



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

REMOCIÓN DE PLOMO EN AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE
ACTIVIDADES MINERAS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN
DE CÁSCARA DE CACAO

Autora

Karla Estefanía Moya Castillo

Año
2018



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

REMOCIÓN DE PLOMO EN AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE
ACTIVIDADES MINERAS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE CÁSCARA DE
CACAO

“Trabajo de Titulación presentado en conformidad con los requisitos
establecidos para optar por el título de Ingeniera Ambiental en Prevención y
Remediación”

Profesor guía

MSc. Daniel Hernán Hidalgo Villalba

Autora

Karla Estefanía Moya Castillo

Año

2018

DECLARACION DEL PROFESOR GUIA

“Declaro haber dirigido el trabajo, Remoción de plomo en aguas residuales procedentes de actividades mineras mediante la utilización de cáscara de cacao, a través de reuniones periódicas con el estudiante Kara Estefanía Moya Castillo, en el semestre 2018-2. Orientando sus conocimientos y competencias para un eficiente desarrollo del tema escogido y dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación”.

Daniel Hernán Hidalgo Villalba
Magister en Ciencias Especialización Ingeniería ambiental
C. I.: 1801914449

DECLARACION DEL PROFESOR CORRECTOR

“Declaro haber revisado este trabajo, Remoción de plomo en aguas residuales procedentes de actividades mineras mediante la utilización de cáscara de cacao, de Karla Stefanía Moya Castillo, en el semestre 2018-2, dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación”.

Viviana Pavlova Sigcha Terán
Master Universitario en Gestion Integral del Agua
C. I.: 1722216163

DECLARACION DE AUTORIA DEL ESTUDIANTE

“Declaro que este trabajo es original, de mi autoría, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales que protegen los derechos de auto vigentes”

Karla Estefanía Moya Castillo
C.I.1715742456

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, a mi hermana y a mi novio por su amor incondicional y a mi profesor guía por su dedicación e interés en este trabajo.

DEDICATORIA

A mis padres y a mi hermana,
Únicamente por ellos he llegado
A culminar esta etapa de mi vida.

RESUMEN

La presencia de metales pesados en aguas residuales de minería causa daños ambientales importantes, es por esto que se busca alternativas de tratamiento de bajo costo; la utilización de material vegetal como adsorbente es una alternativa efectiva y de fácil obtención.

En el presente trabajo se utilizó cascara de cacao como adsorbente para la remoción de plomo de aguas residuales procedentes de actividades mineras. En el agua utilizada, la concentración de plomo fue de 17 ppm. Se utilizó cáscara de cacao seca y molida a un tamaño aproximado de 1.13 mm y con un porcentaje de fibra (lignina y homocelulosa) de 98,98%, haciéndolo efectivo para la remoción del plomo.

Se determinó que la isoterma para el proceso de adsorción de plomo con el residuo de cacao corresponde al siguiente modelo lineal: $q = 0.158 * C_{eq}$.

Posteriormente, se realizaron pruebas en una columna de lecho fijo con un volumen de 608.05 cm^2 de material adsorbente, en la cual se obtuvo un porcentaje de remoción del 98.47% de plomo con un tiempo de saturación del lecho de 45 minutos. Se comprobó la efectividad de la cáscara de cacao ya que se obtuvieron valores de remoción importantes para poder aplicarlo a la industria.

ABSTRACT

The presence of heavy metals in mining wastewater causes significant environmental damage, which is why low cost treatment alternatives are sought, the use of plant material as an adsorbent is an effective and easy to obtain alternative.

In the present work, cocoa husk was used as an adsorbent for the removal of lead from wastewater from mining activities, in the water used, the concentration of lead was 17, ppm. We used dry and ground cocoa peel to an approximate size of 1.13 mm, and with a percentage of fiber (lignin and homocellulose) of 98.98%, making it effective for the removal of lead.

