, su presencia en cuerpos de agua dulce y marina constituye una amenaza real para todos los organismos vivos incluso a bajas concentraciones (Akif et al. 2002). El plomo (Pb^{+2}) y el cadmio (Cd^{+2}) son dos de los metales con mayor grado de toxicidad (Rana et al. 2018). Su capacidad de bioacumularse en animales y en plantas pone en peligro la cadena alimenticia humana, estudios recientes en varios países han reportado la bioacumulación de Cd^{+2} y Pb^{+2} en peces de agua dulce y marina (Khanipour et al. 2018), de igual modo el Cd^{+2} se ha *bioacumulado en plantaciones de arroz* (Besante et al. 2011; Kong et al. 2018). Incluso en países como Australia, China, Arabia Saudita, India, Nigeria, Pakistan, Etiopía, República Eslovaca, Kenia y Alemania se han llegado a detectar niveles tóxicos de Cd^{+2} y Pb^{+2} en vegetales, frutas, cereales, legumbres y nueces, relacionados con el uso de agua de riego contaminada (Yadav et al. 2013; Khan et al. 2015). De esta manera estos metales se introducen fácilmente en la cadena alimenticia humana, produciendo efectos cancerígenos y serios problemas de salud.

Debido a lo expuesto anteriormente, es de suma importancia la búsqueda de tecnologías para la remoción de metales pesados de los efluentes industriales. Dentro de las tecnologías que se han utilizado para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados se tiene; filtración por membrana (Schwarze et al. 2015; Gherasim et al. 2014), intercambio iónico (Cegłowski et al. 2015; Jokar et al. 2019), adsorción con carbón activado y nanotubos de carbono (Kończyk et al. 2019; liang et al. 2019), precipitación química (Byambaa et al. 2018; Guo et al. 2015), electrocoagulación (Ferniza-García et al. 2017; Khosa et al. 2013), coagulación y floculación, electrocoagulación, flotación (Mohammed, Ebrahim, and Alwared 2013; Taseidifar et al. 2017) y fotocatalisis (Mohammed et al. 2013; Taseidifar et al. 2017). Todas estas tecnologías tienen restricciones técnicas y económicas, algunas son costosas para grandes volúmenes de efluente, o ineficientes a bajas concentraciones produciendo gran cantidad de lodos y productos tóxicos. Debido a ello, en las últimas décadas se han desarrollado tecnologías novedosas, económicas y eficientes tales como la fitorremediación, biosorción, y uso de polímeros y biopolímeros.

La biosorción es un proceso de remoción de contaminantes (adsorbato) haciendo uso de materiales biológicos (biosorbentes) como bacterias y algas (biomasa viva), así como materiales naturales agrícolas e industriales (biomasa muerta). Con respecto a estos últimos, en la literatura existen múltiples estudios en donde se han usado bagazo de caña, semillas de durazno y albaricoque, residuos de repollo y coliflor, madera, cascara de cacao, pajas de cebada, corteza de Neem, semilla de palma datilera, paja de trigo, cascara de yuca, concha de mejillón, cenizas de pinus, ceniza de roble, corteza de pinus y residuos de cáñamo como biosorbentes para la remoción de Cd^{+2} y Pd^{+2} , llegando a obtener porcentajes de remoción por encima del 90% (He et al. 2017; Li et al. 2016; Mohamed et al. 2016). Los estudios experimentales de biosorción se pueden efectuar en modo discontinuo o continuo. El enfoque de los estudios en modo discontinuo o batch es determinar el ajuste del sistema adsorbato-adsorbente a un modelo de equilibrio (Isotermas) (He et al. 2017; Li et al. 2016; Mohamed et al. 2016), mientras que los estudios en modo continuo o en columnas de lecho fijo buscan ajustar los resultados experimentales a modelos matemáticos que describan el comportamiento dinámico de la biosorción. La experimentación ya sea en modo continuo o discontinuo requiere recursos económicos y gasto de tiempo, es por ello que en los últimos años varios investigadores han optado por usar software avanzados para simular el proceso de biosorción (He et al. 2017; Li et al. 2016; Mohamed et al. 2016).

Aspen Adsorption[®] es un simulador completo de diagramas de flujo para el diseño, simulación, optimización de los procesos de adsorción de gases y líquidos industriales (He et al. 2017; Li et al. 2016; Mohamed et al. 2016). Este software permite al investigador ahorrar tiempo, costos operativos, y determinar el rendimiento de los biosorbentes sin la necesidad de llevar a cabo la experimentación. En la literatura consultada existen escasos estudios que utilizan Aspen Adsorption para simular la remoción de metales pesados, y la mayoría de estos estudios no comparan los resultados obtenidos en el simulador con datos experimentales.

El principal objetivo de esta investigación es validar las curvas de rupturas para el Cd^{+2} y Pb^{+2} experimentales y simuladas con el Aspen Adsorption[®], así como evaluar el efecto en las curvas de ruptura al variar el caudal de alimentación y la altura de lecho.

Materiales y métodos

Preparación del biosorbente y las soluciones.

Los desechos de cáscara de cacao fueron recolectados de las fincas de Portovelo, zona costera al sur del Ecuador. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento el cual consistió en múltiples lavado con agua destilada, secado al sol por 10 días, una trituration posterior con molino de martillos, y finalmente clasificación de tamaños utilizando un tamiz No.18 obteniendo una fracción gruesa con un ϕ de partícula >1 mm y una fracción con un ϕ de partícula de <1 mm. Las propiedades físicas del biosorbente se muestran en la tabla 1, y fueron determinadas siguiendo la metodología descrita en nuestro trabajo previo (Vera et al. 2016)

Tabla 1. Características físicas de la cascara de cacao.

Propiedad	Valor
Densidad de la partícula (ρ_R)	1.127 g/mL
Porosidad de la partícula (ε)	0.4312
pH en el punto de carga cero	6.96
Porosidad del lecho (ε_L)	0.6806

Se prepararon dos soluciones sintéticas con una concentración de 10 mg/L de Cd^{+2} y Pd^{+2} cada una, a partir de nitrato de cadmio y nitrato de plomo adquiridas como estándares certificados de 1000 ppm trazables a NIST, empleando agua destilada para las diluciones correspondientes. El pH de las soluciones metálicas fue ajustado a 5 adicionando HCl 0.1 N, debido a que a este pH los metales se encuentran como cationes, según Bermejo et al. (2016) . El pH fue ajustado añadiendo pequeñas cantidades de soluciones 0,1 N de HCl o NaOH, según el caso. Todos los agentes

químicos usados en el presente estudio fueron grado analítico marca Merck.

