



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROCESO DINÁMICO PARA LA BIOSORCIÓN DE Pb (II)
DE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO UNA COLUMNA
EMPACADA CON CÁSCARA DE PIMIENTA (*Pimenta dioica* L. Merrill)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A

JULIAN CRUZ OLIVARES

DIRIGIDA POR:

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ

DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ



TOLUCA MÉXICO, ENERO 2013



Toluca, México, 08 de noviembre de 2012

P. DE DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES
JULIAN CRUZ OLIVARES
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Fernando Ureña Núñez
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRIMER VOCAL

Dr. Cesar Pérez Alonso
SEGUNDO VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
TERCER VOCAL

Dr. Victor Varela Guerrero
SUPLENTE

Dra. Ivonne Linares Hernández
SUPLENTE

FIRMA

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2012, Año internacional de la Energía Sostenible para Todos"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo



DEDICATORIA

Escribo esta dedicatoria
para mis tres mujeres queridas,
primero para quien me dio la vida
después para quien me da la gloria.

Pero debo de hacer historia
por eso esta ya completa,
y no fue con simple receta
que llegué a ser doctor,
si no fuera por el amor
que le tengo a mi Julieta.

AGRADECIMIENTOS

Sería exageradamente pretencioso
imaginar siquiera que he llegado hasta aquí solo,
por eso agradezco profundamente...

Al Padre.

A mis padres.

A mis hermanos.

A mis maestros.

A mis amigos.

A mis colegas.

A mis colaboradores.

A mis alfiles.

Y a mis *principessas*.

*Quise ser Maestro para ser mejor Ingeniero,
voy a ser Doctor para ser mejor Maestro,
y que no sea por falta de esfuerzo,
pero ejercer como Doctor quiero.*

Julian Cruz-Olivares
Diciembre 2012

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1	5
PROTOCOLO ACTUALIZADO	5
1.1 Título del Trabajo	5
1.2 Introducción	5
1.2.1 Contaminación del agua	5
1.2.2 Contaminación del agua por metales pesados	6
1.2.3 Tecnologías tradicionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados	7
1.2.4 Biosorción	11
1.2.4.1 Biosorción de metales en sistemas por lotes	12
1.2.4.2 Biosorción de metales en sistemas continuos	16
1.2.5 Modelamiento dinámico de adsorción en columnas empacadas	19
1.2.5.1 Modelo de Yoon y Nelson	23
1.2.5.2 Modelo matemático de intercambio iónico	25
1.3 Justificación	28
1.4 Hipótesis	29
1.5 Objetivos	29
1.5.1 Objetivo general	29
1.5.1.1 Objetivos específicos	29
1.6 Material y Métodos	30
1.6.1 Materiales	30
1.6.2 Métodos	30
1.6.2.1 Preparación del adsorbente	30
1.6.2.2 Caracterización del adsorbente	30
1.6.2.3 Preparación de las soluciones de plomo	31
1.6.2.4 Determinación de las isotermas y cinética de adsorción	31
1.6.2.5 Determinación de los parámetros termodinámicos	33
1.6.2.6 Construcción e instrumentación de la columna	33
1.6.2.7 Obtención de las curvas de ruptura del proceso de adsorción	33
1.6.2.8 Determinación de la porosidad del lecho empacado	34
1.6.3 Modelamiento del proceso dinámico	34
1.7 Cronograma de actividades	37
1.8 Financiamiento	37

CAPÍTULO 2	38
RESULTADOS	38
Sinopsis del artículo 01	38
Artículo 01	
Sinopsis del artículo 02	47
Artículo 02	
Sinopsis de artículo 03	57
Artículo 03	
CAPÍTULO 3	74
DISCUSIÓN GENERAL	74
3.1 Remoción de plomo de aguas residuales industriales	74
3.2 Residuo de pimienta como adsorbente	75
3.3 Proceso de adsorción de plomo	76
3.3.1 Proceso Batch	76
3.3.1.1 Parámetros de operación	76
3.3.1.1.1 Relación masa de adsorbente/volumen de solución	76
3.3.1.1.2 Tamaño de partícula	77
3.3.1.1.3 pH	77
3.3.1.2 Cinética del proceso de adsorción	78
3.3.1.3 Equilibrio de adsorción	79
3.3.1.4 Termodinámica del proceso de adsorción	80
3.3.2 Proceso Continuo	81
3.3.2.1 Influencia de la velocidad de flujo	82
3.3.2.2 Influencia de la altura del lecho empacado	82
3.3.2.3 Influencia de la concentración inicial	82
3.3.2.4 Modelamiento del proceso continuo	83
CAPÍTULO 4	86
CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFÍA	87
ANEXOS	94
A) Máquina sustentable para producir plomo metálico adsorbido en Residuo de Pimienta	94
B) Presentación de trabajos en congresos	95

RESUMEN

El residuo de pimienta (RP) es un subproducto del proceso de extracción de aceite esencial de pimienta gorda (*Pimenta dioica* L. Merrill), y se utilizó como un bioadsorbente de bajo costo para la remoción del plomo (II) de soluciones acuosas.

Este material está compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Las partículas de RP utilizadas tienen un diámetro menor a 0.836 mm, una humedad inferior al 12% en peso, una área superficial de 1.30 m²/g, un diámetro promedio de poro de 5.55 nm y una capacidad teórica de adsorción de plomo de 4.33 mg/g.

El proceso de adsorción se estudió en un sistema por lotes y en sistema continuo. Experimentalmente se encontró que la máxima capacidad de adsorción (q_{max}) en el proceso por lotes fue de 23.62 mg de plomo/g de adsorbente, que corresponde a un porcentaje de remoción (%R) de 94.5%. Este resultado se obtuvo con una relación Masa/Volumen de 1.0 gramo de adsorbente por litro de solución en concentraciones de 5 a 25 mg/L, a un pH de 5.0 y una temperatura de 35°C.

El proceso de adsorción está bien representado por los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y de Elovich, de acuerdo con estos modelos, se trata de un proceso de quimisorción con una q_{max} calculada de 22.37 mg/g. Las ecuaciones de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin – Radushkevich describieron adecuadamente el proceso de adsorción en términos de los valores de la regresión del ajuste de los resultados experimentales. Los parámetros termodinámicos de ΔS^0 , ΔG^0 y ΔH^0 , mostraron que el proceso de adsorción es factible, espontáneo y endotérmico. Mediante el Espectrómetro de Dispersión de Energía o analizador EDS de rayos X del Microscopio Electrónico de Barrido fue posible detectar la presencia de plomo adsorbido. El ajuste del proceso de adsorción con los modelos de difusión interna y externa, además de los valores de los coeficientes de difusión y de transferencia de masa, presuponen que el plomo es adsorbido por el residuo de pimienta mediante el fenómeno de fisisorción pero también por quimisorción. De la misma manera, el valor de la energía de adsorción en este proceso está en el límite inferior del intervalo de los procesos donde predomina el mecanismo de quimisorción. La identificación por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS) de dos complejos que

forman los grupos funcionales presentes en la estructura química de la celulosa (hidroxilo y éter) con el plomo, confirman que en este proceso el plomo está proporcionalmente adsorbido por quimisorción.

En el proceso continuo se estudiaron los efectos de la velocidad de flujo (Q_v), la altura del lecho empacado (L) y la concentración de plomo (C_0) sobre la capacidad de adsorción del RP. La q_{max} obtenida fue de 16.2 mg/g y el %R alcanzado fue de 99.7%. Este valor se alcanzó con una Q_v de 20 mL/min, para una C_0 de 15 mg/L y una L de 15cm. Con esto se garantiza que con un tiempo de servicio de 272 min, el efluente de la columna cumple con la concentración de plomo máxima permitida para aguas residuales de 1 mg/L.

Los datos experimentales obtenidos en el proceso dinámico de adsorción fueron correlacionados con éxito con los modelos simples de Thomas, Dosis - Respuesta, Adams - Bohart, Bed Depth Service Time, Yoon - Nelson, y un con modelo riguroso basado en el balance diferencial de transferencia de masa. Los resultados de los parámetros como el tiempo de servicio, la zona efectiva de transferencia de masa, los coeficientes cinéticos, los coeficientes de transferencia de masa y de difusión obtenidos con el modelado del proceso continuo, podrían ser aplicados en el escalamiento del proceso y en el diseño de columnas de mayor capacidad.

ABSTRACT

The residue of Allspice is a byproduct of the extraction process of allspice essential oil (*Pimenta dioica* L. Merrill), and was used as a low-cost bioadsorbent for removal of lead (II) from aqueous solutions.

The residue of allspice is a material composed mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. The residue particles used in this work pass through the mesh 20, with a diameter less than 0.836 mm, having moisture content below 12% by weight, a surface area of 1.30 m²/g, an average pore diameter of 5.55 nm and a theoretical adsorption capacity of 4.33 mg/g.

The ability of this material to remove lead ions present in aqueous solutions was studied in a batch and in a continuous process. Experimentally it was found that the maximum adsorption capacity in batch process was 23.62 mg of lead/g of adsorbent, corresponding to a percentage of 94.5% removal. This result was obtained with a Mass/Volume ratio of 1.0 g of adsorbent per liter of solution at concentrations of 5 to 25 mg/L, at pH 5.0 and a temperature of 35°C.

The adsorption process is well represented by the kinetic pseudo-second order and Elovich models. According to this equation, the maximum adsorption capacity was 22.37 mg of lead/ g of adsorbent. The equations of the Langmuir isotherm, Freundlich and Dubinin - Radushkevich were those that best describe the adsorption process in terms of the values of the regression fit of the experimental results. Thermodynamic parameters as ΔS^0 , ΔG^0 and ΔH^0 showed that the adsorption process is feasible, spontaneous and endothermic. With the X-ray analyzer EDS of the Scanning Electron Microscope was possible to detect the presence of lead in the residue of allspice after contact with the solution of lead.

The adjustment of the adsorption process with the intraparticle diffusion models

and the values of the coefficients of diffusion and mass transfer, assume that lead is adsorbed by physisorption phenomenon but also by chemisorption. Similarly, the value of the adsorption energy of this process is in the lower range of processes where chemisorption mechanism predominates. The identification by XPS of two complexes forming functional groups present in the chemical structure of cellulose (ether and hydroxyl) with lead, confirmed that in this process are present both physisorption phenomena as chemisorption.

In the continuous process were studied the effects of the flow rate, the packed bed height and the lead concentration on the adsorption capacity of the residue of allspice. The maximum adsorption capacity was 16.2 mg/g and the maximum percentage removal of lead was 99.7%. This value is reached with a flow rate of 20 mL/min, for an initial concentration of lead solution of 15 mg/L and a packed bed height of 15cm. This result ensures that a service time of 272 min the effluent of the column meets the maximum allowable concentrations of lead in waste water 1.0 mg/L.

Experimental data for the adsorption process were correlated successfully with simple models of Thomas, Dose - Response, Adams - Bohart, Bed Time Service Dept, Yoon - Nelson, and a rigorous model based on the differential balance mass transfer. The results of the parameters as the service time, the mass transfer zone, rate coefficients, the mass transfer coefficients, and diffusivity obtained with the continuous process modeling, could be applied in a scaling process.

CAPÍTULO 1

PROTOCOLO ACTUALIZADO

1.1 TÍTULO DEL TRABAJO

Proceso dinámico para la biosorción de Pb(II) de soluciones acuosas utilizando una columna empacada con cáscara de pimienta (*Pimenta dioica* L. Merrill).

1.2 INTRODUCCIÓN

1.2.1 Contaminación del agua

El desarrollo tecnológico de diversos satisfactores como el automóvil, los aparatos eléctricos y los equipos electrónicos; entre otros, origina una transferencia de materia y energía que ocasiona contaminación en el ambiente. En algunos países, el problema de la contaminación ha sido reconocido como grave, y por lo tanto, es uno de los retos más importantes que se tienen que enfrentar. La contaminación del agua puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. En la actualidad la más importante, sin duda, es la provocada por el hombre, principalmente en los procesos industriales. Una corriente de agua puede contaminar en forma directa o indirecta y las causas pueden ser físicas, químicas, biológicas, térmicas y radiactivas. Los contaminantes pueden encontrarse en forma disuelta o en suspensión, y por su naturaleza química ser orgánicos o inorgánicos, tales como la materia orgánica soluble, aceites y grasas, nutrientes, sólidos en suspensión y material coloidal, color, turbidez y olor, acidez o alcalinidad, metales pesados, contaminantes orgánicos especiales, etc. En México se calcula que el 43% de las aguas residuales es generado por el sector industrial, en actividades de extracción y transformación de recursos naturales (INEGI, 2006).

1.2.2 Contaminación del agua por metales pesados

Los metales pesados son elementos con una densidad mayor a 5 g/cm^3 en su forma elemental (Duffus, 2002).

Los metales pesados como el plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg) entre otros, que están presentes en las aguas residuales industriales, son dañinos para el medio ambiente (Vilar *et al.*, 2006). Debido a su toxicidad, la presencia de estos metales en los ecosistemas acuáticos, causa efectos nocivos a los organismos que en ellos habitan. En muchos casos estos organismos acuáticos contaminados son fuente de alimentación humana y entonces, se genera un problema de salud pública (Volesky, 2000).

Los metales pesados generalmente forman compuestos que pueden ser tóxicos, carcinógenos o mutagénicos aún en concentraciones muy bajas (Ozdemir *et al.*, 2004). El peligro que los metales pesados causa a los humanos y al medio ambiente, ha provocado que las autoridades ambientales exijan controles más estrictos sobre los límites máximos permisibles de estos metales en el agua potable (Lu y Wilkins, 1995) y en las descargas de aguas residuales (NOM-001-ECOL-1996 y NOM-002-ECOL-1996). Sin embargo, las regulaciones actuales solo pueden prevenir futuras contaminaciones y la única respuesta para los desastres ambientales del pasado, es la remediación.

El plomo que adversamente afecta las células de los glóbulos rojos, el sistema nervioso y los riñones de quienes están expuestos a este metal (Gupta, 2001), está siendo objeto de estudio de diversos grupos científicos, a fin de reducir su concentración en las aguas residuales industriales que son descargadas cerca de las áreas densamente pobladas.

La concentración de Pb(II) en las aguas residuales es de alrededor de 200-500 mg/L, este valor es muy alto en relación a los estándares de calidad del agua de cualquier

país. La concentración de Pb(II) en aguas residuales debería ser reducida a valores de 0.1–0.05mg/L (Ucun *et al.*, 2003; NMX-AA-057, 1981).

1.2.3 Tecnologías tradicionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados

Tradicionalmente, la práctica más utilizada para evitar riesgos ambientales relacionados con la toxicidad de los metales pesados, ha sido la contención de los efluentes contaminados en estanques. Sin embargo, esta práctica tiene serios efectos negativos en el ambiente cuando suceden desastres que devastan grandes extensiones de tierra (Volesky, 2004, Ibrahim *et al.* 2012).

La precipitación de metales pesados es el proceso que procede en forma natural o inducida en los estanques de contención de los efluentes contaminados, pero normalmente en este proceso no se alcanzan los estándares ambientales actuales de contenido mínimo de metales en aguas residuales, además de que se generan grandes cantidades de lodos con elevadas concentraciones de metales pesados provocando serios problemas de riesgo ambiental en los rellenos sanitarios donde tienen su disposición final.

En la actualidad existen otras tecnologías más competitivas en la remoción de metales pesados, las dos más importantes son la ósmosis inversa y el intercambio iónico.

La ósmosis inversa es un proceso con un adecuado desempeño en muchas aplicaciones, pero es comercialmente más cara que los sistemas de intercambio iónico porque en este proceso se usan membranas específicas y altas presiones.

Los sistemas de intercambio iónico son apropiados para remover metales pesados de soluciones de baja concentración. Si consideramos que las resinas sintéticas utilizadas en estos sistemas son derivadas de los hidrocarburos, materia prima susceptible a las fluctuaciones del precio del petróleo que siempre tiene una

tendencia a la alza, esto ocasiona que su costo sea relativamente elevado y su uso a gran escala limitado.

Otras tecnologías convencionales, que se ha desarrollado a nivel laboratorio son los tratamientos electroquímicos y de microfiltración (Volesky, 2004).

Polprasert *et al.* (2005) llevaron a cabo la remoción de plomo de aguas residuales industriales, utilizando un sistema de tratamiento electroquímico. Con este proceso se logró reducir la concentración de plomo de muestras que contenían entre 35 – 100 mg/L a menos de 1 mg/L. Las condiciones de operación del proceso electroquímico fueron de 20 minutos de operación, 5 a 10 de Amperes y un área específica del electrodo de 46.5 m²/m³. Los lodos residuales formados se analizaron por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X, encontrándose que éstos contenían principalmente Fe₂O₃, Fe₃O₄ y PbClOH y fueron depositados adecuadamente en rellenos sanitarios.

Meunier *et al.* (2006a, 2006b) hicieron la comparación cuantitativa entre los procesos de electrocoagulación y precipitación química, utilizados en la remoción de metales pesados tales como cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc. Las soluciones utilizadas en este estudio tenían una concentración igual a 100mg/L, lográndose remover alrededor del 99% en los casos del plomo, cromo, cobre y zinc con ambos procesos, mientras que para el cadmio el proceso electroquímico fue más efectivo, para el níquel la precipitación química resultó la más adecuada.

En el caso particular del plomo con muestras de concentración de 250 – 2000 mg/L y utilizando el proceso de electrocoagulación, se logró remover el 99.5% alcanzando en todos los casos reducir la concentración hasta 1.44 mg/L.

Jiraroj *et al.* (2006) estudiaron la degradación del complejo Pb-EDTA por medio de la adición de peróxido de hidrógeno y la aplicación de luz ultravioleta. En este proceso descubrieron que al mismo tiempo que el complejo Pb-EDTA se desintegra, se genera un precipitado de plomo a valores de pH por arriba de 6. Si durante este proceso de remoción de metales pesados se agrega una solución diluida de nitratos, la degradación del complejo y la precipitación del plomo se inhiben.