It was determined that the isotherm for the process of adsorbing lead with the cocoa residue corresponds to the following linear model: $q = 0.158 * C_{eq}$

Subsequently, tests were performed on a fixed bed column with 608.05 cm^2 volume of adsorbent material, in which a removal percentage of 98.47% was obtained with a 45-minute bed saturation time. The effectiveness of the cocoa husk was verified since important removal values were obtained to be applied to the industry.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Alcance	2
1.3. Justificación	2
1.4. Objetivos	3
1.4.1. Objetivo General	3
1.4.2. Objetivos específicos	4
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Minería	4
2.2. Aguas residuales de minería	5
2.2.1. Relaves mineros	5
2.2.2. Plomo	7
2.2.3. Efectos de la exposición al plomo	8
2.3. Tratamiento de aguas de minería	9
2.3.1. Tratamiento de adsorción de metales pesados en aguas relave	9
2.4. El proceso de adsorción	12
2.4.1. Isotermas de adsorción	12
2.4.1.1. Isoterma Lineal	12
2.4.1.2. Isoterma de Langmuir	13
2.4.1.3. Isoterma de Freundlich	13
2.4.2. Zona de transferencia de masa	14
2.4.3. Capacidad de adsorción	15
2.5. El cacao	15
3. METODOLOGÍA	16
3.1. Obtención del residuo y agua residual	16
3.2. Análisis de agua residual y cáscara de cacao	17

3.2.1. Medición de plomo en el agua residual:.....	17
3.2.1.1. Construcción de curva de calibración	18
3.2.2. Caracterización de la cáscara de cacao	18
3.3. Determinación de las isothermas de adsorción	20
3.3.1. Preparación del material adsorbente y el agua sintética utilizados:.....	21
3.3.2. Pruebas para la construcción de las isothermas de adsorción	23
3.4. Pruebas en la columna de lecho fijo.....	23
3.5. Calculo porcentaje de remoción	24
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	25
4.1. Resultados de caracterización de cáscara de cacao	25
4.2. Resultados de curva de calibración.....	25
4.3. Resultados Test de jarras	26
4.3.1. Resultados Tipos de isothermas.....	28
4.4. Resultados columna de lecho fijo.....	35
4.4.1. Curvas de ruptura de las pruebas.....	35
4.4.2. Curva de ruptura promedio	36
4.4.3. Resultados de porcentaje de remoción.....	38
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	39
5.1. Conclusiones.....	39
5.2. Recomendaciones	40
REFERENCIAS	41
ANEXOS	44

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El plomo es un metal tóxico que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, distintas actividades como la explotación minera, metalurgia y fabricación de baterías plomo-ácido han hecho posible que este metal entre en contacto con el ser humano (Normativa, En, & América, 2013)). La actividad minera es uno de los problemas ambientales más graves alrededor del mundo ya que la gran mayoría de exportaciones no cuentan con los instrumentos necesarios para operar de una manera ambientalmente correcta (Baghdasaryan, 2016).

En Sudamérica, se han construido proyectos de minería a gran escala denominados “mega-minería”, esta actividad acarrea muchos problemas ambientales ya que en la mayoría de casos se lo realiza a cielo abierto, se utiliza químicos como el ácido sulfúrico y cianuro; cuyo resultado es la generación de aguas residuales ácidas con alto contenido de metales pesados, desechadas con tratamientos ineficientes por el alto costo o en el peor de los casos sin ningún pre tratamiento antes de su desfogue (Donadio.E, 2016) .

La minería en Ecuador ha sido una actividad importante; se extrae oro, plata cobre y plomo (Científico et al., 2016), los cuales generan gran rédito económico tanto para el Estado como para las empresas privadas. El inicio de control ambiental acerca de esta actividad se dio en el año de 1995 en donde se instauró el programa “PRODEMINCA”, el cual era el encargado de mejorar la gestión ambiental en actividades de minería; sin embargo, de este proyecto se produjeron varias concesiones sin control legal ni ambiental. En el año 2008 se dio la concesión del proyecto de minería a gran escala “El Mirador” ubicado en la cordillera del Cóndor es uno de los más grandes del país; en dicho proyecto como parte del proceso se realiza la recolección de colas en piscinas de relaves los cuales contienen altas concentraciones de plomo, si dichas

piscinas se desbordan por mal manejo y diseño podrían ocurrir accidentes como el del río Danubio en donde murieron miles de peces y fue considerado uno de los desastres ambientales más grandes de Europa (Azhar et al., 2015).