Los ensayos de remoción fueron realizados en una columna de vidrio, cuyas dimensiones son: diámetro y altura de la columna 1.6 cm y 50 cm respectivamente. Las condiciones de operación fueron: tamaño de partícula del biosorbente >1 mm (fracción gruesa), altura del lecho de 10.5 cm, 7 g de biomasa para el relleno, y con un caudal de alimentación a la columna de 1.9 mL/min. Estas condiciones son el resultado de un estudio hidrodinámico previo de la columna (Vera et al. 2018).

El montaje experimental de la columna 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, se introdujo el biosorbente en el interior de las columnas hasta altura de lecho correspondiente a cada experimento, posteriormente se relleno con gravilla de un ϕ de 5 mm en la parte superior de la columna para evitar la flotación del lecho y la pérdida de material. La operación del sistema se realizó con flujo descendente, los experimentos fueron ejecutados a temperatura ambiente (18°C). Antes de pasar la solución metálica a través de la columna de biosorción, el material fue humedecido con 300 mL de agua desionizada a fin de evitar una disminución repentina de la concentración del metal en la solución de salida. Durante el proceso, se recolectaron muestras a la salida de la columna, con un intervalo de 44 minutos en cada muestreo y un total de 20 muestras recolectadas hasta los 836 minutos

Cuantificación de las muestras.

Las concentraciones de plomo y cadmio tanto de las soluciones sintéticas preparadas, así como de las muestras recolectadas a la salida de la columna, fueron determinadas usando la técnica de absorción atómica AANALYST 400 DE PERKIN ELMER.

Simulación en Aspen Adsorption® V10

Aspen Properties® proporciona las propiedades físicas de estos electrolitos en combinación con agua. El método termodinámico utilizado fue ELECNRTL (Electrolyte Non-random Two-Liquid).

El proceso de intercambio iónico fue asumido como el principal mecanismo de adsorción para los metales. Las suposiciones hechas para el modelo de lecho fueron:

- a) *Upwind Differencing Scheme (USD1)* fue elegido como método de discretización con un número de nodos de 20.
- b) El balance de masa se realizó para la fase líquida asumiendo convección con dispersión estimada.
- c) La velocidad superficial del fluido a través del lecho es constante y su pérdida de presión se calcula con la ecuación de Carman-Kozeny.
- d) *Lumped Resistance in linear function* fue elegido como modelo cinético y está en función del sólido.
- e) Los coeficientes de transferencia de masa (k_c) tanto para el Cd^{+2} y Pb^{+2} se consideran constantes a lo largo de todo el lecho, sin embargo, son funciones dependientes del caudal de alimentación.
- f) La isoterma de Langmuir fue asumida como modelo de equilibrio y sus parámetros se obtuvieron de estudios anteriores (He et al. 2017; Li et al. 2016; Mohamed et al. 2016).
- g) Se consideró al sistema isotérmico y adiabático para el balance de energía.

Validación y parámetros de simulación

Para validar la curva de ruptura obtenida con el simulador, se realizó la simulación para el Cd^{+2} y Pb^{+2} a las mismas condiciones experimentales (caudal de 1.9 mL/min, concentración inicial del metal de 10 mg/L, altura de lecho de 10.5 cm, diámetro de lecho de 1.6 cm, tamaño de partícula >1 mm y una temperatura de 18°C), y se compararon los tiempos de ruptura y saturación, tomando como referencia la legislación vigente en Ecuador. Se analizaron dos funciones de error (SSE y X^2) y el coeficiente de determinación (R^2). Luego de la validación, con el simulador se obtuvieron curvas de ruptura variando la altura de lecho: 7.5 cm, 9 cm, 10.5 cm y 12 cm, mientras se mantenía constante la concentración y caudal de alimentación. De igual forma, para determinar el efecto del caudal se varió entre 1.1 mL/min, 1.5 mL/min, 1.9 mL/min y 2.3 mL/min mientras se mantenía constante los demás parámetros. El rango especificado de los parámetros fue escogido debido a que son los más usuales en estudios de adsorción experimentales realizados en una bureta de vidrio dentro en un laboratorio (CHEN et al. 2019; Mohamed et al. 2016).

Para cumplir los requerimientos del simulador, parámetros como la capacidad de intercambio catiónico total de la resina o biosorbente (Q), y los coeficientes de transferencia de masa (k_c) fueron calculados usando la ecuación 1 y 2. Ya que k_c es una función de la velocidad a través del lecho, este fue calculado para cada caudal en estudio y se resume en la tabla 2.

$$Q = \rho_r q_m (1 - \varepsilon_L) \quad (1)$$

$$\frac{k_c D_p}{D_{AB}} = 2 + 1.1 \left(\frac{D_p u \rho}{\mu} \right)^{0.6} \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

En la ecuación 1 y 2, ρ_r es la densidad real del adsorbente (g/m^3), q_m es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente sobre cada metal (eq/g) obtenido de estudios preliminares (Bermejo Daniel 2016; Sanchez Nervo 2016), ε_L es la porosidad del lecho, D_p es el diámetro de la partícula, u es la velocidad superficial de la solución a través del lecho (m/s), ρ y μ son la densidad (kg/m^3) y viscosidad dinámica de la solución (kg/m.s), y D_{AB} es la difusividad del catión en la solución (m^2/s). Para el caso específico de los electrolitos correspondientes de las sales de Cd (NO_3)₂ y Pb (NO_3)₂ que se forman al preparar la solución, el D_{AB} se calculó con la ecuación 3.

$$D_{AB} = \frac{\frac{n_{\text{catión}}}{D_{\text{catión}}} + \frac{n_{\text{anión}}}{D_{\text{anión}}}}{\frac{n_{\text{catión}}}{D_{\text{catión}}} + \frac{n_{\text{anión}}}{D_{\text{anión}}}} \quad (3)$$

Donde n es la valencia del ion y D es la difusividad individual de cada ion. La difusividad de los 3 iones (Pb^{+2} , Cd^{+2} y NO_3^-) se obtuvieron de la literatura.

Tabla 2. Coeficientes de transferencia de masa a diferentes caudales de alimentación

Caudal de alimentación (mL/min)	Coeficiente de transferencia de masa k_c (10^{-6} m/s)	
	Cd^{+2}	Pb^{+2}
1.1	5.412	6.102

1.5	6.016	6.769
1.9	6.559	7.367
2.3	7.057	7.916

Análisis de Error

Para poder evaluar el ajuste de la curva de ruptura del simulador a los datos de la curva de ruptura experimental, se examinaron 2 funciones de error diferentes (He et al. 2017; Li et al. 2016; Mohamed et al. 2016), los cuales se describen a continuación.