Los experimentos también los llevaron a cabo acomplejando con EDTA además del plomo, el cadmio y el zinc, y concluyen que el proceso de remoción depende principalmente de la naturaleza del metal ya que para los complejos de Cd-EDTA y Zn-EDTA los resultados muestran que éstos, se descomponen rápidamente pero el proceso de desintegración no está acompañado de la precipitación como en el caso del plomo.

Escobar *et al.* (2006) mencionan que el proceso de electrocoagulación para remover metales pesados, como el cobre, el plomo y el cadmio de aguas residuales utilizando un reactor electroquímico a escala industrial, es un proceso viable. Esto después de llevar a cabo experimentos de remoción de estos metales en un proceso electroquímico, donde se usó un electrodo construido con lámina de acero y soluciones de cobre (12mg/L), de plomo (4mg/L) y de cadmio (4mg/L). La remoción máxima de estos metales fue de 80% bajo las siguientes condiciones; un pH igual a 7, una velocidad de flujo de 6.3 cm³/min y una densidad de corriente de 31 y 54 A/m².

Fatin-Rouge *et al.* (2006) reportan la remoción de metales pesados de aguas duras provenientes de un proceso galvánico por medio de un proceso de microfiltración, donde se utiliza una membrana polimérica y alginato de calcio como material

ligante con los metales divalentes. El alginato mostró una afinidad por los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} pero no por el Ni^{2+} , y su capacidad óptima para remover estos metales se alcanzó satisfactoria y fácilmente cuando la concentración de alginato en el agua contaminada fue de 4×10^{-2} M.

Aunque las tecnologías tradicionales como la precipitación, filtración, ósmosis inversa, óxido – reducción y separaciones con membranas son adecuadas para remover la mayoría de los metales pesados en concentraciones elevadas en las aguas residuales, éstas muchas veces son inapropiadas para reducir la concentración y alcanzar estándares regulatorios aceptables (Xu *et al.*, 2002), y en ocasiones no son prácticamente aplicadas a gran escala en las industrias (Ghoreishi y Haghghi, 2003). En la siguiente tabla se muestran las características de cada una de las tecnologías que se utilizan para remover metales pesados de efluentes de aguas residuales (Romero-González *et al.*, 2009).

Tabla 1.2.3.1 Características de las metodologías utilizadas en la remoción de metales pesados

Tecnología	Selectividad	Flujo	Concentración	Rango de pH	Costo de capital	Producción de material de desecho	Consumo de energía por m^3 de efluente (kWh)
Neutralización-Precipitación	Baja	Alto	Baja	Estrecho	Alto	Muy alta	2.1 – 3.7
Intercambio iónico	Alta	Bajo	Baja	Estrecho	Bajo	Baja	0.3
Adsorción con carbón activado	Baja	Bajo	Baja	Estrecho	Bajo	Baja	0.3
Separación por membranas	Baja	Bajo	Baja	Amplio	Alto	Baja	201 -2.6
Electroseparación	Alta	Alto	Alta	Estrecho	Muy alto	Baja	2 – 10
Sorción de metales con microbios	Alta	Bajo	Baja	Estrecho	Bajo	Baja	0.3
Biosorción	Alta	Bajo	Baja	Amplio	Muy bajo	Baja	0.3

En muchos procesos de la industria automotriz, aeronáutica, del acero y de la galvanoplastia, se generan grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con diferentes concentraciones de plomo. La concentración de plomo en estas aguas es generalmente muy baja para ser tratada por métodos de uso general. La precipitación química conlleva a la formación de lodos tóxicos, las técnicas de extracción con solventes no son recomendables para efluentes que contienen metales en concentraciones inferiores a 1 g/L, y los procesos de intercambio iónico son muy caros debido a los altos costos de las resinas sintéticas utilizadas (Selatnia *et al.*, 2004).

La necesidad de proveer a la industria de métodos efectivos y de bajo costo para remover metales pesados de sus aguas residuales, ha dado por resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de separación (Veglio y Beolchini 1997; Can *et al.*, 2006).

Los procesos de adsorción también han sido utilizados para remover metales pesados en aguas contaminadas. Jang-Soon *et al.* (2009) utilizaron la escoria de un mineral para remover por medio de un proceso de adsorción metales pesados contenidos en soluciones acuosas, ellos encontraron que la eficiencia de este material fue de 94, 70, 63, 59, y 14%, para Pb, Cu, Zn, Cd, y As respectivamente. El tiempo de contacto fue de 24 h, la concentración de los metales de 1mM y soluciones con pH de 5.0.

1.2.4 Biosorción

Entre las nuevas tecnologías utilizadas para remover metales pesados de las aguas residuales, la biosorción ha demostrado ser una alternativa para los métodos tradicionales de remoción de metales tóxicos en los efluentes industriales (Veglio y Beolchini, 1997, Salvado *et al.* 2012).

La biosorción se basa en la capacidad que tienen algunos materiales biológicos como algas, bacterias, hongos, levaduras y plantas; para adsorber o ligarse con algunos iones metálicos (Deg y Ting, 2005; Saeed e Iqbal, 2003).

Los fenómenos de biosorción se caracterizan por la retención del metal en la superficie del biosorbente mediante una interacción fisicoquímica. Estas interacciones se producen con grupos funcionales expuestos hacia el exterior celular pertenecientes a partes de las moléculas que conforman sus paredes celulares, como por ejemplo carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato y sulfhidrilo. El fenómeno de biosorción es un mecanismo de cinética rápida que no presenta una dependencia importante de la temperatura y en muchos casos se puede estudiar en detalle mediante los modelos de adsorción de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin – Radushkevich (Tunali *et al.*, 2006)

1.2.4.1 Biosorción de metales en sistemas por lotes

Recientemente, se han estado probando una gran cantidad de biomateriales para remover al plomo de las aguas residuales (Li *et al.* 2013, Velazquez-Jimenez *et al.* 2013). Tarun *et al.* (2009) utilizaron cenizas de cáscara de arroz para remover Pb(II) de soluciones acuosas, ellos encontraron que este adsorbente tiene una capacidad de adsorción máxima de 91.74 mg/g. El proceso de adsorción se describe adecuadamente con el modelo de Freundlich y sigue una cinética de pseudo-segundo orden.

Romero-González *et al.* (2007) lograron remover el 93% del plomo contenido en soluciones acuosas (0.3 mM) utilizando biomasa del desecho agrícola del Agave *tequilana* Weber (agave azul). La capacidad de biosorción máxima del agave azul, obtenida mediante el modelo de la isoterma de Freundlich, a un pH de 5 y una concentración de biomasa de 5mg/mL, fue de 0.0702 mol Pb/g de biomasa. Este

valor, a decir de los autores; es superior al reportado por Gardea-Torresdey *et al.* (1998), para la alfalfa africana (0.081×10^{-2} mol Pb/g de biomasa) y también al reportado por Demirbas *et al.* (2005) (1.96×10^{-2} mol Pb/g) quienes utilizaron una resina sintética (Amberlita IR-120).

Tunali *et al.*, (2006), utilizaron la biomasa de *Cephalosporium aphidicola* para remover el plomo de soluciones acuosas de concentración 100 mg/L y determinaron que a un pH de 5, una temperatura de 30°C y una concentración de biomasa de 2 g/L, la *C. aphidicola* tiene una capacidad de biosorción máxima de 36.91 mg Pb/g de biomasa. En este caso el proceso de biosorción fue mejor descrito por el modelo de la isoterma de Langmuir.

Ozcan *et al.* (2007) evaluaron el proceso de adsorción de Pb(II) de soluciones acuosas, utilizando semillas de *Capsicum annuum* como biosorbente. Los resultados muestran que este subproducto agrícola tiene una capacidad máxima de remoción de 1.87×10^{-4} mol Pb/g. El equilibrio del proceso de adsorción se alcanzó a los 40 min y los datos experimentales se ajustaron adecuadamente al modelo de la isoterma de Langmuir. Los resultados del análisis por FTIR indican que el mecanismo involucrado en este proceso de adsorción se atribuye principalmente a los enlaces que forma el catión de plomo con los grupos funcionales hidroxilo y amino del biosorbente. Los valores de la energía libre de Gibbs obtenidos (-6.92 kJ/mo) y (-30.77 kJ/mo) en un intervalo de temperatura de 20 – 50°C indica que el proceso de adsorción es espontáneo.

Liu *et al.* (2007) llevaron a cabo los estudios cinéticos y termodinámicos de la adsorción de Pb(II) utilizando vermiculita. Los experimentos los realizaron variando la temperatura, la concentración inicial del plomo y el tiempo de adsorción. Los resultados que reportan muestran que la adsorción de plomo se ve afectada fuertemente por el pH, que es un proceso de intercambio iónico, que la velocidad de reacción se ajusta a la ecuación cinética de primer orden y que los

datos experimentales concuerdan satisfactoriamente con los modelos de la isoterma de Langmuir y de la isoterma de Freundlich. La entalpía y la entropía calculadas indican que el proceso de intercambio iónico involucrado, es espontáneo y endotérmico, además de que en un proceso posterior es posible desorber aproximadamente el 40% del plomo adsorbido por la vermiculita.

Conrad y Hansen (2007) reportan que las fibras de cáscara de Coco *nucifera* sin moler y sin tratamiento químico alguno, pueden ser utilizadas adecuadamente como adsorbente de iones metálicos de plomo y de zinc en soluciones acuosas diluidas, llevaron a cabo algunos experimentos a nivel piloto en un proceso por lotes, y determinaron que el Pb(II) mostró la más alta afinidad con las fibras de coco en el proceso de adsorción, lográndose remover el 97% del plomo contenido en soluciones de concentración 0 - 200 μ g/L a un pH de 2.5. En todo el intervalo de concentraciones estudiado, las isotermas de adsorción fueron representadas adecuadamente por el modelo de Freundlich pero no por el modelo de Langmuir. El proceso de desorción demostró que menos del 1% del metal adsorbido pudo desorberse durante 2 h a un pH de 5.6.

Han *et al.* (2006) analizaron la adsorción de Pb(II) utilizando desechos de levadura de cerveza provenientes de la industria cervecera. Las variables que ellos estudiaron en proceso por lotes fueron el pH, el tiempo de contacto, la concentración de la lavadura de cerveza y la concentración inicial de la solución de plomo. Los resultados experimentales se ajustaron adecuadamente a los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich. De acuerdo con los parámetros de la isoterma de Langmuir, la capacidad de adsorción máxima en este proceso fue de 0.0277 mmol de Pb(II)/g de adsorbente a 293K. Los valores negativos de la energía libre de Gibbs indican que el proceso de adsorción es espontáneo. Cuando este biosorbente fue utilizado en la adsorción de una mezcla binaria de Cu(II) y Pb(II) se encontró que la cantidad que se adsorbe de uno de los metales decrece

significativamente cuando se aumenta la concentración del otro y que la levadura de cerveza adsorbe preferentemente al plomo.

Akar *et al.* (2006) utilizaron como biosorbente al hongo *Ganoderma carnosum* para remover Pb(II) de soluciones acuosa en un proceso por lotes. Se investigó la influencia de algunos parámetros fisicoquímicos como el pH, la concentración del biosorbente, el tiempo del contacto y la concentración inicial del plomo. Los resultados muestran que el equilibrio de adsorción se alcanzó en 10 min y los datos experimentales se ajustaron a los modelos de las isothermas de Lagmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. La capacidad de adsorción máxima fue de 22.79 mg de Pb(II)/g de biosorbente a un pH de 5. Posteriormente regenerado para lo cual, se utilizó una solución de HCl 0.01M. A través de los resultados de los análisis de FTIR, SEM y EDAX se determinó que el proceso de adsorción de Pb(II) sobre el hongo *G. carnosum* está determinado por un mecanismo de intercambio iónico.

Muchos otros trabajos han sido publicados sobre este mismo tema; Chen y Yang (2005), usaron un alga marina (*Sargassum sp.*) modificada químicamente para biosorber metales como el plomo, cobre, zinc, cadmio y níquel. La capacidad de biosorción máxima para el plomo fue de 1.46 mmol Pb/g de biomasa; también se ha utilizado el alga *Sargassum vulgare* en su forma natural para remover cationes metálicos de Cd, Ni y Pb, ellos determinaron que la capacidad de biosorción máxima para el plomo fue de 0.6 mmol Pb/g de biomasa. Selatnia *et al.* (2004) utilizaron la bacteria (*Streptomyces rimosus*) para remover plomo de soluciones acuosas, y reportaron que la capacidad de biosorción máxima de esta bacteria fue de 135mg Pb/g de biomasa. Klimmek *et al.* (2001) utilizaron (*Lyngbya taylorii*) para remover metales pesados de soluciones acuosas y reportaron que la capacidad de biosorción máxima de esta alga fue de 3.08 mmol Pb/g de biomasa. Khraisheh *et al.* (2004) utilizaron diatomita y diatomita modificada con manganeso, encontrándose

los siguientes valores de la capacidad máxima de sorción de estos minerales: 24.94 mg Pb/g sorbente y 99.00 mg Pb/g sorbente, respectivamente.

En los trabajos antes mencionados se emplearon biosorbentes de bajo costo y se dice que son una alternativa de los procesos tradicionales para la remoción de plomo de aguas residuales, pero todos sus resultados son producto de experimentos en sistemas por lotes.

1.2.4.2 Biosorción de metales en sistemas continuos

Existen trabajos reportados donde no solamente se lleva a cabo el proceso de biosorción en sistemas por lotes, sino también en sistemas continuos, donde se usan principalmente columnas de lecho fijo.

Tal es el caso de Saeed *et al.* (2005), quienes utilizaron cáscara de garbanzo (*Cicer arietinum*) para remover el plomo contenido en soluciones acuosas simples (Pb), binarias (Pb+Ni, Pb+Zn, Pb+Cu, Pb+Cd) y ternarias (Pb+Ni+Zn, Pb+cd+Cu) en donde la concentración de cada metal fue 10mg/L. Se encontró que la capacidad máxima de biosorción de este material de desecho agrícola fue de 49.97 mg Pb/g de biomasa a un pH de 5. En este caso, el modelo de la isoterma de Langmuir fue el que mejor se ajustó a los datos del proceso de biosorción. En las mezclas binarias la remoción de los metales fue de 98.6% y en las ternarias 99.6% en promedio, concluyendo que la presencia de plomo en las mezclas binarias o ternarias no afecta significativamente la biosorción de los otros metales. El proceso de biosorción también lo llevaron a cabo en una pequeña columna de vidrio (1.7 cm de diámetro y 28 cm de largo), empacada con 10 g de biomasa seca (lecho empacado de 25 cm de altura), para operar como un sistema de flujo continuo, se hizo pasar un flujo de 5 mL/min de las soluciones acuosas de concentración 10, 20 y 30 mg/L para las mezclas simples, binarias y ternarias respectivamente, hasta alcanzar un volumen total de 90L en cada experimento. El volumen de equilibrio

para las mezclas simples, binarias y ternarias fue de 74L_(Pb), 70L_(Pb+Ni), 79L_(Pb+Zn), y 81L_(Pb+Ni+Zn) respectivamente, cada uno de estos valores representados en las curvas de ruptura muestran la eficiencia de columna, que fue superior al 95% en todos los casos.

Barrera-Díaz *et al.* (2003) realizaron estudios de biosorción de plomo en materiales de bajo costo [Cáscara de tuna (*Opuntia*) y Clinoptilolita] en sistemas por lotes y continuos. Estos autores han encontrado en el sistema por lotes, que tanto la *Opuntia* como la Clinoptilolita son capaces de remover el 84.7% y 73.9% respectivamente del plomo contenido en soluciones de concentración 0.001N a un pH de 4, y que el proceso de biosorción en ambos casos, se ajusta al modelo de la isoterma de Freundlich más que al de la isoterma de Langmuir. También emplearon el sistema continuo, donde usaron una columna de vidrio de un 1 cm de diámetro, empacada con 1 g de cada uno de los materiales molidos (mesh 20) y con flujo de alimentación de las soluciones de 0.5 mL/min, los resultados experimentales mostraron en las curvas de ruptura que la remoción de plomo se incrementa continuamente y que el proceso dinámico se ajusta al modelo de Thomas, a través del cual se obtiene, que la capacidad máxima de biosorción fue de 12.21 mg Pb/g de biomasa para la *Opuntia* y de 7.71 mg Pb/g de biomasa para la Clinoptilolita.

Taty-Costodes *et al.* (2005) llevaron a cabo la remoción de Pb(II) de soluciones acuosas sintéticas y de efluentes reales, para esto ellos utilizaron aserrín de *Pinus sylvestris* en una columna empacada. Su propósito fue investigar la influencia de la altura del lecho empacado, la velocidad de flujo y la concentración del metal en la alimentación en el desempeño del proceso de adsorción. Este trabajo fue llevado a cabo primero en una minicolumna (1.5 cm de diámetro y 15 cm de largo) y

posteriormente en una columna a escala piloto (10 cm de diámetro y 100 cm de largo). En la minicolumna la capacidad de adsorción del lecho empacado fue de 5.7 mg de Pb(II)/g de adsorbente para una altura de la columna de 6.5 cm, y de 6.6 mg de Pb(II)/g de adsorbente para una altura de la columna de 13 cm. El flujo que se hizo pasar en ambos casos fue de 2.51 mL/min de una solución de concentración inicial de plomo de 10mg/L. Cuando los experimentos se realizaron variando la concentración inicial del efluente, manteniendo constante la altura del lecho empacado (13 cm) y el flujo volumétrico (10 mL/min) la capacidad de adsorción del lecho empacado fue de 1.6 mg de Pb(II)/g de adsorbente para una concentración inicial de 5mg/L y de 2.2 mg de Pb(II)/g de adsorbente para una concentración inicial de 10 mg/L.

El efecto de la velocidad de flujo en la capacidad de adsorción de la columna fue el siguiente: Para una altura del lecho empacado de 13 cm y una concentración inicial del efluente de 10mg/L constantes, la capacidad de adsorción fue de 6.6, 3.7 y 1.6 mg de Pb(II)/g de adsorbente, correspondientes a las velocidad de flujo de 1.42, 2.83 y 5.66 cm/min respectivamente.

En la siguiente tabla se muestra los datos de los parámetros usados en los experimentos llevados a cabo en la minicolumna y en la columna a nivel piloto.

Tabla 1.2.4.2.1 Relación de escalamiento del proceso de remoción de Pb(II) con aserrín de *Pinus sylvestris* en una columna de lecho fijo.

Parámetros	Minicolumna	Columna a nivel piloto	Relación de escalamiento
<i>Geométricos</i>			
○ Diámetro interno (cm)	1.5	10	6.7
○ Sección transversal (cm ²)	1.77	78.5	44.4
○ Altura de la columna (cm)	15	100	6.7
<i>De operación</i>			
○ Velocidad de flujo (cm/min)	5.6	5.3	0.95
○ Concentración en la alimentación (mg/L)	10	10	1
○ Flujo volumétrico (L/h)	0.6	25	41.7
○ Altura del lecho (cm)	8.5	56	6.6
○ Masa del adsorbente (g)	3.9	1000	256

La columna a nivel piloto fue probada con un efluente de concentración de plomo de 1.07mg/L removiendo el 99.9% lo cual representa aproximadamente a una capacidad de adsorción de 1.25 – 2.0 g de Pb(II)/ kg de aserrín.

Los resultados experimentales del proceso de adsorción dinámico, se ajustaron con un 4% de error al modelo desarrollado por los autores y el cual se representa con la siguiente ecuación.

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{m_c} \quad (1)$$

donde q_b es la cantidad de metal adsorbido por el lecho empacado (mg/g), $t_{10\%}$ es el tiempo de servicio (min) obtenido cuando la concentración de la solución en la salida de la columna es el 10% de la concentración de la alimentación, C_0 es la concentración de plomo en la solución de la entrada a la columna (mg/L), Q_v es el flujo volumétrico (L/min) y m_c es la cantidad de aserrín de *P. sylvestris*.

1.2.5 Modelamiento dinámico de adsorción en columnas empacadas

Muchos procesos de separación y purificación que emplean la tecnología de biosorción usan columnas de lecho fijo de flujo continuo. Este modo de operar

asegura el gradiente con la mayor diferencia de concentración posible, originando consecuentemente un proceso de separación sólido-líquido (Barros *et al.*, 2004).

Para diseñar unidades efectivas de lecho empacado con materiales como las zeolitas o cualquier otro adsorbente sólido, se requieren modelos matemáticos que puedan simular satisfactoriamente las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente. Estos modelos deben predecir la dinámica del proceso de adsorción o de intercambio iónico para facilitar el desarrollo de aplicaciones novedosas, tales como el diseño de columnas empacadas con material biosorbente para remover metales pesados de aguas residuales industriales.

Inglezakis y Grigoropoulou (2003) llevaron a cabo el modelamiento del proceso de remoción de Pb(II) por intercambio iónico en un lecho empacado con clinoptilolita. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 25°C usando tres diferentes flujos volumétricos de 5, 10 y 15 VB/h (donde VB es el volumen del líquido igual al volumen del lecho empacado). La concentración inicial de la solución de plomo fue de 0.01N y el pH inicial se ajustó a 4. La altura del lecho empacado fue de 70 cm y la columna de vidrio que se utilizó tenía un diámetro interno de 2.1 cm. La densidad de la cama se estimó en $1.09 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ y el porcentaje de espacios vacíos de 48%.

Se fueron tomando muestras del efluente en la salida de la columna a intervalos específicos de tiempo, dependiendo de la velocidad de flujo, y se analizaron las muestras por absorción atómica.

El proceso se modeló dinámicamente calculando la velocidad de difusión y suponiendo partículas esféricas porosas, además se consideró que el proceso de transferencia de masa está controlado por la difusión en el sólido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{D_s}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Y}{\partial r} \right) \leftrightarrow 15 \frac{\partial Y}{\partial N_s T} = \frac{\partial^2 Y}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial Y}{\partial R} \quad (2)$$

$$\text{donde. } R = \frac{r}{r_0}, \quad N_s = 15 \frac{D_s \Lambda V_0}{r_0^2 Q}, \quad \Lambda = \frac{\rho_b q_{\max}}{C_0}, \quad T = \frac{t - \left(\frac{V_0 \varepsilon}{Q} \right)}{\left(\frac{\Lambda V_0}{Q} \right)}$$

y V_0 es el volumen de la cama, Q es el flujo volumétrico, ρ_b es la densidad de la cama, ε es la porosidad del lecho empacado, N_s está definido como el número de unidades de transferencia de masa, T como un parámetro de flujo y Λ como la relación de partición, la cual expresa la relación de cationes intercambiados entre la fase sólida y la fase líquida.

La ecuación diferencial se resolvió tomando las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$\frac{\partial Y}{\partial N_s T} = \left(\frac{\partial Y}{\partial R} \right)_{R=1} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial R} \right)_{R=0} = 0 \quad (4)$$

para toda R , en $N_s T = 0 \rightarrow \bar{Y} = \bar{X} = 0$ y en $N_s T = \infty \rightarrow Y = X = 1$

donde \bar{X} es la concentración adimensional del efluente, y \bar{Y} es la concentración media adimensional de la fase sólida.

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial R} \right)_{R=1} = \bar{X} = \frac{C}{C_0}$$

$$\bar{Y} = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} Y r^2 dr$$

donde C es la concentración del efluente.

Este modelo es válido bajo las siguientes condiciones:

1. Debe haber equilibrio favorable, en el caso de que el proceso se rija por el modelo de la isoterma de Langmuir, la constante de la ecuación de Langmuir debe de estar entre los valores de 0 y 1.
 2. Se debe garantizar flujo tapón en el sistema, para lo cual el número de Peclet debe ser mayor de 100.
 3. Se debe mantener una condición de patrón constante, es decir $\bar{X} = \bar{Y}$, esto se logra si el equilibrio es favorablemente fuerte y en tiempos de residencia elevados.
- La desviación de los valores de C/C_0 obtenidos experimentalmente y con el modelo para un mismo tiempo, fue de alrededor del 22% para relaciones de $C/C_0 > 0.06$, mientras que para relaciones de $C/C_0 < 0.06$ los resultados del modelo no se ajustaron a los experimentales, debido a que este tipo de modelos son extremadamente sensibles a bajas concentraciones.

Los resultados de la capacidad de adsorción de la columna y los coeficientes de difusión de la fase sólida, son los siguientes:

Tabla 1.2.5.1 Capacidad de operación y coeficientes de difusión del proceso de remoción de Pb(II) con clinoptilolita a 0.01N, pH=4 y 25°C.

Flujo (VB/h)	Capacidad de operación (meq/g)	Coeficiente de difusión $D_s \times 10^{-12}$ (m ² /s)
5	0.43	1.08
10	0.24	3.59
15	0.21	5.45

Los autores concluyen mencionando que teóricamente, la capacidad de operación y el coeficiente de difusión para un sistema específico de adsorción o de intercambio iónico, son independientes del método experimental usado en su determinación y de la velocidad de flujo.

1.2.5.1 Modelo de Yoon y Nelson

Yoon y Nelson (1984) desarrollaron un modelo relativamente simple, para modelar el comportamiento dinámico de un proceso de adsorción en columnas empacadas. Este modelo supone una naturaleza simétrica en la curva de ruptura y desprecia la dispersión axial. Dado que el modelo de Yoon y Nelson es menos complicado que otros modelos, además de que no requiere de datos específicos como las características del adsorbato, el tipo de adsorbente y las propiedades fisicoquímicas del lecho de adsorción, se utiliza frecuentemente para predecir el comportamiento dinámico de sistemas de composición simple o binaria.

La ecuación de este modelo respecto de cada componente en un sistema de composición simple o binaria, está dada por:

$$\ln \frac{C_i}{C_{0,i} - C_i} = k_{YN,i}t - \tau_i k_{YN,i} \quad (5)$$

Donde $k_{YN,i}$ es la constante de velocidad del componente i (min^{-1}), τ_i el tiempo requerido para que el punto de ruptura de componente i sea del 50% (min) y t es el tiempo de muestreo (min).

El cálculo teórico de la curva de ruptura del componente i requiere la determinación de los parámetros $k_{YN,i}$ y τ_i , para lo cual, se grafica $\ln \left[\frac{C_i}{C_{0,i} - C_i} \right]$ en función del tiempo de muestreo (t) de acuerdo con la ecuación 5. Si el modelo teórico reproduce correctamente los datos experimentales, ésta gráfica será una línea recta con pendiente $k_{YN,i}$ e intercepto $\tau_i k_{YN,i}$, como se muestra en la siguiente figura.

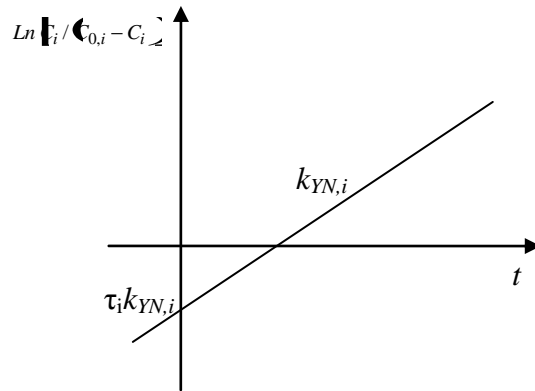


Figura. 1.2.5.1.1 Representación gráfica del modelo de Yoon y Nelson.

Este modelo ha sido utilizado por Aksu y Gönen (2006) en la biosorción de fenol y Cr(VI) en soluciones de composición simple y binaria, el proceso continuo se llevó a cabo en una columna empacada con la resina Mowital B30H, a través de la cual se hizo pasar un flujo de alimentación de 0.8 mL/min de cada una de soluciones a diferentes concentraciones y un pH de 1. La capacidad de biosorción de la columna de cada contaminante fue determinada evaluando las curvas de ruptura obtenidas a diferentes concentraciones iniciales (50-500mg/L) de las mezclas simples y binarias. La capacidad de biosorción máxima de la columna fue de 9.0 mg/g para el fenol y 18.5 mg/g para Cr(VI) cuando se encontraban como componentes únicos de las mezclas. La capacidad de biosorción de la columna decrece considerablemente por la presencia de otro componente en la mezcla. El proceso de biosorción de las mezclas simples y binarias en la columna empacada se ajustó adecuadamente al modelo de Yoon y Nelson, por medio del cual se determinaron las constantes cinéticas y se predijeron las curvas de ruptura para cada componente.

1.2.5.2 Modelo matemático de intercambio iónico.

Barros *et al.* (2004) han obtenido resultados satisfactorios en el modelamiento del proceso de adsorción del cromo (III) en zeolita NaX, utilizando el modelo desarrollado por Silva *et al.* (2002) bajo las siguientes premisas: Proceso isobárico e isotérmico, propiedades físicas constantes, adsorción superficial y dispersión radial despreciable.

Este modelo matemático de intercambio iónico se obtiene por medio de las ecuaciones del balance de masa aplicado sobre un elemento de volumen de la columna en la fase líquida y en la fase sólida.

La ecuación del balance de masa para la fase fluida es,

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho_b \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial \tau} = -u \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (6)$$

con las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$C(\xi, 0) = C_0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = Pe_b \left[C(\xi, 0) - C^F \right] \text{ en } \xi = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0 \text{ en } \xi = 1. \quad (9)$$

La difusión de los iones en el adsorbente está bien representada por la ley de Fick. Sin embargo, para simplificar la solución de las ecuaciones diferenciales, se sugiere reemplazar la ley de Fick por una expresión cinética más simple (Stuart y Camp, 1967). Para obtener el modelamiento de la velocidad de intercambio de cromo en la zeolita NaX se supone que la fuerza impulsora para la transferencia de masa es lineal con la concentración de la fase sólida, de esta manera la tasa de intercambio esta representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = -St_D (q - q_{eq}) \quad (10)$$

Con la siguiente condición inicial,

$$q(\xi, 0) = q_0 \quad (11)$$

La concentración de cromo adsorbido en la zeolita (q_{eq}) se calcula con el modelo de la isoterma de Freundlich, descrito por la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = K (C_{eq})^n \quad (12)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales formado por las ecuaciones 6 y 10, junto con las condiciones iniciales y de frontera dadas por las ecuaciones 7-9 y 11 además de la relación de equilibrio dada por la ecuación 12, se utilizaron métodos lineales. Inicialmente el dominio del problema se discretizó en (ne) elementos. Este procedimiento cambió el sistema de ecuaciones diferenciales parciales a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, el cual se resolvió utilizando el código DASSL (Petzold, 1982).

El coeficiente de dispersión axial (D_L) y el coeficiente global de transferencia de masa (K_s) en el adsorbente se estimaron usando datos experimentales de la curva de ruptura y la siguiente función objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^{np} (C_{out}^{exp} - C_{out}^{mod})^2 \quad (13)$$

Donde C_{out}^{exp} es la concentración experimental de Cr(III) en la salida de la columna, y C_{out}^{mod} la concentración de Cr(III) determinada por la solución del modelo en la salida de la columna y np el número de puntos experimentales.

Los experimentos se llevaron a cabo en una columna empacada con zeolita NaX con un tamaño de partícula promedio de 0.180 mm, a través del lecho fijo se hizo pasar un flujo continuo de 9mL/min de soluciones de cromo de concentraciones entre 0.3 – 3.0 meq/L y un valor de pH de 3.5. La capacidad de sorción de la zeolita NaX fue de 3.27 meq Cr/g y el proceso de sorción en estado dinámico fue representado adecuadamente por la isoterma de Freundlich. El modelo matemático utilizado para representar la dinámica del proceso de sorción considera la dispersión axial en la columna y la difusión intrapartícula como la

etapa controlante de la velocidad de sorción. Este modelo describe bien los datos experimentales del proceso dinámico en el intervalo de concentraciones de Cr (III) de 0.3 – 3.0 meq/L.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua por metales pesados como el plomo, se atribuye a procesos industriales de metalurgia, galvanoplastia, aleaciones y chapeado de metales, así como al desecho de baterías y 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.

Las técnicas tradicionales usadas para reducir la concentración de metales contaminantes tienen inconvenientes considerables a la hora de ser aplicados a escala industrial, dado que involucran altos costos de operación, generan otros desechos tóxicos (lodos residuales) y en algunos casos es difícil alcanzar y mantener estrictos requerimientos regulatorios.

Generalmente los trabajos que abordan el problema de la contaminación del agua por metales pesados utilizando biosorbentes solo contemplan experimentación, discusiones y aportaciones importantes en sistemas por lotes, dejando como una gran área de oportunidad el estudio de los sistemas continuos.

En los sistemas continuos es posible ajustar los resultados experimentales a modelos de adsorción o de intercambio iónico, modelar el proceso dinámico y llevar a cabo el estudio de la hidrodinámica y la estimación de los coeficientes cinéticos y de transferencia de masa que permitan su escalamiento.

Por lo anteriormente descrito, la opción de utilizar materiales agrícolas de desecho como la cáscara de pimienta (*Pimenta dioica* L. Merrill), que son residuos del proceso de extracción de aceite y son considerados de bajo costo, este tipo de materiales ya han sido probados de forma preliminar en la remoción de Pb(II) con resultados alentadores, lo cual impulsa a seguir investigando estos materiales en

sistemas por lotes y continuos que permita el desarrollo de una metodología para el diseño de columnas empacadas.

1.4 HIPÓTESIS

La capacidad de adsorción del proceso de remoción de Pb(II) de soluciones acuosas usando cáscara de pimienta (*Pimenta dioica L. Merrill*) en procesos por lotes y continuo, será descrita satisfactoriamente por isothermas de adsorción tipo Langmuir o Freundlich; además, la resistencia a la transferencia de masa será la etapa dominante en el modelo matemático que reproduzca adecuadamente el comportamiento dinámico del proceso.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo General

Desarrollar una metodología que permita establecer las condiciones de capacidad de adsorción máxima, determinar los parámetros cinéticos, termodinámico, y de equilibrio del proceso de adsorción y modelar el proceso dinámico de remoción de Pb(II) de soluciones acuosas, utilizando cáscara de pimienta (*Pimenta dioica L. Merrill*) en procesos por lotes y continuo.

1.5.1.1 Objetivos Específicos

1. Caracterizar el biosorbente (cáscara de pimienta (*Pimenta dioica L. Merrill*))
2. Establecer las condiciones para el proceso de adsorción por lotes
3. Determinar las isothermas y la cinética de adsorción
4. Construir una columna de remoción de Pb(II) con la instrumentación mínima necesaria para medir temperatura y presión.
5. Determinar el porcentaje de saturación y el tiempo de servicio de la columna por medio de las curvas de ruptura del proceso de biosorción.

6. Determinar la hidrodinámica del sistema adsorbente – contaminante y los coeficientes de transporte en el lecho empacado.
7. Modelar la operación continua del proceso de biosorción en la columna empacada, empleando un modelo simple como el de Yoon y Nelson.