Suma de los errores al cuadrado (SSE)

$$SSE = \sum_{i=1}^n (x_{i,cal} - x_{i,meas})^2 \quad (4)$$

Error de Chi-Cuadrado (χ^2)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_{i,cal} - x_{i,meas})^2}{x_{i,cal}} \quad (5)$$

Donde $x_{i,meas}$ son los valores de C/C_0 experimentales y $x_{i,cal}$ corresponde a los valores de C/C_0 obtenidos del simulador y n representa el número total de datos o valores de C/C_0 . Finalmente, las dos curvas de ruptura (experimental y simulador), fueron comparadas usando el coeficiente de determinación (R^2).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_{i,cal} - x_{i,meas})^2}{\sum_{i=1}^n (x_{i,meas} - \bar{x})^2} \quad (6)$$

Donde $\bar{x}$ es el promedio de los valores C/C_0 experimentales.

Resultados y Discusión

Estudio Experimental

La figura 1a muestra las curvas de ruptura (C/C_0 vs. tiempo) para Pb^{+2} y Cd^{+2} obtenidas de los ensayos experimentales llevados a cabo en una columna de lecho fijo empacada con cascara de cacao a las condiciones establecidas, de igual manera la figura 1b exhibe la curva de la concentración de metal adsorbida C_{ads} versus el tiempo.

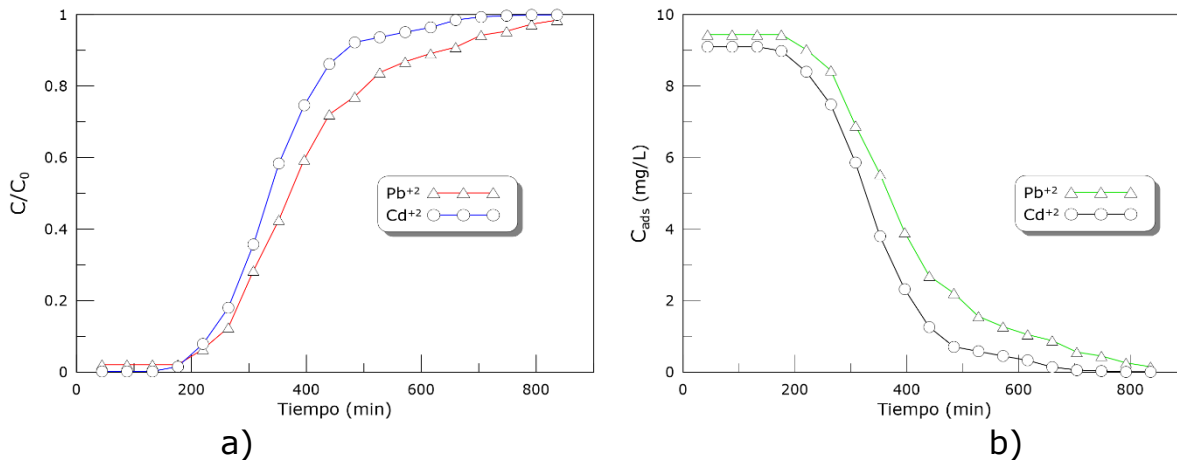


Figura 1. Curva de ruptura experimental para la adsorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} en una columna de lecho fijo relleno con cáscara de cacao.

De la curva experimental C_{ads} vs tiempo para ambos metales, se observa que el área bajo la curva es mayor para el Pb^{+2} que para el Cd^{+2} , deduciendo que los sitios activos de la cáscara de cacao tienen mayor afinidad por el Pb^{+2} que por el Cd^{+2} , lo que conlleva a una mayor remoción de este metal y una mayor capacidad de adsorción. Tomando como criterio, los límites máximos permisibles para Cd^{+2} y Pb^{+2} en aguas residuales de 0.02 y 0.2 mg/L respectivamente, de las curvas se obtiene que los tiempos de ruptura para el Cd^{+2} y Pb^{+2} no difieren significativamente (129 min y 171 min respectivamente), en tanto que los tiempos de saturación (95% de concentración inicial) para ambos metales varían en aproximadamente 165 minutos. La mayor afinidad que presenta la cascara de cacao por el Pb^{+2} que por el Cd^{+2} ha sido ya reportada en varios estudios. Lara (2017) reportaron porcentajes de remoción de 91.32% y 87.80% para el Pb^{+2} y Cd^{+2} , respectivamente, mientras que Meunier (2003) demuestra la eliminación preferencial de la cascara de cacao por el Pb^{+2} con 94%, seguido del Cr^{+3} y Cd^{+2} (82%). La justificación a este acontecimiento puede deberse al radio iónico de los

cationes presentes o a la diferencia de electronegatividad entre el Cd^{+2} y Pb^{+2} .

La alta electronegatividad del ion Pb^{+2} comparado con el ion Cd^{+2} ($1.9 > 1.69$) puede ser el factor más probable que proporciona una atracción más fuerte con el adsorbente. Además de la tabla 2, se muestra que el coeficiente de transferencia de masa para el caudal de experimentación (1.9 mL/min), es ligeramente mayor para el Pb^{+2} , lo que implica una mayor tasa de adsorción del Pb^{+2} .

Validación con Aspen Adsorption

Con el propósito de determinar la efectividad que posee el software Aspen Adsorption para predecir el comportamiento dinámico del proceso de biosorción, se realizó la simulación del proceso de biosorción de Pb^{+2} y Cd^{+2} con cascara de cacao, a las mismas condiciones experimentales. La figura 2 muestra los resultados obtenidos para las curvas de ruptura experimental y simulada para ambos metales.

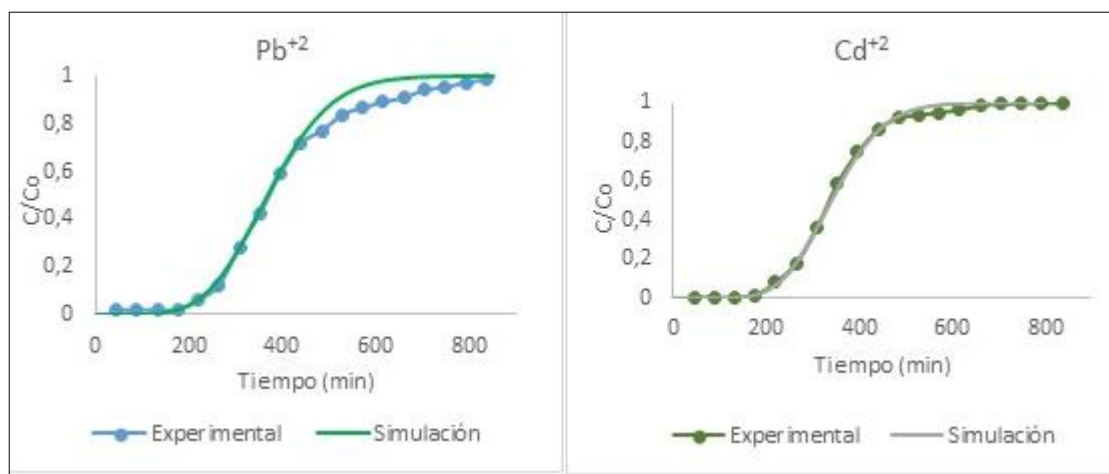


Figura 2. Curvas experimentales y simuladas para el Pb^{+2} y Cd^{+2} con caudal de 1.9 mL/min, C_0 de 10 mg/l, altura de lecho de 10.5 cm y 18°C