1.6 MATERIAL Y MÉTODOS

1.6.1 Materiales

- Cáscara de pimienta (*Pimenta dioica* L. Merrill)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Agua destilada
- Mezclador
- Columna de vidrio o acrílico
- Equipo de caracterización de sólidos SEM.
- Espectrómetro de Absorción Atómica

1.6.2 Métodos

1.6.2.1 Preparación del adsorbente

Se utilizará cáscara de pimienta (*Pimenta dioica* L. Merrill) que realmente son el residuo del proceso de extracción del aceite esencial de pimienta. El acondicionamiento del adsorbente consistirá en una molienda, un lavado con solución acuosa de ácido nítrico y etanol para eliminar sustancias coloridas, secado y tamizado a través de una malla No. 20 mesh (0.833mm) de acuerdo con (Linares-Hernández *et al.*; 2007; Barrera *et al.*, 2006).

1.6.2.2 Caracterización del nuevo adsorbente

Se determinará la morfología del adsorbente por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y su Análisis Elemental (EDS).

Morfología: Para la preparación de la muestra se utilizará el procedimiento, que se aplica a materiales que no son conductores, que consiste en fijar la muestra en una cinta adhesiva de carbón y recubrirla con una fina capa de oro (99% de pureza) de 20 nm (nanómetros) de espesor para hacerla conductora y es introducido a la cámara de vacío del microscopio. De esta manera se pueden obtener imágenes nítidas y libres de estática. Para realizar este análisis se utiliza el Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30 EDAX PHILIPS XL-30 asociado con una microsonda EDX, para realizar simultáneamente un microanálisis elemental (EDS) semicuantitativo puntual.

1.6.2.3 Preparación de las soluciones de plomo

Las soluciones a las diferentes concentraciones de plomo (5 a 25 mg/L) se obtendrán diluyendo apropiadamente una solución original, preparada con la mayor concentración de soluto disolviendo la cantidad exacta de nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ en agua bidestilada y desionizada. Cada una de las soluciones se analizará por Absorción Atómica (Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst 200) para determinarles su concentración exacta antes y después del contacto con el adsorbente. Se hará un barrido de experimentos en el intervalo de pH de 2 a 7 se llevará a cabo adicionando la cantidad necesaria de HNO_3 0.1M.

1.6.2.4 Determinación de las isothermas y cinética de adsorción

Las soluciones de plomo preparadas en el punto anterior, se pondrán en contacto con el material adsorbente en una relación de 1g de adsorbente por cada 10 mL de solución, manteniendo constantes la temperatura y la velocidad de agitación en una cuba de agitación (Lab-Line Incubator Shaker 3525), a intervalos de tiempo establecidos (pudiera ser cada 5 min dependiendo de la velocidad de adsorción) hasta alcanzar el equilibrio, las mezclas heterogéneas se filtrarán y se analizará por

absorción atómica el filtrado. De esta manera se tendrán los datos de concentración de la solución después del contacto con el adsorbente en función del tiempo de contacto. Por medio de un balance de materia, se podrá calcular la cantidad de Pb adsorbido (q), a través de la ecuación:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \bar{V} \quad (14)$$

donde q es la cantidad de Pb adsorbido (mg/g de adsorbente), C_0 es la concentración inicial de la solución (mg/L) y C_t la concentración al tiempo t , V es el volumen de la solución (L) y w la masa de adsorbente (g).

En cada uno de estos experimentos se alcanzará el equilibrio para conocer la cantidad de Pb adsorbida en el equilibrio (q_e) y la concentración de equilibrio (C_e), con estos datos se hará el ajuste a cualquiera de los modelos de isothermas de adsorción, como son el modelo de Langmuir:

$$\left(q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right), \quad (15)$$

el de Freundlich:

$$q_e = K C_e^m \quad (16)$$

u otros.

Los resultados de q_t y q_e obtenidos también se utilizarán para determinar la cinética de adsorción, ajustándolos a modelos como el de pseudo – primer orden:

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \right), \quad (17)$$

el de pseudo – segundo orden:

$$\left(\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \right), \quad (18)$$

o cualquier otro.

1.6.2.5 Determinación de los parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos que incluyen el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°), serán determinados utilizando las siguientes ecuaciones termodinámicas, los parámetros termodinámicos que se determinan a partir de los datos de la constante de equilibrio obtenidos en las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas, como se reporta en otros trabajos, Ghodbane *et al.*, 2008.

$$K_c = \frac{C_A}{C_s}, \quad (19)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c, \quad (20)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (21)$$

Donde K_c es la constante de equilibrio, C_A es la cantidad de Pb adsorbido en el equilibrio (mol/L) y C_s es la concentración de Pb en la solución.

Los valores de ΔH° y ΔS° serán calculados de la pendiente y del intercepto de la recta representada por la ecuación 21 cuando se grafique $\ln K_c$ en función del inverso de la temperatura absoluta $1/T$, (Tunali *et al.*, 2006, Alpana-Singh *et al.*, 2008).

1.6.2.6 Construcción e instrumentación de la columna

Se instalará una columna con un tubo cilíndrico de acrílico o de vidrio de 2 cm de diámetro y 50 cm de largo. La columna se empacará con el material adsorbente y se instalarán en ella, dispositivos para medir la temperatura y la caída de presión.

1.6.2.7 Obtención de las curvas de ruptura del proceso de adsorción

Por medio de una bomba peristáltica (Masterflex Cole-parmer 7545-00) se hará pasar un flujo de solución acuosa de concentración de plomo (5 – 25 mg/L) a través

del lecho empacado. Estos experimentos se llevarán a cabo a 3 niveles de temperatura constante. El flujo de la solución que saldrá de la columna será recolectado a intervalos de tiempo establecidos (pudieran ser 5 min o menos dependiendo de la rapidez de proceso de adsorción, midiendo el volumen (V) que ha pasado por el lecho empacado en cada intervalo de tiempo, hasta la saturación de la columna. La concentración de plomo (C) en la solución que sale de la columna será determinada por Absorción Atómica, y la gráfica de C/C_0 en función de V será la curva de adsorción o de ruptura.

1.6.2.8 Determinación de la porosidad de lecho empacado (ϵ)

La porosidad del lecho empacado será determinada como $\epsilon = \frac{V_w}{V_b}$, para lo cual se empacará la columna con el material adsorbente seco hasta una altura determinada (50 cm), de esta forma se conocerá el volumen del lecho empacado (V_b), posteriormente se llenarán con agua destilada los espacios vacíos del adsorbente seco y del lecho empacado, conociéndose de esta manera el volumen (V_w).

1.6.3 Modelamiento del proceso dinámico

Los resultados de la curva de ruptura se ajustarán en primer lugar a modelos simples como el modelo de Yoon y Nelson (Yoon y Nelson, 1984):

$$\left(\ln \frac{C_i}{C_{0,i} - C_i} = k_{YN,i} t - \tau_i k_{YN,i} \right), \quad (22)$$

el modelo de Thomas, (Barrera-Díaz *et al.*, 2005):

$$\left(\frac{C_e}{C_0} = \left[1 + \exp \left(\frac{k}{Q} (C_0 \cdot m - C_0 \cdot V) \right) \right]^{-1} \right) \quad (23)$$

o el modelo de Metcalf-Eddy (Metcalf y Eddy, 1977):

$$\left(q = \frac{C_0 - C_e / 2}{m} \cdot \overline{Q} \cdot t_s \right), \quad (24)$$

para determinar la capacidad de sorción del material adsorbente, y posteriormente a modelos más rigurosos, a fin de determinar los coeficientes de transferencia de masa del proceso de adsorción, por ejemplo; si el modelo de la isoterma de adsorción lineal es el que se ajusta a los resultados experimentales, se supondrá que el comportamiento dinámico del proceso de biosorción del Pb(II), se ajustará al modelo desarrollado por Hamed (2002), que es el resultado de aplicar un balance de masa sobre el adsorbato en una columna de adsorción sin reacción química, y el cual se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{U_0}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\rho_{ads}}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (25)$$

donde ε representa la porosidad del lecho empacado, D es el coeficiente de dispersión global (dm^2/min), U_0 es la velocidad promedio (flujo volumétrico/área transversal) de la solución acuosa del metal (dm/min) y ρ_{ads} es la densidad de las partículas del adsorbente (mg/dm^3).

Si la distribución de equilibrio entre la fase sólida y la fase fluida se puede representar adecuadamente por una isoterma lineal de la forma:

$$q = K_d C \quad (26)$$

Donde:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (27)$$

Entonces al sustituir la ecuación (27) en la ecuación (25) se obtiene:

$$\left(1 + \frac{\rho_{ads}}{\varepsilon} K_d \right) \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{U_0}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (28)$$

Cuando se conocen: La concentración de la solución de alimentación (mg/dm^3), el tiempo de muestreo del efluente (min), el flujo volumétrico (dm^3/min), la densidad de las partículas del adsorbente (mg/L), el diámetro de la columna (dm), la

velocidad de la solución en los poros $v = Q / A\varepsilon$ (dm/min), la solución analítica o numérica de la ecuación (28) genera los siguientes parámetros de diseño: el coeficiente de dispersión axial D (dm²/min) y el coeficiente de distribución K_d (dm³/mg).

La validación del modelo se hace calculando la raíz del error cuadrático medio (*RMSE*) entre los valores experimentales y los valores predichos por el modelo, por medio de la siguiente ecuación:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (C_i^{exp} - C_i^{pred})^2}{N}} \quad (29)$$

Si el modelo de la isoterma de adsorción tipo Freundlich es el que se ajusta a los resultados experimentales, se supondrá que el comportamiento dinámico del proceso de biosorción del Pb(II), se ajustará al modelo desarrollado por Silva *et al.* (2002), y que fue descrito anteriormente.

1.7 Cronograma de actividades

Actividad	Meses											
	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36
1. Revisión bibliográfica	█			█			█			█		█
2. Cotización y adquisición de materiales	█	█										
3. Preparación del adsorbente		█										
4. Caracterización del adsorbente		█	█									
5. Determinación de las isothermas de adsorción, parámetros cinéticos y termodinámicos			█	█	█							
6. Construcción y puesta en marcha de la columna			█	█								
7. Hidrodinámica de la columna					█							
8. Ajuste de parámetros en la columna y soluciones de plomo						█	█					
9. Experimentación para determinar la curva de ruptura							█	█				
10. Envío del primer artículo para su publicación								█	█			
11. Modelamiento dinámico del proceso							█	█	█			
12. Envío del segundo artículo para su publicación											█	█
13. Redacción de la tesis y graduación							█	█	█	█	█	█

1.8 Financiamiento

Proyecto financiado por el sustentante con el apoyo de una Beca COMECYT.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS

Artículo 01 (Publicado)

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., López, G., Balderas-Hernández, P. **“Inside the removal of lead(II) from aqueous solutions by De-Oiled Allspice Husk in batch and continuous processes”** Journal of Hazardous Materials 181 (2010), 1095-1101.

Sinopsis del artículo 01

Se analizó a temperatura constante (25°C) la influencia del pH (2 – 6), de la concentración inicial (5 -25mg/L) y del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción de plomo en residuo de pimienta (RP) en un proceso tipo batch. Además, en un proceso continuo se determinó la capacidad de adsorción del RP, en una columna con una altura de lecho empacado de 15 cm por donde fluían 40mL/min de solución de plomo de concentraciones 5 a 25 mg/L.

Los resultados muestran que a un valor de pH = 5, se obtiene la mayor capacidad de adsorción en todo el intervalo de concentraciones. Tomando 90 min como tiempo de equilibrio el proceso de adsorción se representa adecuadamente por la isoterma de Freundlich (adsorción en multicapa), más que por la isoterma de Langmuir, esto se debe a que en 90 min el plomo se ha soportado en una gran cobertura sobre la superficie del RP, y la isoterma de Langmuir solo es válida para bajas coberturas de la superficie.

La forma de las curvas del proceso de adsorción y el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo segundo orden, hicieron suponer que de manera proporcional, la quimisorción era el mecanismo mediante el cual el RP removía al plomo. Por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X se demostró que efectivamente el plomo está quimisorbido por el RP, formando dos complejos con los grupos funcionales hidroxilo y éter de la estructura química de la celulosa. Este tipo de resultados fueron reportados por primera vez y representaron la contribución más importante de la investigación. Los datos experimentales del proceso continuo se ajustaron adecuadamente al modelo de Yoon-Nelson. El parámetro de comparación en este modelo es el tiempo para adsorber el 50% del plomo inicial. La comparación del valor experimental con el calculado tiene un error menor al 3% en promedio.

Artículo 02 (Publicado)

J. Cruz-Olivares, C. Pérez-Alonso, C. Barrera-Díaz, R. Natividad, M.C. Chaparro-Mercado **“Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto Pimenta dioica”** Chemical Engineering Journal 166 (2011), 814–821.

Sinopsis del artículo 02

En este artículo se estudió con mayor detalle la parte del proceso de adsorción que corresponde al fenómeno de quimisorción. Para los estudios, cinético, termodinámico, de equilibrio y de difusión, se trabajó a tres niveles de temperatura (16, 25 y 35°C) a pH = 5 y $C_0 = 25$ mg/g. La capacidad máxima de adsorción fue de 22.37 mg/g y se alcanzó a la temperatura más alta. Desde el punto de vista cinético, los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente con la ecuación de Elovich, modelo que se aplica para procesos de quimisorción. Con el análisis del equilibrio del proceso de adsorción usando la ecuación de la isoterma de Dubinin – Radushkevich se determinó la energía libre promedio del proceso de adsorción, el valor promedio de esta energía ($E = 13.3$ kJ/mol) cae en el intervalo de 8 a 16 kJ/mol donde predomina el proceso de quimisorción. Los parámetros termodinámicos de ΔS , ΔG y ΔH indican que el proceso es factible, espontáneo y endotérmico, además; la energía de adsorción también indica que se trata de un fenómeno de quimisorción. La caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Foelectrónica de rayos-X y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier confirmó la presencia de plomo adsorbido por el RP. Con los modelos de difusión se encontró que el proceso está controlado por la difusión interna. El valor promedio del coeficiente de difusión ($D = 6.7 \times 10^{-9}$ m²/s) indica que existe una gran resistencia a la difusión interna.

Artículo 03 (Escrito para publicarse en 2013)

J. Cruz-Olivares, C. Pérez-Alonso, C. Barrera-Díaz, Fernando Ureña-Nuñez, M. C. Chaparro-Mercado, Bryan Bilyeu. **“Modeling of Lead (II) Biosorption by Residue of Allspice in a Fixed – Bed Column”** Chemical Engineering Journal XXX (2013), XXX–XXX.

Sinopsis del artículo 03

Se analizó el efecto de la variación del flujo volumétrico (Q_v), de la altura del lecho empacado (L) y de la concentración inicial (C_0), sobre la capacidad de adsorción (q) que tiene el residuo de pimienta (RP) para remover el plomo de soluciones acuosas en una columna empacada. Las condiciones de operación fueron: $pH=5$, $T=25^\circ C$ y el tamaño de partícula $\phi_p=0.83$ mm.

El efecto más importante en el punto de ruptura fue provocado por el cambio de la C_0 , q se incrementó en 25% cuando C_0 se redujo de 25 a 15 mg/L. La disminución de Q_v de 40 a 20ml/min produjo un incremento en la q de 14%. Y un cambio de L de 8 a 15 cm ocasionó solamente que la q se incrementara 12%.

El ajuste mediante regresión no lineal de los datos experimentales del proceso continuo fue satisfactorio con varios modelos simples y un modelo riguroso basado en el balance diferencial de materia en la columna. Con estos modelos se estimaron los coeficientes cinéticos, de transferencia de masa y de difusión.

La capacidad máxima de adsorción (q_{max}) que se obtuvo fue de 14.6 mg/g, este valor difiere solo en 10% de la capacidad de adsorción experimental (16.2 mg/g). La q_{max} calculada es por lo menos tres veces mayor que la capacidad de adsorción teórica (4.3mg/g), lo que significa que la adsorción de plomo sobre el RP está formando multicapas.

Los coeficientes de transferencia de masa (k_c) y de difusión (D) sugieren que la transferencia de masa externa es más rápida que la difusión dentro de la partícula, es decir; una valor pequeño en el coeficiente de difusión (8.53×10^{-9} m²/s) se debe a la gran resistencia que existe para que el plomo se desplace dentro los intersticios de la estructura porosa del residuo de pimienta. Los valores de los parámetros cinéticos y de transferencia de masa que se obtiene a nivel laboratorio se pueden utilizar en el diseño de unidades de transferencia de masa como las columnas de adsorción a mayor escala.

Modeling of Lead (II) Biosorption by Residue of Allspice in a Fixed – Bed Column

J. Cruz-Olivares^{1*}, C. Pérez-Alonso¹, C. Barrera-Díaz², M. C. Chaparro-Mercado³,
Fernando Ureña-Nuñez⁴, Bryan Bilyeu⁵

¹ Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Paseo Colón intersección Paseo Tollocan S/N. C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México.

² Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

³ Departamento de Ingenierías. Universidad Iberoamericana. Prol. Paseo de la Reforma 880. Lomas de Santa Fe. Álvaro Obregón. C.P. 01219D.F., México.

⁴ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, D.F., Mexico.

⁵ Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, 1 Drexel Drive, New Orleans, LA 70125, USA

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: + (52)-(722)-296 5514; FAX: + (52)-(722)-296 5541. E-mail address: jcruzo@uaemex.mx

Abstract

Residue of allspice (*Pimenta dioica* L. Merrill) obtained as a by-product from the essential oil supercritical extraction process, has been considered as an attractive low-cost biosorbent for removing lead (II) from aqueous solutions in batch studies, but the adsorption in a fixed – bed column has not been examined. In this paper, the effects of flow rate [20, 40 mL/min], bed depth [8, 15 cm] and influent lead concentration [15, 25 mg/L] on the adsorption capacity of the residue of allspice in a fixed-bed column were investigated.

The highest adsorption capacity of 99.2% lead removal was attained within a flow rate of 20 mL/min, using 15 mg/L of initial concentration of influent concentration and 15 cm of bed depth were the best conditions for the adsorption of Pb (II) onto RA.

The experimental data obtained from the adsorption process were successfully correlated with the Thomas, Dose Response, Adams – Bohart, Bed Depth Service Time (BDST) and Yoon – Nelson models. A rigorous model based on the differential balance mass transfer was also used to describe the adsorption process in the column. The results of the parameters as zone mass transfer, diffusion and mass transfer coefficients obtained with modeling the continuous process could be applied to escalate the process in a real column.

Keywords: Biosorption, Lead, Allspice, Fixed-bed column, Breakthrough curve.

1. Introduction

In developing countries, the transnational companies have water treatment systems, but micro businesses do not have the economic capacity to invest in processes of wastewater treatment, this leads that a small proportion of the wastewater generated is treated. Therefore small industries need to acquire cheap and effective technology to remove toxic metals from wastewater. Although the concentration of heavy metals in the industrial wastewater is small, this contaminated water has an adverse impact on the environment and aquatic life [1].

Among heavy metals, lead has been recognized as one of the most toxic metals, mainly in ionic state. Due to its high toxicity, lead is a harmful when it is accumulated in the tissues of living species. Lead acts as enzyme inhibitor in the cell tissues and, therefore, is considered a metabolic poison. Damages on kidneys, nervous system, reproductive system, liver and brain are the major effects on human body [2].

The use of low-cost adsorbents is a promising technology, which is simple and economical [3-7], in this sense; the agricultural by-products have exhibited very high adsorption capacities and a promising performance in the removal of lead ions [8-12].

The residue of allspice is a by-product in the allspice oil extraction process. This biomaterial has been utilized as low-cost adsorbent for the lead ions removal from aqueous solutions, but only in batch experiments [8, 13].

The sorption capacity parameters obtained from batch experiments are useful in providing information about effectiveness of metal-biosorbent system. However, the data obtained under batch conditions are generally not applicable to most treatment systems (such as column operations) where contact time is not sufficient long for the attainment of equilibrium [14]. Thus, it is necessary to ascertain the practical applicability of the biosorbent in continuous process [15]. In a continuous process, a fixed-bed column is usually used. The effectiveness of a biosorbent can be evaluated from the breakthrough curve of the effluent concentration (or the concentration – time profile) where a typical S – shaped breakthrough curve is commonly observed [16, 17].

The aim of the present work is to investigate the effects of flow rate, bed depth and the lead concentration on adsorption capacity by residue of allspice in a fixed-bed column. Thomas, Dose Response, Adams – Bohart, BDST, Yoon – Nelson, Mass Transfer models were used to fit the experimental adsorption results. The results of the parameters as mass transfer zone, diffusion and mass transfer coefficients obtained with modeling the continuous process could be applied to escalate the process in a real column.

2. Materials and methods

2.1 Adsorbent preparation

The crushed de-oiled residue of allspice was obtained as a by-product from the essential oil supercritical extraction process. This waste was firstly washed with diluted nitric acid (0.1M) solution and then with ethanol (99.9 purity) in order to eliminate colouring and remaining substances. It was then dried at 60°C for 24 h in a stove. Once the adsorbent cooled off, it was sieved through a 20 mesh to obtain particles of size smaller than 0.836 mm, and stored in desiccators. The residue of allspice was analyzed to establish the presence of cellulose, hemi-cellulose fibre content, particle size, density and humidity [8].

2.2.1 Pb detection

Lead concentration was determined by Fast Sequential Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) using a VARIAN AA 240 FS equipped with an acetylene burner and a hollow cathode lamp source. The transmitted light was analyzed at two wavelengths: 217.0 nm with a slit width of 1.0 mm (optimum range 0.1-30 µg/mL) and 283.3 nm with a slit width of 0.2 mm (optimum range 0.5-50 µg/mL).

2.2.2 Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken on a JEOL JSM-6510LV equipped with an Oxford Penta Fex 5 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) for elemental analysis. The samples were coated with gold (10-15 nm) on a Denton Vacuum Desk IV.

The surface area of the biosorbent was measured using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (Brunauer et al. 1938) on a BELSORP-max (BEL Japan inc.) instrument using the included BELMaster software (v. 6.1.04), using nitrogen as the adsorbate.

2.3 Metal solutions

All solutions were prepared using AR grade reagents and deionized water. The 1000 mg L⁻¹ Pb(II) stock solution was prepared from Pb(NO₃)₂ (Merck, 99.5%). The working solutions were prepared from dilutions made fresh from the stock solution. The initial pH of each working solution was adjusted by addition of the 0.1M HNO₃ (Fermont) solution.

2.2 Column design and experimental procedure

Fixed bed biosorption studies were conducted to evaluate dynamic behavior for Pb(II) removal on residue of allspice. The experimental set-up consisted of down flow glass column (0.0178 m ID, 0.3 m length) packed with different bed heights of biosorbent. The packing density ($\rho_b = 436$ g/L) and void fraction ($\varepsilon = 0.46$) of the column bed were determined prior to the experiment [8, 15]. The column was preconditioned to pH 5 by eluting the column 0.1M HNO₃. Influent feed flow rate was varied and maintained throughout the experiments. The Pb (II) concentration in the aqueous solutions was 15 and 25mg/L. In all the experiments the temperature was maintained at 25°C. At the exit of the column, flow rate was also measured so as to get steady state flow conditions in the column. Sampling of column effluent was done at specified time intervals in order to

investigate the breakthrough point or column service time and shape of breakthrough curve. The effluent samples were analyzed using atomic absorption spectrophotometry (Perkin-Elmer AA300). The experiments were continued until a constant concentration of Pb(II) was obtained. Effects of inlet feed flow rate (20, 40 mL/min), initial sorbate concentration (15, 25 mg/L) and adsorbent bed height (8, 15 cm) were investigated on the performance of breakthrough for the adsorption of Pb(II). For the analysis of mass transfer zone and breakthrough curve, data were analyzed by Adams- Bohart, Thomas, Yoon-Nelson, BDST Dose-Response models and Mass Transfer models.

2.3 Fixed bed biosorption process analysis and modeling

The column capacity, q_c (mg), for a given inlet concentration and flow rate is equal to the area under the plot of the adsorbed Pb(II) concentration C_{ads} ($C_{ads} = C_0 - C_e$), where C_0 and C_e (mg/L) are the influent and effluent metal ions concentration, respectively, versus time (min) and is calculated as follows [15, 18]:

$$q_c = \frac{Q \cdot A}{V} \quad (1)$$

where Q is flow rate (mL/min), A is the area under the breakthrough curve and t (min) could be t_{total} , t_{sat} or t_b that represent the total flow time, the saturation time and the breakthrough time, respectively.

The amount of metal ions sent to the column at different time, in mg, can be calculated from the following expression,

$$M = Q \cdot t \cdot (C_0 - C_e) \quad (2)$$

And the metal removal (%) can be calculated from the ratio of column capacity to the amount of metal ions sent to the column as,

$$R = \frac{q_c}{M} \cdot 100 \quad (3)$$

The biosorption capacity q , the weight of Pb(II) adsorbed per unit dry weight of adsorbent (mg/g) can be determined as following:

$$q = \frac{M}{X} \quad (4)$$

where X is the total mass of the adsorbent in the column (g).

The mass transfer zone, MTZ (cm) is the region of the bed where most of the adsorption occurs and moves up the bed column which the time can be calculated by:

$$L = \frac{M}{Q \cdot C_0} \quad (5)$$

where L is the bed height (cm).

Experimental evaluation of the performance of a fixed – bed column in biosorption is generally possible only with small laboratory columns. The data collected during laboratory experiments can very well be used for predicting and evaluating the performance of practical size columns by applying suitable mathematical models developed for such purposes [15]. Several models have been applied to predict the breakthrough performance and also to calculate the column kinetic constants and adsorption capacity of the fixed – bed columns [19, 20].

2.3.1 Thomas model (Th)

Thomas model [21] is one of the most widely used in describing the column performance and prediction of breakthrough curves. The model follows the Langmuir kinetics of adsorption desorption. It assumes negligible axial dispersion in the column adsorption since the rate driving force obeys the second – order reversible reaction kinetics [22]. It is given by the equation below:

$$-\frac{dq}{dt} = \frac{k_{Th} q^2}{q_0 - q} \quad (6)$$

where k_{Th} is the Thomas rate constant in mL/min mg and q_0 is the maximum concentration of the Pb (II) in the solid phase in mg/g.

2.3.2 Adams – Bohart model (AB)

Adams – Bohart model [23] assumes that the adsorption rate is proportional to both the residual capacity of the adsorbent and the concentration of the adsorbing species. This model is used only for the description of the initial part of the breakthrough curve i.e. up to the breakpoint or 10 – 50% of the saturation points [24]. Its equation can be described as

$$-\frac{dq}{dt} = k_{AB} (q_0 - q) C \quad (7)$$

where k_{AB} is the Adams – Bohart kinetics constant in L/mg min, N_0 is the maximum volumetric sorption capacity in mg/L and v is the linear flow rate in cm/min.

2.3.3 Yoon – Nelson model (YN)

Yoon – Nelson model [25] developed a relatively simple model focused on the adsorption of vapors or gases in activated coal. This model assumes that the rate of decrease in the probability of adsorption for each adsorbate molecule is proportional to the probability of sorbate sorption and the probability of sorbate breakthrough on sorbent [26]. The next equation represents this model,

$$-\frac{dq}{dt} = k_{YN} (q - q_0) \tau \quad (8)$$

where k_{YN} is the Yoon and Nelson's proportionality constant in min^{-1} and τ is the time required for retaining 50% of the initial adsorbate in min.

2.3.4 Bed Depth Service Time (BDST) model

The BDST model was derived from the equation described by Adams – Bohart, but was modified by Hutchins [27]. It is one of the most widely used models that describe the heavy metal adsorption using a fixed – bed columns. BDST is a simple model for predicting the relationship between the depth and service time in terms of process concentration and biosorption parameters. The model is based on physically measuring the capacity of the bed at different breakthrough values. It ignores the intraparticle mass transfer resistance and external film resistance such that the adsorbate is adsorbed onto the biosorbent surface directly [28]. The BDST model can be used to estimate the required bed depth for a given service time. It is given by equation

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{N_0}{L} \left(\frac{C}{C_0} \right)^{1/n} \quad (9)$$

where N_0 is the biosorption capacity of the bed (mg/L), v is the linear flow velocity of metal solution through the bed (cm/min), k_{BDST} is the adsorption rate constant that describes the mass transfer from the liquid to the solid phase (L/mg min) and L is the bed height (cm).

2.3.5 Dose – Response model (DR)

This model, which has been commonly used in pharmacology to describe different types of processes, is currently being applied to describe biosorption in columns [19, 26, 29]. The dose – response model can be represented by the equation

$$C = \frac{a}{1 + a} \quad (10)$$

where a is the constant of dose – response model.

2.3.6 Mass transfer model (MT)

The simple models for adsorption in the columns as BDST, Thomas, Yoon-Nelson, etc., are robust models that fit the experimental results fairly well. But in order to obtain the transport parameters another models based on the first mass transfer have been developed. In this sense, a mass transfer model was proposed. Under the assumptions that the diffusion occurs in the axial directions, there is not intraparticle diffusion, the mass diffusivity does not depend of the concentration of the solute, the temperature, density and velocity are constants, the following model was obtained when a differential mass balance is applied:

$$\frac{dC}{dt} + u \frac{dC}{dz} = D \frac{d^2C}{dz^2} - k_c (C - C_e) \quad (11)$$

Where a is the specific area of the particles, D is the coefficient of dispersion of lead ions, ε is the porosity of the packed bed, k_c is the mass transfer coefficient, u is the speed surface of the liquid, t is time, z is the axial distance in the column, C is the concentration of lead within the liquid, C_e is the equilibrium concentration between the liquid and the surface of the particles, C_e is obtained from the Freundlich or Langmuir equilibrium isotherms. k_c is estimated by a correlation factor based J_D dimensionless Reynolds () and Schmidt () numbers.

$$\frac{dC}{dt} + u \frac{dC}{dz} = D \frac{d^2C}{dz^2} - k_c (C - C_e) \quad (12)$$

Where _____, _____, _____

3. Results and discussion

3.1 Characterization

According to the BET analysis the residue of allspice has a specific superficial area of 1.3 m² g⁻¹ with an average pore diameter of 5.55 nm. The atomic radio of the lead is 1.81 A,

thus, the sorption process can take place into the surface and in the internal pores. This result is later corroborated with the mass transfer models (section 3.6)

The elemental analysis of the sorbent material before and after adsorption is observed in Figure 1, note that after the contact there is presence of lead on the surface.

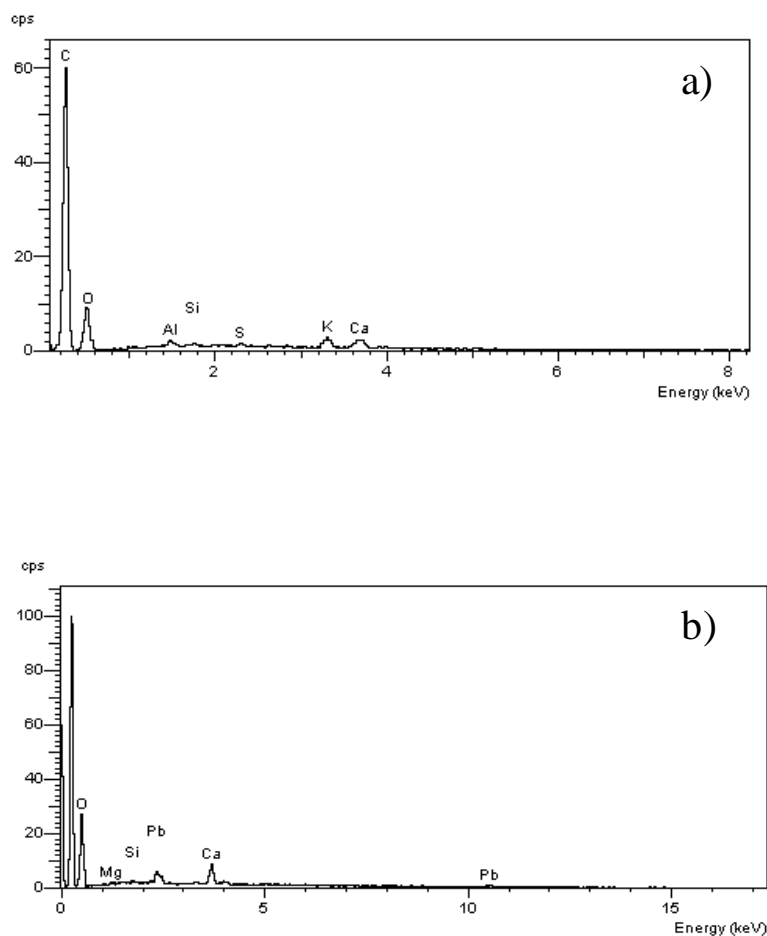


Fig 1. EDS spectra of the sorbent material a) before and b) after of the lead adsorption.

3.1 Parameters of the breakthrough curves

The continuous lead biosorption process was carried out to reach the saturation of the column, in other words, when the outlet concentration is at least $0.9C_0$. In the experiment the most significant parameters of the breakthrough curves were obtained: breakthrough time (t_b), biosorption capacity in the breakthrough point (q_b), percentage of metal removal in the breakthrough point ($\%R_b$), saturation time (t_{sat}), biosorption capacity in the saturation time (q_{sat}), percentage of metal removal in the saturation time ($\%R_{sat}$), mass transfer zone (MTZ) and volume treated in the saturation time (V_{sat}).

Table 1 present the results of the breakthrough curves at breakthrough time (t_b) and at saturation time (t_{sat}) for the variation of flow rate (Q) at 20 and 40 mL/min, the height of the packed bed (L) using 8 and 15 cm and with 2 initial lead concentrations C_0 of 15 and 25 mg/L.

Table 1. Parameters of breakthrough curves of the packed bed column for Pb(II) biosorption by residue of allspice

Q mL/min	L cm	C_0 mg/L	t_b min	q_b mg/g	R_b %	t_{sat} min	q_{sat} mg/g	R_{sat} %	MTZ cm	V_{sat} mL
20	8	15	117	11.6	99.6	188	15.6	85.9	3.0	3760
20	8	25	62	8.8	99.1	112	15.2	82.7	3.6	2248
40	8	15	52	10.0	99.0	110	15.4	72.3	4.2	4401
40	8	25	26	7.5	98.8	70	15.1	67.3	5.0	2790
20	15	15	272	13.1	99.7	339	16.2	99.2	2.9	6770
20	15	25	122	9.9	99.1	200	15.9	98.4	5.8	4004
40	15	15	121	11.3	99.3	199	16.0	83.1	5.9	7958
40	15	25	41	8.3	98.6	121	15.8	80.6	10.0	4856

3.1.1. Effect of flow rate (Q)

The breakthrough curves at two different flow rates (20 and 40 mL per minute) are shown in Fig. 2.

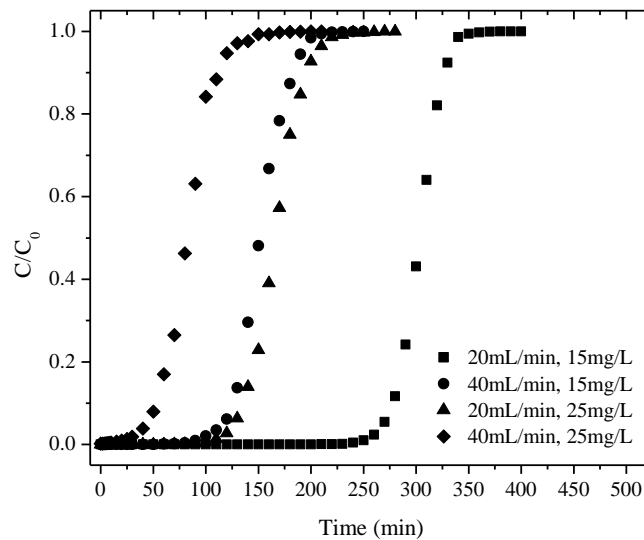


Fig.2. Effect of flow rate on breakthrough curve ($L=15$ cm)

Figure 2 indicates that breakthrough curves generally occurred faster with higher flow rate. The effect of the flow rate at the breakthrough time (t_b), taking 1 mg/L (according with the allowed discharge limit concentration), is that at 20 mL/min the adsorption capacity is increased 15% compared with 40 mL/min. This effect also occurs at the saturation time (t_{sat}).