Como se puede observar, la curva de ruptura experimental y la obtenida por el simulador posee la misma forma sigmoidea, ambas curvas de avance coinciden en la trayectoria de la región inicial y en la etapa de

trabajo, mientras que la región final de ambas curvas distan ligeramente, siendo más pronunciada la diferencia para el caso del Pb^{+2} , un similar comportamiento fue encontrado por Zhang et al. (2019) al simular la adsorción de Cr^{+3} and Cu^{+2} sobre biochar en Aspen Adsorption, al igual que en este estudio, las curvas de ruptura experimental y simulada únicamente difieren en la región final. No obstante, los valores del tiempo de ruptura en ambas curvas son prácticamente coincidentes para ambos metales (tabla 3), mientras que la diferencia entre los valores del tiempo de saturación difiere notablemente, en 72 min para el Cd^{+2} y 171 min para el caso del Pb^{+2} . A pesar de eso, el alto valor del coeficiente de determinación ($R^2 > 0.95$) con valores comparativamente más bajos de SSE (<0.05) y X^2 (<75) confirman que los resultados obtenidos con la simulación se ajustan idóneamente a los datos experimentales para ambos metales, sin embargo, el ajuste es más propicio para el caso del Cd^{+2} que para el Pb^{+2} según el R^2 ($0.9984 > 0.9846$). En la literatura existen otros estudios que han validado la efectividad del modelo en Aspen Adsorption para simular las curvas de ruptura, como son los estudios de Juela (2020) en la adsorción de acetaminophen, y Ahmed et al. (2020) en la remoción melanoidina con ceniza volante. Sin embargo, en casi todas las curvas de ruptura predichas por el modelo, la similitud es más acertada en la región inicial y difieren en la región final, tal como se obtuvo en el presente estudio.

Tabla 3. Resultados experimentales y de la simulación

Parámetro		Pb^{+2}	Cd^{+2}
Tiempo de ruptura (min)	Experimental	171	129
	Simulador	172	127
Tiempo de saturación (min)	Experimental	735	572
	Simulador	564	500
SSE		0.0431	0.0051
X^2		70.2627	2.0043
R^2		0.9846	0.9984

Efecto de la Altura del lecho

La figura 3a y 3b ilustran la influencia de la altura del lecho en las curvas de ruptura obtenidas para la biosorción de Cd^{+2} y Pb^{+2} . En tanto que la tabla 3 presentan los tiempos de ruptura y saturación obtenidos de las curvas 3a y 3b a las diferentes alturas de lecho.

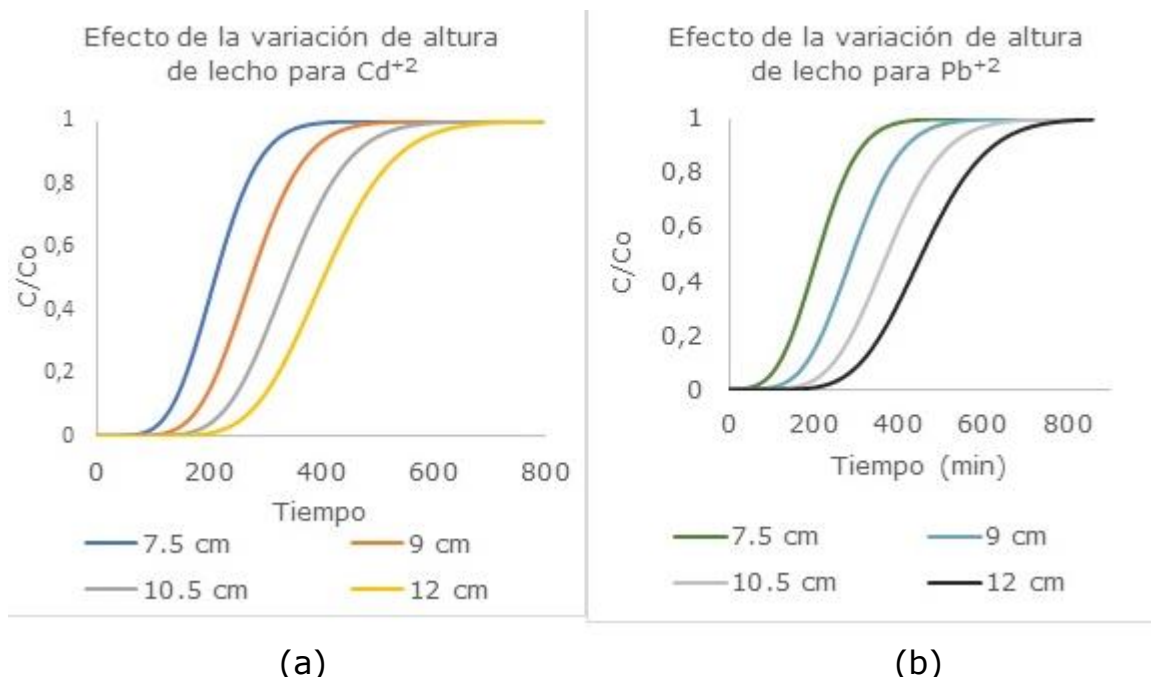


Figura 3 (a) y (b). Curva de ruptura para Cd^{+2} y Pb^{+2} variando la altura de lecho con caudal de alimentación de 1.9 mL/min, 10 mg/L de Co y 18°C.

En la tabla 4 se muestran los resultados donde el tiempo de ruptura y saturación aumentan a medida que se incrementa la altura de lecho. El tiempo de ruptura incrementa de 60.34 min a 160.91 min para el Cd^{+2} y de 148.15 min a 357.15 min para el Pb^{+2} a medida que la altura del lecho se incrementa de 7.5 cm a 12 cm, sucede de igual forma para el tiempo de saturación. Al aumentar la altura de lecho, mayor, masa y área superficial, incrementándose los sitios activos disponibles para la adsorción de los metales, esto conduce a obtener mayores tiempos de ruptura, mayor tiempo de la solución metálica al atravesar el lecho, incrementándose el tiempo de contacto entre el metal y los sitios activos de la biomasa, consecuentemente el lecho demorara más tiempo en saturarse (Ahmad and Hameed 2010).