The variation in the slope of all the breakthrough curves and the adsorption capacity is due to the rapid mass transfer of Pb from bulk solution to solid surface, so that; the active sites of RA were occupied instantaneously for Pb (II) ions. However, at higher flow rate, the rate of mass transfer tends to increase, and the amount of Pb (II) adsorbed onto the unit bed height (MTZ) increased with increasing flow rate, leading to faster saturation at a higher flow rate [30, 31].

3.1.2 Effect of fixed bed column height

The steepness of all the breakthrough curves is a strong function of bed height. Fig. 3 represents the performance of breakthrough curves at a bed height of 8 and 15 cm respectively.

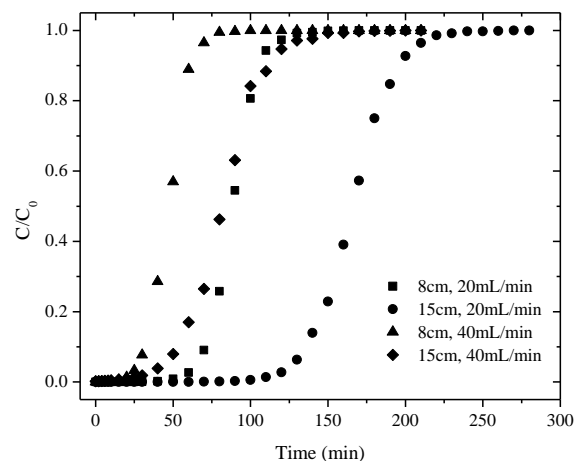


Fig.3. Effect of bed depth on breakthrough curve ($C_0=25\text{mg/L}$)

Fig 3 shows that an increase in column depth increased the throughput volume treated due to higher contact time. For Pb(II) removal the treated volume varied from 2790 L to 4856 L as the bed height was increased from 8 cm to 15 cm. Furthermore, when the bed height of the column increased from 8 to 15 cm the adsorption capacity is raised 12% at the breakthrough point and 4% at the point of saturation.

3.1.3. Effect of inlet concentration

Fig. 4 describes the effect of initial concentration on the breakthrough curves by using a bed depth of 15 cm at flow rate of 40 mL/min. When the Pb(II) concentration of the solutions increased from 15mg/L to 25 mg/L the adsorption capacity decreased 25% at the breakthrough point and only 2% at the point of saturation.

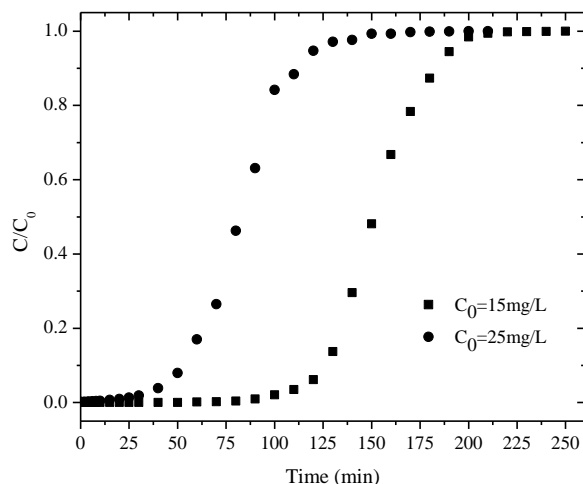


Fig.4. Effect of influent concentration of Pb(II) on breakthrough curve ($Q=40\text{mL/min}$, $L=15\text{cm}$)

In many cases the diffusion process is concentration dependent [18, 32]. In this case, decreasing the fed Pb (II) concentration increases the treated volume of feed metal concentration that could be processed and shifts the breakthrough curve to the right.

A low influent concentration causes the slow transport of Pb (II) ions from the film layer to the surface of adsorbent due to the lower concentration gradient, which implies a decreased diffusion coefficient and decreased mass transfer driving force [33].

Taking into consideration the results from Table 1 and the effect discussed previously (section 3.1.1 to 3.1.3), the optimal conditions is $Q = 20 \text{ mL/min}$, $L = 15 \text{ cm}$ and $C_o = 15 \text{ mg/L}$. Within these conditions the best service time is 272 min, a removal percentage of 99.7 % and an effective MTZ of 2.9 cm, for a treated volume of 6770 mL.

3.5 Modeling of the breakthrough curves

Table 2 listed the calculated Thomas, Dose – Response, Adams – Bohart, BDST, Yoon – Nelson, and the Mass Transfer Model, parameters from the experimental column data when initial influent concentration was varied. These parameters correspond to the best results of adsorption capacity obtained at a flow rate of 20 mL/min and a height of the bed of 15 cm.

Table 2. Thomas, Dose – Response, Adams – Bohart, BDST, Yoon – Nelson and Mass Transfer model parameters at different inlet Pb(II) concentration for Q=20 mL/min and L=15 cm.

Model	Parameters	C ₀ (mg/L)	
		15	25
Thomas	k_{Th} (L/mg min)	5.9×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	q_0 (mg/g)	14.3	13.4
	r^2	0.997	0.997
Dose – Response	A	27.2	12.4
	q_0 (mg/g)	14.6	13
	r^2	0.999	0.999
Adams – Bohart	k_{AB} (L/mg min)	5.7×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	N_0 (mg/L)	2434.1	2252.1
	r^2	0.999	0.998
BDST	k_{AB} (L/mg min)	6.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	N_0 (mg/L)	2435.4	2222.4
	r^2	0.999	0.999
Yoon – Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)	0.089	0.075
	τ_{cal} (min)	295.1	166.4
	τ_{exp} (min)	303.3	166.2
Mass Transfer	r^2	0.997	0.997
	D (m ² /s)	8.50×10^{-9}	8.53×10^{-9}
	k_c (m/s)	2.57×10^{-3}	1.64×10^{-3}
	u (m/s)	2.65×10^{-3}	2.65×10^{-3}
	a (m ² /m ³)	250	250
	r^2	0.989	0.987

Thomas, Dose – Response, Adams – Bohart, BDST, Yoon – Nelson equations were modelled using Polymath 5.1 and Mass Transfer model using COMSOL 4.2 with MATLAB software, as shown in Figures 5 and 6.

The correlation coefficient values ranged from 0.987 to 0.999, indicating a good agreement between the experimental data and the column data generated using the models mentioned previously. This is further validated by Figs. 5 and 6, where it is shown the predicted breakthrough curves and experimental points at different inlet concentration.

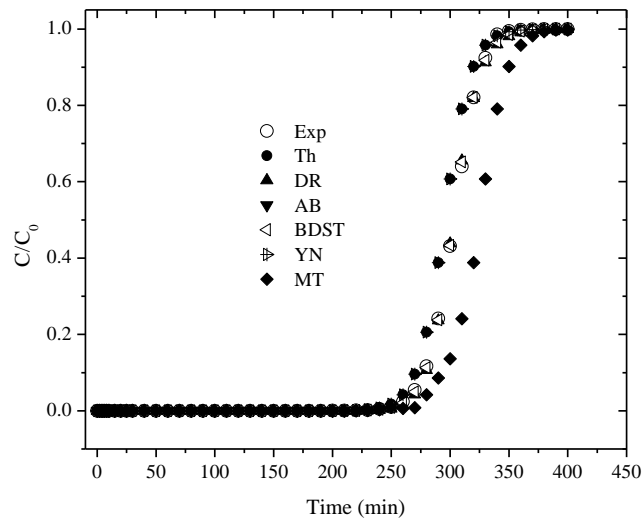


Fig. 5 Experimental and predicted breakthrough curves using the Thomas, Dose-Response, Adams-Bohart, BDST, Yoon-Nelson and Mass Transfer models for the biosorption of Pb(II) by RA at an inlet concentration of 15 mg/L ($Q=20\text{mL}/\text{min}$, $L=15\text{ cm}$)

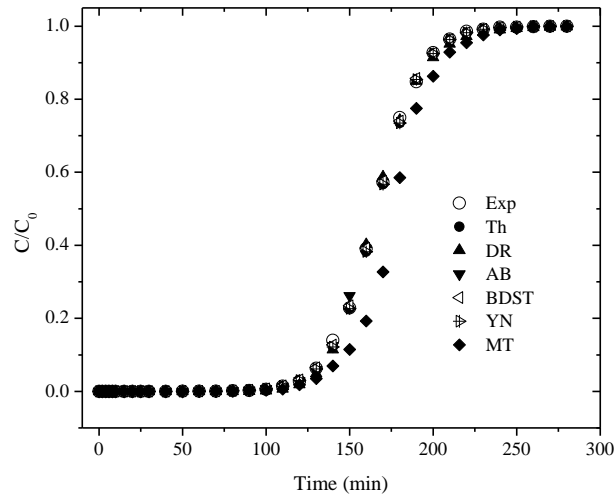


Fig. 6 Experimental and predicted breakthrough curves using the Thomas, Dose-Response, Adams-Bohart, BDST, Yoon-Nelson and Mass Transfer models for the biosorption of Pb(II) by RA at an inlet concentration of 25 mg/L ($Q=20\text{mL}/\text{min}$, $L=15\text{ cm}$)

For Thomas and Dose – Response models the values of the initial adsorption capacity, q_0 , and decreases with increasing initial concentration. This is because a lower concentration, mass transfer is slower, and enhances the adsorption capacity [34]. Thomas and Dose – Response models are suitable for adsorption processes where external and internal mass diffusion are not the limiting step [19, 31].

The same effect is obtained by analyzing the parameters of the models of Adams – Bohart and BDST, where the volumetric adsorption capacity, N_0 , decreases with increasing initial concentration [17].

Yoon – Nelson model reproduce adequately the experimental data, the Yoon – Nelson's proportionality constant, k_{Y-N} , decreased with increasing initial Pb (II) concentration. The time required to reach 50% of the retention, τ , significantly decreases when the inlet concentration increased, because of the saturation of the column occurs more rapidly [19]. The τ values from the calculation are similar to those obtained experimentally.

The mass transfer model is able to describe the adsorption process regardless of whether it is physical adsorption or chemisorption. In almost sorption processes both mechanisms of adsorption are present. In this case, the cellulose and hemicelluloses contained in the residue of allspice are forming two kind of complex with the lead ion [8].

The adsorption rate is limited by several mass transfer mechanisms involved in the overall process of adsorption. The most important are: The diffusion of the solute through the boundary layer at the solid surface, which is evaluated by the external mass transfer coefficient (k_c) and diffusion of solute into the pores of the adsorbent, which is related with the effective diffusion coefficient (D).

The high value of k_c indicates a low resistance to mass transfer, this due to the high flow rate, which causes a high turbulence in the system. However, the diffusion of lead into the pores is limited by a high resistance; this is reflected in the low value of the effective diffusion coefficient. The internal diffusion is the controlling step in the adsorption process.

4. Conclusions

The removal of Pb (II) in a fixed – bed column using residue of allspice as an adsorbent is an attractive proposal.

The optimal conditions is $Q = 20$ mL/min, $L = 15$ cm and $C_o = 15$ mg/ L. Within these conditions the best service time is 272 min, a removal percentage of 99.7 % and an effective MTZ of 2.9 cm, for a treated volume of 6770 mL.

The experimental data obtained from the adsorption process were successfully correlated with the Thomas, Dose Response, Adams – Bohart, BDST, Yoon – Nelson and Mass Transfer models. However, these models give information regarding the maximum sorption capacity and some kinetic coefficients.

The Mass Transfer Model provides information on the sorption mechanism of lead that is in the bulk solution and diffuses to the sorbent surface (which is rapid process), and the internal pore diffusion (Limiting step).

Acknowledgements

The authors wish to thank the support received by COMECyT

References

- [1] A. Ornek, M. Ozacar, I.A. Sengil, Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies, *Biochem. Eng. J.* 37 (2007) 192–200.
- [2] D. C. Bellinger. Lead neurotoxicity and socioeconomic status: Conceptual and analytical issues. *Neurotoxicology*, 29 (2008) 828 – 832.
- [3] A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badii. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 505–518
- [4] D.H.K. Reddy, K. Seshaiyah, A.V.R. Reddy, M. Madhava, M.C. Wang, Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 831–838.
- [5] T.K. Naiya, A.K. Bhattacharya, S. Mandal, S.K. Das, The sorption of lead(II) ions on rice ash, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1254–1264.
- [6] V.K. Gupta, A. Rastogi, Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Pirogyra* species: kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 407–414.
- [7] M.K. Mondal. Removal of Pb(II) from industrial wastewater by using various natural materials –A review. *Int. J. Sus. Dev. Plann.* 3 (2008) 377 – 393.
- [8] J. Cruz-Olivares, C. Pérez-Alonso, C. Barrera-Díaz, R. Natividad, M.C. Chaparro-Mercado. Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto *Pimenta dioica*. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 814–821
- [9] N.T. Abdel-Ghani, M. Hefny, G.A.F. El-Chaghaby, Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4 (1) (2007) 67–73.
- [10] K.K. Singh, M. Talat, S.H. Hasan, Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 2124–2130.
- [11] F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, M.A. Martín-Lara, Comparative study of the biosorption of cadmium(II), chromium (III), and lead(II) by olive stone, *Environ. Prog.* 27 (2008) 469–478.
- [12] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions –A review. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6017 – 6027.
- [13] J. Cruz-Olivares, C. Pérez-Alonso, C. Barrera-Díaz, G. López, P. Balderas-Hernández, Inside the removal of lead (II) from aqueous solutions by de-oiled allspice husk in batch and continuous processes, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1095–1101.
- [14] R. Han, J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi, H. Liu. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* B133 (2006) 262–268.
- [15] S.H. Hasan, D. Ranjan, M. Talat. Agro-industrial waste ‘wheat bran’ for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1134–1142.
- [16] K.H. Chu. Improved fixed bed models for metal biosorption, *Chem. Eng. J.* 97 (2–3) (2004) 233–239.
- [17] H. Muhamad, H. Doan, A. Lohi. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 369–377.

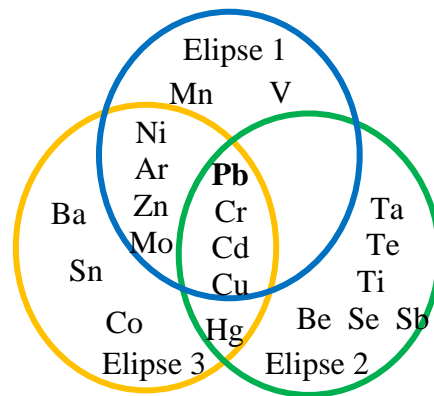
- [18] X. Luo, Z. Deng, X. Lin, C. Zhang. Fixed bed column study for Cu²⁺ removal from solution using expanding rice husk. *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 182–189.
- [19] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, M. A. Martín – Lara. Study of Cr (III) biosorption in a fixed – bed column. *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 886–893.
- [20] K. S. Rao, S. Anad, P. Venkateswarlu. Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column. *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 174–181.
- [21] H.C. Thomas. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666.
- [22] C. Morales Futulan, C. C. Kan, M. L. Dalida, C. Pascua, W. W. Wan. Fixed – bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 697–704.
- [23] G. Bohart, E. Q. Adams. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523–544.
- [24] V. Sarin, T. S. Singh, K. K. Pant. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Biores. Technol.* 97 (2006) 1986 – 1993.
- [25] Y. H. Yoon, J. H. Nelson. Application of gas adsorption kinetics. I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1984) 509–516.
- [26] M. Calero de Hoces, G. Blázquez García, A. Ronda Gálvez, M. A. Martín – Lara. Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed – bed column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 12587–12595.
- [27] R. A. Hutchins. New method simplex design of activated carbon system. *Chem. Eng. J.* 80 (1973) 133–138.
- [28] S. Qaiser, A. R. Saleemi, M. Umar. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 998–1005.
- [29] G. Y. Yan, T. Viraraghavan, M. Chem. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorpt. Sci. Technol.* 19 (2001) 25–43.
- [30] D. C. K. Ko, J. F. Porter, G. McKay. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 5819–5829.
- [31] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.* 99, (2008) 2938–2946.
- [32] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V. K. Garg. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 125, (2005) 211–220.
- [33] T. S. Singh, K. K. Pant. Experimental and modeling studies on fixed-bed adsorption of As (II) ions from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 288–296.
- [34] A. Tor, N. Danaoglu, G. Arslan, Y. Cengeloglu. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* 55, (2009) 77–93.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN GENERAL

3.1 Remoción de plomo de aguas residuales industriales

El plomo es el ícono de los metales que se consideran contaminantes del agua en las plantas industriales. Esta es la percepción de la sociedad. Y tiene como fundamento un método gráfico utilizado para determinar la importancia de un metal tóxico basado en su procedencia y su composición.



Elipse 1. Metales procedentes de fuentes exógenas

Elipse 2. Metales clasificados por la ley como peligrosos y tóxicos

Elipse 3. Metales que se encuentran normalmente en el suelo

La triple intersección muestra que el Pb, Cr, Cd y Cu son los metales relevantes, tóxicos y peligrosos.

El plomo llega a ser tóxico para los seres vivos porque no es metabolizado y se acumula en los tejidos.

Los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad del plomo son:

- Desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales
- Modificación de la conformación de enzimas y polinucleótidos

- c) Ruptura e inhibición de biomoléculas
- d) Modificación de otros agentes biológicamente activos

La exposición de los humanos al plomo tiene su origen en las pilas y baterías, el cemento portland, el polvo de algunas industrias, tuberías o soldaduras de éstas, equipamiento para granjas, joyería y cosméticos.

Las principales fuentes industriales de plomo incluyen las minas, las plantas de fundición, de reciclaje de baterías, de pinturas y galvanoplastia.

El plomo inorgánico (Pb^{2+}) es, en general, un veneno metabólico y un inhibidor de enzimas, mientras que el plomo orgánico, como tetra-etil-plomo o tetra-metil-plomo es más venenoso que el inorgánico.

Como síntomas iniciales en la toxicidad del plomo están los dolores de cabeza, óseos y abdominales, trastornos de sueño y de conducta, impotencia, etc., mientras que como síntomas avanzados están anemia, cólicos, náuseas, trastornos renales, delirios, daños al feto, hipertensión arterial, alteración nerviosa y cáncer.

3.2 Residuo de pimienta como adsorbente

El residuo de pimienta es un subproducto del proceso de extracción del aceite esencial de pimienta gorda mexicana (*Pimenta dioica* L. Merrill). Carece de valor comercial y su disposición final no tenía ninguna aplicación importante. Aunque sus valores específicos de área superficial ($1.30 \text{ m}^2/\text{g}$) y volumen poroso ($9.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$) son relativamente pequeños, el residuo de pimienta es atractivo como material adsorbente en los procesos continuos por sus propiedades mecánicas.

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina conforman su composición química y son estos compuestos los responsables de su insolubilidad en agua y su baja capacidad de absorción de agua. A diferencia de otros sólidos secos de materiales agrícolas,

las partículas de residuo de pimienta no se hinchan cuando se utilizan como material adsorbente en columnas empacadas.

3.3 Proceso de adsorción de plomo

La adsorción es el proceso mediante el cual ciertos sólidos porosos retienen una gran cantidad de moléculas en sus superficies. Si los sólidos porosos provienen de seres vivos como los vegetales, se llama bioadsorción.

La aplicación más importante de la adsorción está en los procesos de separación. En el tratamiento de aguas residuales, la bioadsorción se utiliza como una tecnología fina para remover metales presentes en bajas concentraciones (<25 mg/L) en las etapas finales del proceso global, justamente donde otras operaciones dejan de ser eficientes.

La norma oficial mexicana (NOM-002-SEMARNAT- 1996) establece que el límite máximo permisible de plomo en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado es de 1.0 mg/L promedio mensual.

La bioadsorción es el proceso capaz de remover el plomo de soluciones diluidas para garantizar un efluente con concentraciones de plomo menores a 1.0 mg/L.

3.3.1 Proceso Batch

Por su simplicidad y por llevarse a cabo en un tanque completamente agitado, donde se facilita el estudio de las variables de proceso, la mayoría de los parámetros cinéticos y de operación que se utilizan en el diseño de procesos a nivel industrial, se obtienen experimentalmente en sistemas tipo batch. Las variables que se manipularon en el proceso batch fueron la concentración de la solución, el tiempo de contacto y la temperatura.

3.3.1.1 Parámetros de operación

3.3.1.1.1 Relación masa de adsorbente/volumen de solución

Cuando se está proponiendo un material nuevo es necesario determinar la relación de masa de adsorbente por volumen de solución en la cual se maximiza el porcentaje de remoción. Para el residuo de pimienta se encontró que la mejor relación es de 0.1 g/L. Este resultado está relacionado con la porosidad del material, con la disponibilidad de los sitios activos y con la afinidad fisicoquímica del adsorbente y el adsorbato.

3.3.1.1.2 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula está relacionado con el área superficial del adsorbente, generalmente a menor tamaño de partícula mayor área superficial disponible para el proceso de transferencia de masa. También es probable que se incremente la cantidad de material adsorbido al aumentar la cantidad de sitios activos. Sin embargo para el proceso continuo, un lecho empacado con partículas menores a 0.5 mm provoca que la columna se inunde, baja la eficiencia de adsorción y es prácticamente inoperable. Para el caso de residuo de pimienta el porcentaje de remoción de plomo promedio fue de 82% para las partículas de 2.36 mm (malla 8), 98% para las partículas de 0.83 mm (malla 20) y 99% para las partículas de 0.246 mm (malla 60). El valor más pequeño que no provocó inundación de la columna fue el de las partículas de 0.83 mm de diámetro. Todos los experimentos subsecuentes se realizaron con este tamaño de partícula.

3.3.1.1.3 pH

El valor del pH de la solución es un factor importante en el proceso de adsorción ya que determina la protonación o desprotonación de los grupos funcionales presentes en el adsorbente. Esto modifica su capacidad de adsorción. La influencia del pH también se refleja en el adsorbato, el diagrama de especiación del plomo en

solución acuosa muestra que a pH menores a 6 está presente el Pb^{2+} , entre 6 y 7 la especie presente es $PbOH^+$ y a pH mayor a 7 la especie más abundante es el $Pb(OH)_2$. Como se pretendía adsorber iones de plomo (II) se realizaron estudios a valores de pH de 2 a 6. El residuo de pimienta mostró el porcentaje de remoción más alto a pH 5 independientemente de la concentración inicial de la solución. Todos los experimentos subsecuentes se realizaron a pH 5.

3.3.1.2 Cinética del proceso de adsorción

Del comportamiento de la cinética del proceso de adsorción de plomo por el residuo de pimienta se puede apreciar que durante los primeros 20 minutos la adsorción es muy rápida, posteriormente la rapidez disminuye de manera considerable, este comportamiento es característico de los procesos donde intervienen la quimisorción y la adsorción física. La adsorción química sucede al principio del proceso, cuando el plomo es atraído con mayor energía por los primeros sitios activos desocupados, conforme se van ocupando los sitios la adsorción se hace más lenta, en esta etapa las fuerzas dominantes son las de menor energía de atracción, y predomina la adsorción física. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo – segundo orden. Con esta ecuación se determinó la capacidad máxima de adsorción y la comparación de los resultados experimentales y calculados tienen un error relativo menor a 0.2% para todo el intervalo de concentraciones.

La velocidad de adsorción está limitada por varios mecanismos de transferencia de masa involucrados en el proceso global de adsorción. Los más importantes son: La difusión del soluto a través de la capa límite en la superficie del sólido, que se evalúa mediante el coeficiente de transferencia de masa externa (k_c) y la difusión del soluto dentro de los poros del adsorbente, que se relaciona con el coeficiente de difusión efectiva (D).

Los resultados para k_c y D que se determinaron en el proceso de adsorción de plomo sobre residuo de pimienta se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.3.1.2.1 Coeficientes de transferencia de masa y de difusión en el proceso batch

Proceso	Coeficiente de transferencia de masa, k_c [m/s]	Coeficiente de difusión, D [m ² /s]
Batch	2.84×10^{-3}	8.14×10^{-9}

Un elevado valor de k_c indica que existe una baja resistencia a la transferencia de masa, esto debido a que se tiene una gran turbulencia en el sistema batch provocada por la agitación mecánica. Sin embargo, la difusión del plomo dentro de los poros encuentra una gran resistencia, esto se refleja en el bajo valor del coeficiente de difusión efectiva. Y es la etapa controlante en el proceso de adsorción en el sistema batch.

3.3.1.3 Equilibrio del proceso de adsorción

La cantidad de plomo adsorbido por el residuo de pimienta está determinada por el equilibrio. La cinética del proceso de adsorción establece que el equilibrio se alcanza rápidamente, durante los primeros 30 minutos para la concentración de 25 mg/L y mucho antes para las soluciones más diluidas.

A bajas concentraciones relativamente pocos iones de plomo son adsorbidos y solamente una fracción de la superficie es cubierta. Al incrementar la concentración aumenta la superficie cubierta hasta formar una monocapa, cuando todo los sitios son ocupados y se continua aumentando la concentración o el tiempo de contacto se produce la adsorción en multicapas. Los datos experimentales se ajustaron a dos tipos de ecuaciones. La isoterma de Langmuir inicialmente no reprodujo satisfactoriamente el equilibrio del proceso de adsorción, porque los datos de

equilibrio fueron tomados a un tiempo de 90 minutos, cuando probablemente ya se había completado una monocapa. La isoterma de Langmuir solo es válida para bajas coberturas de la superficie y ofrece un ajuste muy pobre cuando aumenta la cobertura de la superficie. El ajuste con la isoterma de Freundlich produjo un mejor ajuste, porque este modelo correlaciona exitosamente los datos experimentales para coberturas más altas.

Para dilucidar el tipo de adsorción se probó la isoterma de Dubinin–Radushkevich. Este modelo se utiliza para diferenciar la quimisorción de la adsorción física, mediante la determinación de la energía libre promedio (E) del proceso de adsorción, si el valor de E cae dentro de 8 – 16 kJ/mol, el proceso de adsorción está controlado principalmente por quimisorción. En este caso el valor promedio E fue de 13.1 kJ/mol.

Para corroborar que el plomo se estaba quimisorbiendo, se estudió el residuo de pimienta antes y después del contacto con el plomo. Resultados de XPS confirmaron la presencia de dos complejos, que se forman entre el plomo y los grupos Hidroxilo y Éter de la molécula de celulosa. La estructura de estos complejos fue la primera vez que se publicaron (Cruz-Olivares et al., 2010).

3.3.1.4 Termodinámica del proceso de adsorción

De las tres propiedades termodinámicas (ΔG^0 , ΔS^0 y ΔH^0) que se determinaron, la más importante es el calor de adsorción o calor isostérico, ya que indica la intensidad de las fuerzas que unen al plomo con el residuo de pimienta. Su magnitud puede usarse para distinguir entre adsorción física y quimisorción. Para la quimisorción los valores del calor de adsorción oscilan entre 60 y 170 kJ/mol. Para la adsorción física son menores. Los valores del calor de adsorción física que se han registrado están entre 18 y de 43 kJ/mol (Smith et al, 2005). El valor del calor

de adsorción en este caso fue de 46.32 kJ/mol, por lo que se confirma que en parte del proceso de adsorción se verifica la quimisorción (Cruz-Olivares et al., 2011)

3.3.2 Proceso Continuo

Desde el punto de vista práctico los procesos de biosorción a gran escala se llevan a cabo en modo continuo, generalmente en columnas de lecho fijo. Se prefieren estos sistemas por su fácil operación y su bajo mantenimiento. El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se describe en términos de la curva de ruptura. El proceso continuo se realizó manteniendo constantes los parámetros que maximizaron el porcentaje de remoción de plomo en el sistema batch (pH=5, T=35°C) y el tamaño de partícula, $\phi_p=0.83$ mm.

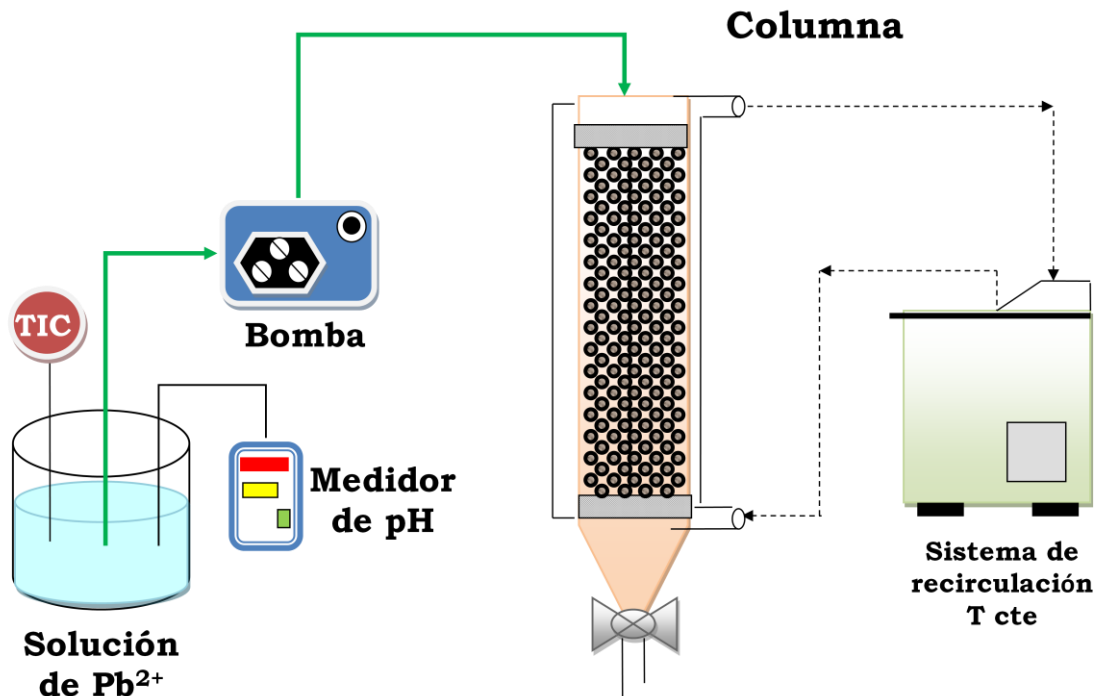


Figura 3.3.2.1 Representación esquemática del equipo utilizado en el proceso continuo

Los parámetros más importantes de la curva de ruptura como son: Tiempo de ruptura (t_r), capacidad de adsorción en el tiempo de ruptura (q_r), porcentaje de remoción en el tiempo de ruptura ($\%R_r$), tiempo de saturación (t_{sat}), capacidad de adsorción en el tiempo de saturación (q_{sat}), porcentaje de remoción en el tiempo de saturación ($\%R_{sat}$), zona efectiva de transferencia de masa (MTZ) y el volumen tratado en el tiempo de saturación (V_{sat}) se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.3.2.1 Parámetros de la curva de ruptura del proceso de adsorción

Q mL/min	L Cm	C_0 mg/L	t_r min	q_r mg/g	R_r %	t_{sat} min	q_{sat} mg/g	R_{sat} %	MTZ cm	V_{sat} mL
20	8	15	117	11.6	99.6	188	15.6	85.9	3.0	3760
20	8	25	62	8.8	99.1	112	15.2	82.7	3.6	2248
40	8	15	52	10.0	99.0	110	15.4	72.3	4.2	4401
40	8	25	26	7.5	98.8	70	15.1	67.3	5.0	2790
20	15	15	272	13.1	99.7	339	16.2	99.2	2.9	6770
20	15	25	122	9.9	99.1	200	15.9	98.4	5.8	4004
40	15	15	121	11.3	99.3	199	16.0	83.1	5.9	7958
40	15	25	41	8.3	98.6	121	15.8	80.6	10.0	4856

3.3.2.1 Influencia de la velocidad de flujo

Como se puede apreciar en la tabla 3.3.2.1 la velocidad de flujo tiene mayor influencia sobre el tiempo de servicio y sobre el tiempo de saturación que sobre la capacidad de adsorción. El tiempo de saturación de la columna se incrementó 40% cuando el flujo se redujo de 40 a 20 mL/min y la capacidad de adsorción solo se incrementó 14% en el punto de ruptura y 1% en el punto de saturación. Aún cuando a bajo flujo hay mayor tiempo de contacto no se incrementó el porcentaje de remoción de plomo. Esto se debe a que la transferencia de masa externa es muy rápida y los sitios activos en la superficie del residuo de pimienta son ocupados instantáneamente.

3.3.2.2 Influencia de la altura del lecho empacado

En la tabla 3.3.2.1 también se puede ver que la altura del lecho empacado influye sobre el volumen tratado más que sobre la capacidad de adsorción. Un incremento

de 8 a 15 cm en la altura del lecho empacado ocasionó un incremento de 78% en el volumen tratado, 12% en la capacidad de adsorción en el punto de ruptura y solo 4% en la capacidad de adsorción en el punto de saturación. Este comportamiento sugiere que el proceso de adsorción es dependiente de la altura del lecho empacado debido a que el tiempo de contacto y el área superficial disponible se incrementan, favoreciendo la altura efectiva de transferencia de masa.

3.3.2.3 Influencia de la concentración inicial

El proceso de adsorción es dependiente de la concentración. Un incremento en la concentración de 15 a 25 mg/L provocó que disminuyera 54% el tiempo de servicio de la columna, 25% la capacidad de adsorción y 39% el volumen tratado. El decremento de los valores de estos parámetros se refleja en el incremento de la altura efectiva de transferencia de masa. Para remover un flujo de concentración de 25 mg/L se requiere 52% más de altura efectiva en la columna respecto de la altura requerida para tratar el mismo flujo pero con una concentración de 15 mg/L. Esto puede explicarse con el hecho de que para una concentración mayor, más sitios activos están siendo ocupados, causando que la columna se sature más rápidamente.

3.3.2.4 Modelamiento del proceso continuo

El ajuste mediante regresión no lineal de los datos experimentales del proceso continuo con modelos simples y robustos como el de Thomas, Dosis-Respuesta, Adhams-Bohart, Bed Depth Service Time (BDST) y Yoon-Nelson, tuvo una correlación superior a 0.99 en todos los casos. Con estos modelos fue posible determinar los coeficientes cinéticos y la capacidad máxima de adsorción en el proceso continuo. Con otro modelo de transferencia de masa riguroso basado en el

balance diferencial de materia en la columna, se estimaron los coeficientes de transferencia de masa y de difusión. Estos resultados se muestran en la tabla 3.3.2.2

Tabla 3.3.2.2 Parámetros de los modelos del proceso continuo

Modelo	Parámetros	C ₀ (mg/L)	
		15	25
Thomas	k_{Th} (L/mg min)	5.9×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	q_0 (mg/g)	14.3	13.4
	r^2	0.997	0.997
	A	27.2	12.4
Dosis-Respuesta	q_0 (mg/g)	14.6	13
	r^2	0.999	0.999
Adams-Bohart	k_{AB} (L/mg min)	5.7×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	N_0 (mg/L)	2434.1	2252.1
	r^2	0.999	0.998
BDST	k_{AB} (L/mg min)	6.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
	N_0 (mg/L)	2435.4	2222.4
	r^2	0.999	0.999
Yoon-Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)	0.089	0.075
	τ_{cal} (min)	295.1	166.4
	τ_{exp} (min)	303.3	166.2
	r^2	0.997	0.997
Transferencia de Masa	D (m ² /s)	8.50×10^{-9}	8.53×10^{-9}
	k_c (m/s)	2.57×10^{-3}	2.64×10^{-3}
	u (m/s)	2.65×10^{-3}	2.65×10^{-3}
	a (m ² /m ³)	250	250
	r^2	0.989	0.987

La capacidad máxima de adsorción que se obtuvo mediante el modelamiento del proceso continuo fue de 14.6 mg/g, este valor difiere solo en 10% de la capacidad de adsorción experimental (16.2 mg/g). La capacidad de adsorción máxima calculada es por lo menos tres veces mayor que la capacidad de adsorción teórica

(4.3mg/g), lo que significa que el plomo adsorbido sobre el RP está formando multicapas.