El efecto que produce la variación de la altura de lecho en la curva de ruptura también puede deberse al comportamiento del flujo en el interior de la columna. A alturas de lecho pequeñas los efectos de la dispersión axial pueden ser considerables y predominantes en los fenómenos de transferencia de masa, lo que conlleva a una difícil y lenta difusión de los iones metálicos de la fase líquida a la fase sólida, tal como lo demuestra (Lin et al. 2017). Algo importante que se observa es que, en todas las alturas estudiadas, tanto el tiempo de ruptura y de saturación siempre son mayores para el caso del Pb^{+2} que para el Cd^{+2} , lo que confirma la adsorción preferencial de la cascara de cacao por el Pb^{+2} .

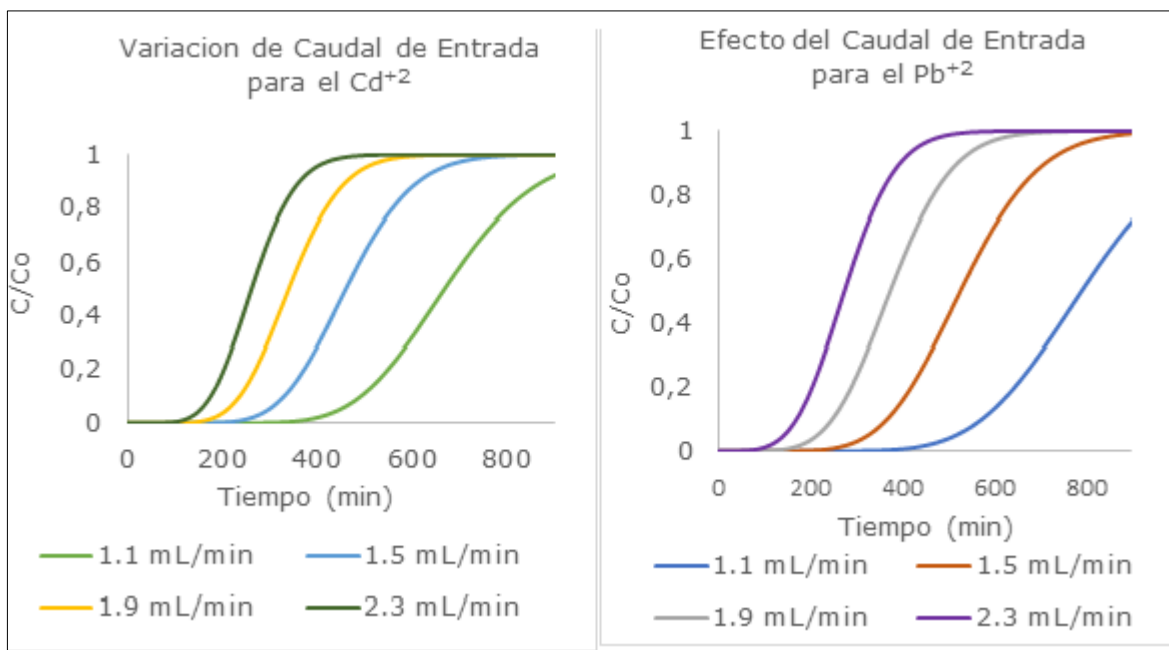
Tabla 4. Resumen de los tiempos de ruptura y saturación de Cd^{+2} y Pb^{+2} a diferentes alturas de lecho.

Altura del lecho (cm)	Tiempo de Ruptura (min)		Tiempo de Saturación (min)	
	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}
7.5	60.34	148.15	326.86	343.92
9	90.51	216.94	412.34	455.04
10.5	125.71	288.36	499.84	566.15
12	160.91	357.15	586.33	671.97

Efecto del Caudal a través del lecho.

El efecto del caudal a través de la columna fue estudiado a flujos de 1.1 mL/min, 1.5 mL/min, 1.9 mL/min y 2.3 mL/min, mientras se mantenía constante la altura de lecho en 10.5 cm y una concentración inicial de 10 mg/L de cada metal.

En las figuras 4a y 4b se muestran los resultados de las curvas de rupturas simuladas a diferentes caudales.



a)

b)

Figura 4 (a) y (b). Curva de ruptura para Cd^{+2} y Pb^{+2} variando el caudal de alimentación con una altura de lecho de 10.5 cm, 10 mg/L de Co y 18°C.

A medida que el caudal disminuye, el tiempo de ruptura y tiempo de saturación aumentan. En la tabla 5 se muestran los resultados, ratificando que cuando el caudal es bajo el tiempo de contacto y permanencia en el lecho será mayor, lo que se traduce en una adsorción más efectiva de los metales. Mientras que los caudales altos tienden a conducir turbulencia dentro de los espacios intersticiales del lecho, aumentando la posibilidad de que los efectos de dispersión axial ocurran, limitando la difusión del metal en los poros del adsorbente. Además, el tiempo en el que están en contacto la solución metálica con el adsorbente es menor, como resultado, la solución del adsorbato abandona más rápido la columna sin antes alcanzar el equilibrio, y la adsorción de los metales es baja. Un efecto similar fue observado en la simulación de Cd^{+2} y Cu^{+2} con tiempos de saturación y ruptura inferiores al caudal de alimentación más alto (Soriano et al. 2016).

Cuanto mayor es la velocidad de flujo de alimentación, la curva se vuelve mucho más pronunciada y de mayor pendiente, lo que se traduce en una

zona de transferencia de masa más reducida a medida que aumenta el flujo, en consecuencia, la capacidad de adsorción disminuye y el adsorbente se satura en un tiempo de operación corto. Adicionalmente, se conoce que la cinética de adsorción del metal en el adsorbente es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa (k_c), y a la diferencia entre la concentración del metal en la fase líquida y el adsorbente, por consiguiente, si el caudal de alimentación aumenta, también aumenta k_c (tabla 2), lo que produce que la velocidad de adsorción del metal sobre la cascara de cacao sea más rápida, y los tiempos de ruptura y saturación se reducen (Mohammed et al. 2013; Taseidifar et al. 2017).

Tabla 5. Resumen de los tiempos de ruptura y saturación de Cd^{+2} y Pb^{+2} a diferentes caudales de entrada.