Los coeficientes de transferencia de masa y de difusión sugieren que la transferencia de masa externa es más rápida que la difusión dentro de la partícula, es decir; un valor pequeño en el coeficiente de difusión ($8.53 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) se debe a la gran resistencia que existe para que el plomo se desplace dentro los intersticios de la estructura porosa del residuo de pimienta. Los valores de los parámetros cinéticos y de transferencia de masa que se obtiene a nivel laboratorio son imprescindibles en el diseño de unidades de transferencia de masa como las columnas de adsorción a mayor escala.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- ✓ El residuo de pimienta es un material de bajo costo que se propone como una alternativa para la tecnología de adsorción de **Plomo** en procesos de tratamiento de aguas residuales.
- ✓ En un proceso tipo batch es capaz de adsorber 22.1 mg de Pb/g de adsorbente, valor cinco veces mayor que su capacidad teórica (4.3 mg/g).
- ✓ Su capacidad de adsorción esta potenciada porque el Pb es adsorbido por **Fisisorción** y por **Quimisorción**.
- ✓ En proceso continuo remueve por lo menos el **99%** del Pb de soluciones acuosas de 5 a 25 mg/L y garantiza un efluente con menos de 1.0 mg Pb/L.
- ✓ Para un Q_v de 20 mL/min y una L de 15 cm, la columna remueve el 99.7% del Pb de una solución de C_0 de 15mg/L, con una $q_{max} = 16.2$ mg/g y un tiempo de servicio de 4.5h.
- ✓ La etapa controlante en el proceso de adsorción es la difusión del plomo dentro de los poros del RP, los valores de los coeficientes de transferencia de masa ($k_c = 2.57 \times 10^{-3}$ m/s) y de difusión ($D = 8.50 \times 10^{-9}$ m²/s), indican que existe una baja resistencia a la transferencia de masa externa y una alta resistencia a la difusión interna.
- ✓ Como el proceso de adsorción es endotérmico y en proporción considerable el plomo es adsorbido por quimisorción, la regeneración de la columna es una operación complicada y costosa.
- ✓ Para recuperar el plomo y aprovechar la energía calorífica, se propone la incineración como una opción para la disposición final del RP impregnado con plomo.

¡El estudio de un fenómeno fisicoquímico es interminable, por eso la investigación es apasionante!

BIBLIOGRAFÍA

Alpana Singha, Dhananjay Kumara and J.P. Gaur. 2008. Removal of Cu(II) and Pb(II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, desorption and repeated use of the biomass. *J Hazard. Mater.* 152, 1011-1019

Akar, T., Cabuk, A., Tunali, S. y Yamac, M. 2006. Biosorption potential of the macrofungus *Ganoderma carnosum* for removal of lead(II) ions from aqueous solutions. *J Environ. Sc. Health part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 41, 2587-2606.

Barrera, H., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B. y Barrera-Díaz, C. 2006. Removal of chromium and toxic ions in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*. *J Hazard. Mater.* B136, 846-853.

Barrera-Díaz C, C. Almaraz-Calderón, Ma. T. Olgún-Gutiérrez, M. Romero-Romo y M. Palomar-Pardavé. 2005. Cd(II) and Pb(II) Separation from Aqueous Solution Using Clinoptololite and *Opuntia* Ectodermis. *Environ. Technol.* 26, 821-829.

Barros Maria A.S.D., Silva, E.A., Arroyo, P.A., Tavares, C.R.G., Schneider, R.M., Suszek, M. y Sousa-Aguilar, E.F. 2004. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chem. Eng. Sc.* 59, 5959-5966

Calero de Hoces, M., Blázquez García, G., Ronda Gálvez, A., Martín – Lara, M. A.2010. Effect of the acid treatment of olive stone on the biosorption of lead in a packed – bed column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 12587–12595.

Chen, J.P., Yang, L. 2005. Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9931-9942.

Conrad K. y Hansen, H.S.B. 2007. Sorption of zinc and lead on coir. *Biores. Technol.* 98, 89-97.

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., López, G., Balderas-Hernández, P. 2010. Inside the removal of lead (II) from aqueous solutions by de-oiled allspice husk in batch and continuous processes. *J. Hazard. Mater.* 181, 1095–1101.

- Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C., Natividad, R., Chaparro-Mercado, M.C. 2011. Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto *Pimenta dioica*. *Chem. Eng. J.* 166, 814–821
- Deg, Sh., Ting, Y.P. 2005. Fungal Biomass with Grafted Poly (acrylic acid) for Enhancement of Cu(II) and Cd(II) Biosorption. *Langmuir* 21, 5940-5948.
- Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T. y Arslan, G. 2005. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *J Colloid Interf. Sc.* 282, 20-25.
- Duffus, J.H. 2002. Heavy Metals. *Pure App. Chem.* 74, 793-807.
- Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K., Gonzalez, J.H., Rodríguez, O. y Gamez, G.H. 1998. Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomasa of *Medicago sativa* (Alfalfa). *J Hazard. Mater.* 57, 29-39.
- Escobar, C., Soto-Salazar, C., Toral, M.I. 2006. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J Environ. Manag.* 81, 384-391.
- Fatin-Rouge, N., Dupont, A., Vidonne, A., Dejeu, J., Fievet, P. y Foissy, A. 2006. Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate. *Water Res.* 40, 1303-1309.
- Ghoreishi, S.M., Haghighi, R. 2003. Chemical Catalytic Reaction and Biological Oxidation for Treatment of Non-Biodegradable Textile Effluent. *Chem. Eng. J.* 102, 249-253.
- Ghodbanea Ilhem, Loubna Nouria, Oualid Hamdaoui and Mahdi Chihaa. 2008. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J Hazard. Mater.* 152, 48-158.
- Gupta, V.K. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud and aluminum industry waste. *Water Res.* 15, 1125-1134.
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Pirogyra* species: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 152, 407–414.

Hamed, A.M. 2002. Theoretical and experimental study on the transient adsorption characteristics of a vertical packed porous bed. *Renew Energy* 27, 525-541.

Han, R. Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., Shi, J. 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *J Hazard. Mater.* 137, 1569-1576.

Hasan, S.H., Ranjan, D., Talat, M. 2010. Agro-industrial waste 'wheat bran' for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 181, 1134-1142.

Ibrahim, H.S., Ammar, N.S., Abdel Ghafar, H.H. , Farahat, M. 2012. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using recycled waste glass: Equilibrium and kinetic studies. *Desal. Water Treat.* 48, 320-328.

INEGI, 2006. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (www.inegi.mx)

Inglezakis, V.J. y Grigoropoulou, H.P. 2003. Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite. *Microp. Mesop. Mater.* 61, 273-282.

Jang-Soon Kwona, Seong-Taek Yuna, Jong-Hwa Leea, Soon-Oh Kimc and Ho Young Joa. 2010. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. *J Hazard. Mater.* 174, 307-313.

Jiraroj, D., Unob, F. y Hagege, A. 2006. Degradation of Pb-EDTA complex by a H₂O₂/UV process. *Water Res.* 40, 107-112.

Khraisheh, M.A.M., Al-degs, Y.S. y McMinn, W.A.M. 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chem. Eng. J.* 99, 177-184.

Klimmek, S., Stan, H.J, Wilke, A., Bunke, G. y Buchholz, R. 2001. Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel and Zinc by Algae. *Environ. Sc. Techno.* 35, 4283-4288.

Li, T.-T., Liu, Y.-G., Peng, Q.-Q., Hu, X.-J., Liao, T., Wang, H., Lu, M. 2013. Removal of lead(II) from aqueous solution with ethylenediamine-modified yeast biomass coated with magnetic chitosan microparticles: Kinetic and equilibrium modeling. *Chem. Eng. J.* 214, 189-197.

Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. y Ureaña-Núñez, F. 2007. A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater. *J Hazard. Mater.* 144, 240-248.

Liu, Y., Xiao, D. y Li, H. 2007. Kinetics and thermodynamics of lead(II) adsorption on vermiculite. *Sep. Sc. Technol.* 42, 185-202.

Lu, Y., Wilkins, E. 1995. In *Bioremediation of Inorganics*; Hincee, R.E., Means, D.L., Burris, D.R., Eds. Battelle Press, Columbus, OH. 117-124.

Luo, X., Deng, Z., Lin, X., Zhang, C. 2011. Fixed bed column study for Cu²⁺ removal from solution using expanding rice husk. *J. Hazard. Mater.* 187, 182–189.

Metcalf-Eddy. 1977. *Tratamiento y depuración de aguas residuales*. Editorial Labor. España.

Meunier, N., Drogui, P., Montane, C., Hausler, R., Blais, J.F. y Mercier, G. 2006a. Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation. *J Environ. Eng.-ASCE* 132, 545-554.

Meunier, N., Drogui, P., Montane, C., Hausler, R., Mercier, G. y Blais, J.F. 2006b. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic and saline leachate. *J Hazard. Mater.* 137, 581-590.

Morales Futulan, C., Kan, C.C., Dalida, M. L., Pascua, C., Wan, W. W. 2011. Fixed – bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr. Polym.* 83, 697–704.

Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Mandal, S., Das, S.K. 2009. The sorption of lead(II) ions on rice ash. *J. Hazard. Mater.* 163, 1254–1264.

NOM-001-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

NOM-002-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales.

NMX-AA-057. Norma Mexicana. Determinación de plomo. Diario Oficial de la Federación, 29 de septiembre de 1981.

Ozcan, A.S., Ozacan, A., Tunalı, S., Akar, T., Kiran, I. y Gedikbey, T. 2007. Adsorption potential of lead (II) ions from aqueous solutions onto *Capsicum annuum* seeds. *Sep. Sc. Technol.* 42, 137-151.

Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F. y Cosar, T. 2004. Biosorption of Chromium (VI), Cadmium (II) and Copper (II) by *Pantoea* sp. TEM 18. *Chem. Eng. J.* 102, 249-253.

Petzold, L.R., 1982. A description of DASSL: A differential algebraic equation system solver. STR, SAND82-8637, Livermore, CA, USA.

Polprasert, C., Sharma, K. y Koottatep, T. 2005. An integrated electro-chemical and natural treatment system for industrial water pollution control. *Water Sc. Technol.* 52, 1-8.

Rao, K. S., Anad, S., Venkateswarlu, P. 2011. Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column. *J. Ind. Eng. Chem.* 17, 174-181.

Reddy, D.H.K., Sessaiah, K., Reddy, A.V.R., Madhava, M., Wang, M.C. 2010. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 174, 831-838.

Romero-González, J., Walton, J.C., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Ramírez, S.L., Cano, I. y Gardea-Torresdey, J.L. 2009. Modeling the adsorption of Cr (III) from aqueous solution onto *Agave Lechuguilla* biomass: study of the advective and dispersive transport. *J Hazard. Mater.* 161, 360-365.

Saeed, A., Iqbal, M. 2003. Biremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*). *Water Res.* 37, 3472-3480.

Saeed, A., Iqbal, M. y Akhtar, W. 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J Hazard. Mater.* B117, 65-73.

Salvado, A.P.A., Campanholi, L.B., Fonseca, J.M., Tarley, C.R.T., Caetano, J., Dragunski, D.C. 2012. Lead (II) adsorption by peach palm waste. *Desal. Water Treat.* 48, 335-343

Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakthi, M.Z., Chergui, A. y Kerchich, Y. 2004. Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solution by a Bacterial dead *Streptomyces rimosus* Biomass. *Biochem. Eng. J.* 19, 127-135.

Shahbazi, A., Younesi, H., Badiei, A. 2011. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chem. Eng. J.* 168, 505-518

Silva, E.A., Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., Cardozo, L.F., Guirardelo, R. 2002. Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum sp.* in fixed bed column. *Proc. Biochem.* 38, 791-799.

Stuart, F.X, Camp, D.T. 1967. Comparition of kinetic and diffusional models for packed bed adsorption. *I & C Fundamentals* 6, 156-158.

Tarun Kumar Naiyaa, Ashim Kumar Bhattacharyaa, Sailendranath Mandalb and Sudip Kumar Dasa. 2009. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *J Hazard. Mater.* 163, 1254-1264

Taty – Costodes, V.H., Fauduet, H., Porte, C. y Ho, Y.S. 2005. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *J Hazard. Mater.* B123, 135-144.

Tunali, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kiran, I. y Özcan, A. 2006. Equilibrium and Kinetics of Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solutions by *Cephalosporium Aphidicola*. *Sep. Purif. Techno.* 47, 105-112.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A. y Algur, O.F. 2003. *Desalination* 154, 233-237.

Veglio, F., Beolchini, F. 1997. Removal of Metals by Biosorption: A Review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.

Velazquez-Jimenez, L.H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J.R. 2013. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Ind. Crops Prod.* 43, 200-206.

Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.J. y Boaventura, R.A.R., 2006. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cd(II) Biosorption by Algae *Gelidium* and Agar Extraction Algal Waste. *Water Res.* 40, 291-302.

Volesky, B. 2000. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL.

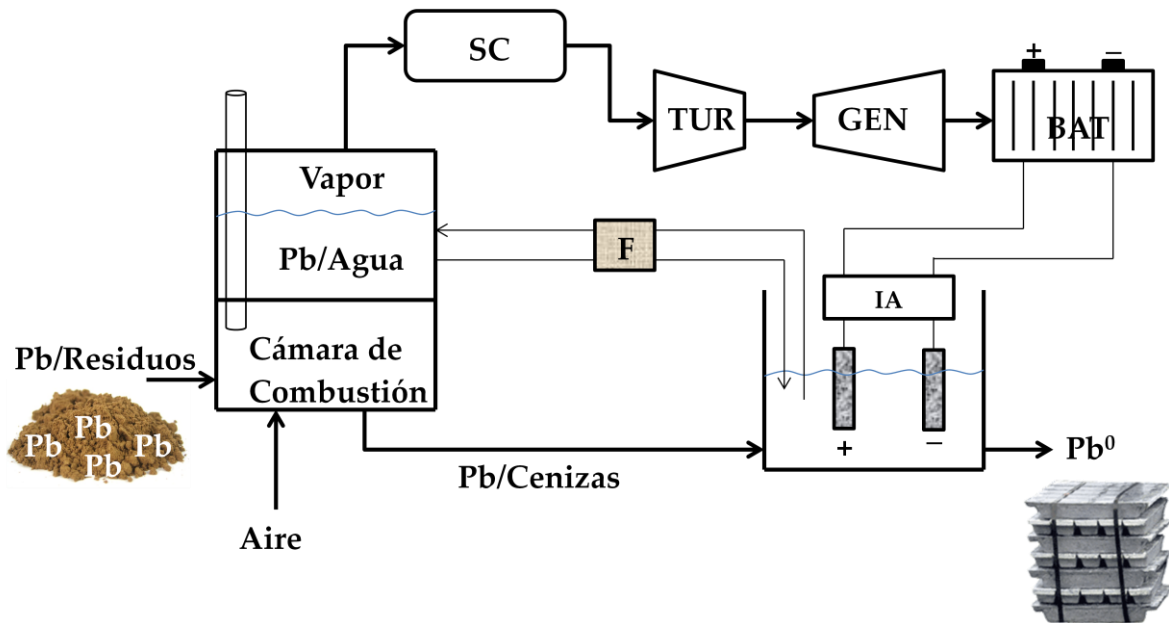
Volesky, B. 2004. Sorption and Biosorption. Mc Gill University. Canada.

Xu, Z., Bae, W., Mulchandani, A., Mehra, R.K. y Chen, W. 2002. Heavy Metal Removal by Novel CBD-EC 20. Sorbents Immobilized on Cellulose. *Biomacromolecules* 3, 462-465.

Yoon, Y.H. and Nelson, J.H. 1984. *American Industrial Hygiene Association Journal* 45, 509-513.

ANEXOS

A) Máquina sustentable para producir plomo metálico adsorbido en Residuo de Pimienta



B) Presentación de trabajos en congresos

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C.E., Chaparro-Mercado, M.C. **“Parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de adsorción de Pb (II) sobre material celulósico”** XXV CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA. 20 - 24 de septiembre de 2010. México, D. F.
ISBN: 978-607-7593-05-8

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C.E., Balderas-Hernández, P., Chaparro-Mercado, M.C. **“Proceso de biosorción de Pb (II) en una columna empacada con residuo de pimienta”** XXVI CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA. 19-23 de Septiembre de 2011. México, D.F.
ISBN: 978-607-7593-06-5

Cruz-Olivares, J., Pérez-Alonso, C., Barrera-Díaz, C.E., Balderas-Hernández, P., Ramírez-Serrano A. **“Modelamiento del proceso continuo de biosorción de plomo en una columna empacada con residuo de pimienta”** XXVII CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA. 10-14 de septiembre de 2012. Toluca, Estado de México. México.
ISBN: 978-607-7593-08-9