Caudal de Entrada (mL/min)	Tiempo de Ruptura (min)		Tiempo de Saturación (min)	
	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}
1.1	301.71	645.52	940.34	1116.43
1.5	191.09	418.00	661.25	767.22
1.9	125.71	288.36	499.84	566.15
2.3	85.49	201.06	394.74	433.87

La figura 5a muestra la dependencia que tiene el tiempo de ruptura (t_r) y el tiempo de saturación (t_s) con la altura del lecho a un caudal de alimentación de 1.9 mL/min, 10 mg/L de C_0 y 18°C. La grafica expone una dependencia lineal creciente de t_r y t_s con la altura del lecho, para ambos metales, con coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0.9, de esta manera se establece que, t_r y t_s son directamente proporcionales a la altura del lecho cuando se mantiene constante el caudal y la concentración inicial. Similar dependencia lineal del tiempo de saturación y ruptura con respecto a la altura del lecho fue observada en la adsorción de furfural en ceniza volante (Singh et al. 2019).

La dependencia que presenta el tiempo de ruptura (t_r) y saturación (t_s) con respecto al caudal de alimentación es una función potencial con exponente negativo (figura 5b), así, t_s y t_r tienen disminuyen con el aumento del caudal. Del comportamiento y aspecto que presenta dichas

curvas se podría pronosticar que, a caudales suficientemente altos el tiempo de ruptura y saturación se podrían mantener constantes, este efecto podría ser ventajoso, ya que permitiría tratar altos volúmenes de efluentes con una misma cantidad de biomasa. Sin embargo, cabe mencionar que este aumento podría ser favorable solo hasta un valor del flujo limite, más allá de este límite podría ocasionar problemas de inundación del lecho.

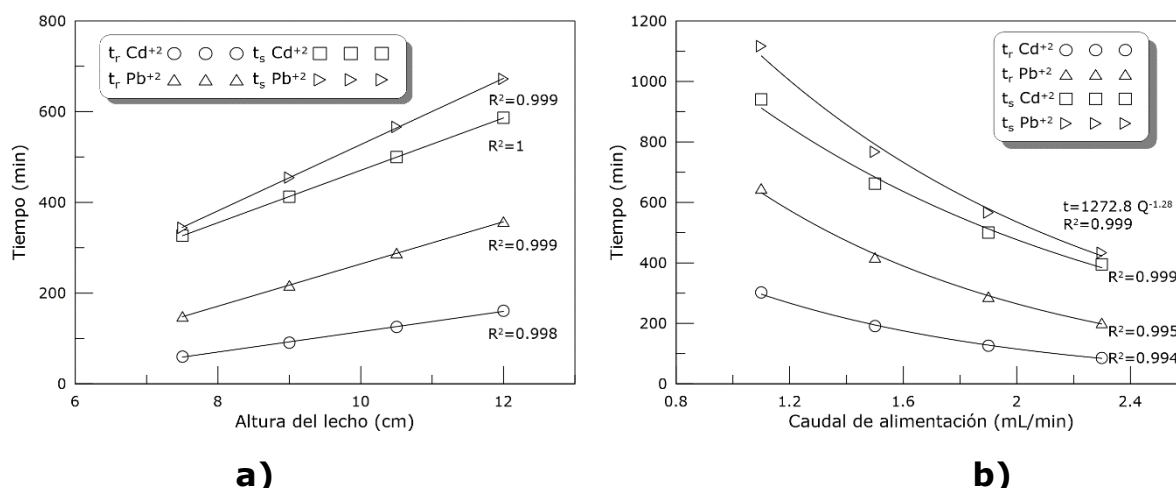


Figura 5 (a) y (b). Efecto de la altura del lecho (a) y caudal de alimentación (b) en el tiempo de residencia y tiempo de saturación.

Estudio de la concentración del metal a lo largo del lecho

La saturación de la columna con el tiempo puede observarse en las gráficas 6a y 6b. Estas graficas exhiben la concentración de Pb⁺² y Cd⁺² dentro de la fase sólida en el tiempo de operación de la columna. Se puede observar que, a 200 minutos de operación, la longitud de lecho saturado (cuando la concentración del metal en la fase solida es igual a concentración inicial en la alimentación) es 1 cm y 2.5 cm cuando se hace pasar solución de Pb⁺² y Cd⁺², respectivamente. De igual forma a los 500 minutos de operación la longitud de lecho saturado es de 5 cm para el Pb⁺², pero aproximadamente 9 cm para el caso de Cd⁺², de ahí que la columna se sature en menos tiempo cuando se hace pasar la solución de Cd⁺². Algo que también se puede destacar en las gráficas 6a y 6b es la

notable diferencia de la zona de transferencia de masa (ZTM). Para el caso de la adsorción de Pb^{+2} , la ZTM tiene aproximadamente una longitud de 8.5 cm a los 100 min, mientras que para el Cd^{+2} la MTZ es de apenas 6.5 cm a ese mismo tiempo. Por ese motivo, una zona de transferencia de masa reducida significa una capacidad de adsorción menor y tiempos de saturación más cortos. Similares resultados fueron obtenidos por Lin et al. (2017) en la adsorción de ácido levulínico.

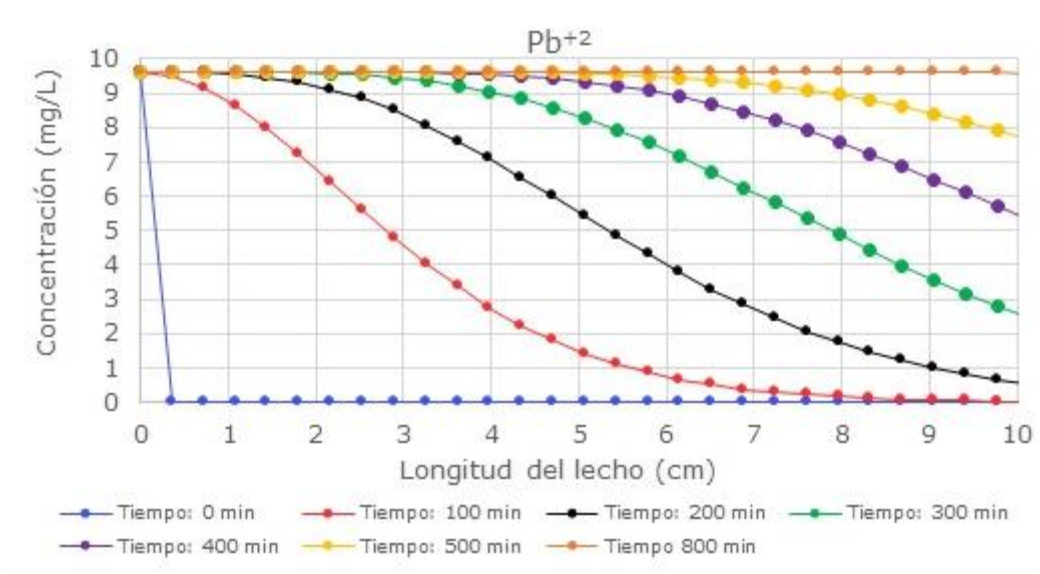


Figura 6a Variación de la concentración de Pb^{+2} a través del lecho

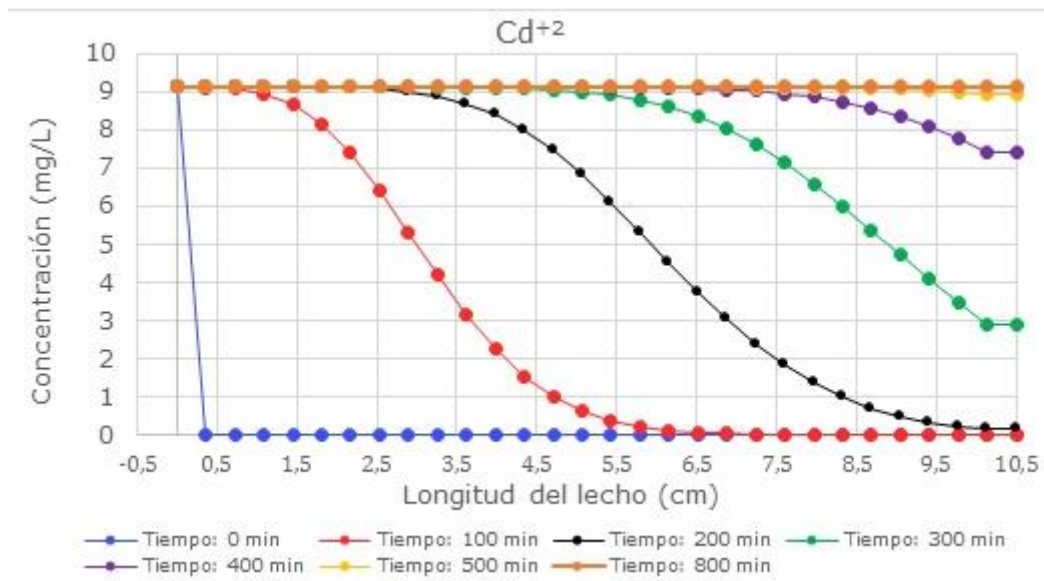


Figura 6b. Variación de la concentración de Cd^{+2} a través del lecho

Conclusiones

Los sitios activos de la cascara de cacao tienen una mayor afinidad por el catión plomo que por cadmio, la alta electronegatividad del ion Pb^{+2} puede ser el factor más probable que explique la adsorción preferencial de la cascara de cacao sobre este metal. Los datos experimentales permitieron validar los resultados obtenidos con el simulador Aspen Adsorption, la curva de ruptura de la simulación converge con la curva experimental en casi toda la trayectoria, se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) cercano a la unidad, y el valor del error (SSE) fue insignificante. El efecto que produce la altura del lecho y el flujo en el tiempo de ruptura y de saturación, pudo predecirse con bastante aproximación usando el software, verificándose que al aumentar la altura del lecho y disminuir el flujo se obtiene un mayor tiempo de ruptura y de saturación. Los resultados de este estudio exponen el uso de Aspen Adsorption como una alternativa potencial y eficaz para simular el comportamiento dinámico de los procesos de biosorción de metales pesados en columnas de lecho fijo.

Agradecimientos

El colectivo de autores agradece al Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por el apoyo brindado en la realización de todos los experimentos,

Referencias

Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 298-303.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>

Ahmed, S., Unar, I. N., Khan, H. A., Maitlo, G., Mahar, R. B., Jatoi, A. S., Memon, A. Q., & Shah, A. K. (2020). Experimental study and dynamic simulation of melanoidin adsorption from distillery effluent. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 9619-9636.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07441-8>

Akif, M., Khan, A. R., Sok, K., Min, Hussain, Z., Maal-Abrar, Khan, M., & Muhammad, A. (2002). Textile effluents and their contribution towards aquatic pollution in the Kabul River (Pakistan). *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 24(2), 106-111.
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:33069917

Akpor, O., Ohiobor, B., Olaolu, T. (2014). "Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation," *Adv. Biosci. Bioeng*, 2(4), 37-43.

Bermejo, D. F. (2016). Remoción De Plomo Y Cadmio Presente En Aguas Residuales Mineras Mediante Biosorción En Columnas Con Bagazo De Caña Y Cáscara De Cacao. [Universidad de Cuenca].
<http://dspace.ucuenca.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/25710/1/Tesis.pdf>

Besante, J., Niforatos, J., Mousavi A. (2011). "Cadmium in Rice: Disease and Social Considerations," *Environ. Forensics*, 12(2), 121-123.

Byambaa, M., Dolgor, E., Shiomori, K., & Suzuki, Y. (2018). Removal and recovery of heavy metals from industrial wastewater by precipitation and

foam separation using lime and casein. *Journal of Environmental Science and Technology*, 11(1), 1–9. <https://doi.org/10.3923/jest.2018.1.9>

Cegłowski, M., and Schroeder, G. (2015) "Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, 263, 402–411.

CHEN, Z. liang, ZHANG, J. qiang, HUANG, L., YUAN, Z. hui, LI, Z. jun, & LIU, M. chao. (2019). Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(1), 201–210. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(18\)61987-2](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(18)61987-2)

Chen, Z., Zhang, J., Huang, L., Yuan, L., LI, .and Liu, M. (2019). "Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature," *J. Integr. Agric.*, 18(1), 201–210.

Chen, D., and Ray, A. (2011) "Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis," *Chem. Eng. Sci.*, 56(4), 1561–1570.

Costa, F., and Tavares, T. (2016) "Biosorption of nickel and cadmium in the presence of diethylketone by a *Streptococcus equisimilis* biofilm supported on vermiculite," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 115, 119–132.

Ferniza-García, F., Amaya-Chávez, A., Roa-Morales, G., & Barrera-Díaz, C. E. (2017). Removal of Pb, Cu, Cd, and Zn Present in Aqueous Solution Using Coupled Electrocoagulation-Phytoremediation Treatment. *International Journal of Electrochemistry*, 2017, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/7681451>

Gherasim, C., and Mikulášek, P. (2014). "Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration," *Desalination*, 343, 67–74.

Guo, L., Du, Y., Yi, Q., Li, D., Cao, L., & Du, D. (2015). Efficient removal of arsenic from "dirty acid" wastewater by using a novel immersed multi-start distributor for sulphide feeding. *Separation and Purification Technology*, 142, 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.029>

Hayati,B., Maleki,A., Najafi,F., Gharibi, F., McKay, G.,and Kumar, K.(2018).“Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems,” Chem. Eng. J., 346, 258–270.

He, J., Li, Y., Wang, C., Zhang, K., Lin, D., Kong, L., & Liu, J. (2017). Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. Applied Surface Science, 426, 29–39. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.07.103>

Hokkanen,S., Bhatnagar, A., Koistinen,A., Kangas,T., Lassi,U., and Sillanpää, M,(2018).“Comparison of adsorption equilibrium models and error functions for the study of sulfate removal by calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite,” Environ. Technol., 39(8), 952–966.

Jokar,M.,Mirghaffari,N.,Soleimani,M.,AJabbari,M.(2019).“Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions,” J. Water Process Eng., 28, 88–99.

Juela, D. M. (2020). Comparison of the adsorption capacity of acetaminophen on sugarcane bagasse and corn cob by dynamic simulation. Sustainable Environment Research, 30(1), 23. <https://doi.org/10.1186/s42834-020-00063-7>

Khan,Z., Ahmad,K., Ashraf,M.,and Parveen,R.(2015). “Bioaccumulation of heavy metals and metalloids in luffa (*Luffa cylindrica* L.) Irrigated with domestic wastewater in Jhang, Pakistan: A prospect for human nutrition,” Pakistan Journal of Botany 47(1):217-224.

Khanipour,A., Ahmadi, M., and Seifzadeh, M.(2018).“Study on bioaccumulation of heavy metals (cadmium, nickel, zinc and lead) in the muscle of wels catfish (*Silurus glanis*) in the Anzali Wetland,” Iran. J. Fish. Sci., 17(1), 244–250.

Khosa, M. K., Jamal, M. A., Hussain, A., Muneer, M., Zia, K. M., & Hafeez, S. (2013). Efficiency of Aluminum and Iron Electrodes for the Removal of Heavy Metals [(Ni (II), Pb (II), Cd (II)] by Electrocoagulation Method. Journal of the Korean Chemical Society, 57(3), 316–321. <https://doi.org/10.5012/jkcs.2013.57.3.316>

Kończyk, J., Żarska, S., and Ciesielski, W. (2019). "Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalised by selenophosphoryl groups: Kinetic, mechanism, and thermodynamic studies," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 575, 271–282.

Kong, X., Ting, L., Ziheng, Y., Zhe, Ch., Da, L., Zhiwei, W., Hua, Z., Qiuhua, L., and Shanshan, Z. (2018). "Heavy Metal Bioaccumulation in Rice from a High Geological Background Area in Guizhou Province, China," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15(10), 2281.

Lara, C. Tejada, Villabona, A., and Arrieta A. (2017) "Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao," *Rev. Ion, Investig. Optim. y Nuevos procesos en Ing.*, 29(2), 111–122.

Li, M., Zhang, Z., Li, R., Wang, J. J., & Ali, A. (2016). Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 876–884. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2016.02.027>

Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Shi, S., Xiong, L., Huang, C., Chen, X., Li, H., & Chen, X. (2017). Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology*, 174, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.016>

Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, F., and Tyagi, R. (2003) "Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions," *Bioresour. Technol.*, 90(3), 255–263.

Mohamed, E.-S. R., Ahmed, M. S., Tantawy, A. A., Gomaa, N. H., & Mahmoud, H. A. (2016). Phytoremediation of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ by an Aquatic Macrophyte *Azolla pinnata* from Industrial Wastewater in Egypt. *Middle East Journal of Applied Sciences*, 6(1), 27–39. <http://www.curreweb.com/mejas/mejas/2016/27-39.pdf>

Mohammed, A. A., Ebrahim, S. E., & Alward, A. I. (2013). Flotation and Sorptive-Flotation Methods for Removal of Lead Ions from Wastewater

Using SDS as Surfactant and Barley Husk as Biosorbent. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2013/413948>

Musilova,J.,Arvay,J.,Vollmannova,A.,Toth,T., and Tomas,J.(2016) "Environmental Contamination by Heavy Metals in Region with Previous Mining Activity," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 97(4), 569–575.

Rana,M.,Tangpong,J.,and Rahman,M.(2018). "Toxicodynamics of Lead, Cadmium, Mercury and Arsenic- induced kidney toxicity and treatment strategy: A mini review," *Toxicology Reports*, 5, 704–713.

Sanchez Nervo. (2016). Biosorción en Tanque agitado de Cd+2 y Pb+2 con cáscara de cacao [Universidad de Cuenca]. <https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/25242/3/Tesis.pdf>

Schwarze,M.,Groß,M.,Moritz,G.,Buchner,L.,Kapitzki,L.,Chiappisi,M.,and Gradzielski,M.(2015). "Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of metal cations with oleylthoxycarboxylate," *J. Memb. Sci.*, 478,140–147.

Singh, S., Srivastava, V. C., Goyal, A., & Mall, I. D. (2019). Breakthrough modeling of furfural sorption behavior in a bagasse fly ash packed bed. *Environmental Engineering Research*, 25(1), 104–113. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.407>

Soriano,A., Orfiana, O., Pangon,J.,Nieva,A., and Adornado,A.(2016) "Simulated biosorption of Cd(II) and Cu(II) in single and binary metal systems by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) using aspen Adsorption®," *ASEAN J. Chem. Eng.*,16(2), 21–43.

Sörme,L., and Lagerkvist,R.(2002). "Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm," *Sci. Total Environ.*, 298(1–3), 131–145.

Taseidifar, M., Makavipour, F., Pashley, R. M., & Rahman, A. F. M. F. M. (2017). Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environmental Technology and Innovation*, 8, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.07.002>

Vera, L., García, N., Uguña, M., Flores, M., González E., Brazales D., (2018). Modelado en columna de lecho fijo para la bioadsorción de cd+2

y pb+2 con cáscara de cacao. Revista Rev. Int. Contam. Ambie. 34 (4) 611-620, 2018.DOI: 10.20937/RICA.2018.34.04.05

Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., Vázquez, V., & Aloma, I. (2016). Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras. Afinidad. <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/312048>

Yadav,A., Yadav, K., and Shukla,D.(2013) "Investigation of Heavy metal status in soil and vegetables grown in urban area of Allahabad, Uttar Pradesh, India," Int. J. Sci. Res. Publ.,3(9), 1-7.

Zhang,Y., Adi,V., Huang, H., and Lin,H.(2019). "Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: Adsorption isotherm and process simulation," J. Ind. Eng. Chem., 76, 240–244.