Por otra parte, en el caso de que no se almacenen estos residuos (colas) sino que se los deseche directamente como en el caso de Papua-Nueva Guinea e Indonesia, en donde esta práctica ha causado la destrucción total de hectáreas de hábitats, los cuales servían como fuente de alimento de la población cercana (Abbas, Ismail, Mostafa, & Sulaymon, 2014). Es por esto que se investiga procesos eficientes de bajo costo que sean aplicables para remover metales pesados. Se han investigado algunos métodos de tratamiento, la utilización de materia orgánica uno de los más eficientes y menos costosos, proceso denominado “biosorción” (Rodríguez, González, & Juárez, 2012).

1.2. Alcance

El presente trabajo de titulación se realizará en los laboratorios de la UDLA y el agua residual será tomada de la provincia de “El Oro”, cantón “Portovelo”. El proyecto pretende establecer las condiciones óptimas tanto del agua residual como del adsorbente. Para la remoción de plomo en aguas residuales producto de actividades de minería, en específico en aguas de relaves. La materia prima del biosorbente utilizado será el residuo de actividades agrícolas del sector (cáscara de cacao). Se determinarán las condiciones óptimas para una eficiente remoción de plomo.

1.3. Justificación

Las tecnologías actuales para la eliminación de metales son extremadamente caras o complicadas, especialmente en disoluciones con menos de 100 mg/l de metales; además, generan otros desechos tóxicos (lodos residuales) y en algunos casos es difícil alcanzar y mantener los estrictos requerimientos regulatorios. Por lo que, se debe encontrar nuevas tecnologías o materiales

para la remoción de metales, donde la biosorción es observada como una nueva alternativa de remoción de metales sobre los procesos tradicionales de eliminación en aguas de desecho. Al utilizar cáscara de cacao los cuales son compuestos vegetales, dado que son residuos de procesos agrícolas se contribuye significativamente a la reducción de los costos de materia prima.

Al aplicar esta tecnología se abaratan costos, ya que no se necesita adicionar nutrientes ni cuidados significativos en el momento de la experimentación. Es un proceso que tiene alta eficacia y no se producen lodos residuales además se puede recuperar el metal adsorbido. Al desarrollar tecnologías que aprovechen residuos procedentes de las actividades agrícolas cercanas al lugar de explotación se producen beneficios sociales importantes, ya que se incluye a la población en parte de los procesos, asimismo se emplea la materia que la población desecha en su actividad agrícola. La población de Zaruma y Portovelo se benefician en cuanto a salud y educación ya que se puede proponer medidas para disminuir la contaminación de las fuentes de agua de la cual se abastece la población y, en cuanto a la educación, se brinda a la población conocimiento acerca de alternativas aplicables para problemas que enfrentan.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General.

Establecer un tratamiento de Remoción de plomo para aguas residuales procedentes de actividades mineras mediante la utilización de cascara de cacao

1.4.2. Objetivos específicos.

- Realizar la caracterización del agua residual y de la cáscara de cacao.
- Establecer las condiciones de equilibrio de adsorción entre plomo y cáscara de cacao.
- Analizar las condiciones de adsorción de plomo reales en cascara de cacao para el agua residual de minería.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Minería

La minería en América es fundamental en el desarrollo económico, sin embargo, se debe concientizar sobre las repercusiones ambientales que produce esta actividad, el desafío hoy en día es el de crear un desarrollo sostenible y sustentable en esta actividad.

En América Latina la tercera parte de las empresas pertenecen al sector extractivo; mientras que, los países consumidores de los minerales son los países “desarrollados”; es por esto que los países extractivistas son los afectados por las consecuencias que acarrea una minería irresponsablemente manejada, ya que con dicha actividad aumentan su productividad para proveer del recurso económico necesario para suplir las necesidades que posee cada país, así como para pagar la deuda externa. Esto lleva a que su única preocupación sea la producción mas no las consecuencias que pueda tener. Desde 1992 se ha estado utilizando el término “deuda ecológica” que tienen ambas partes.

En las actividades de explotación se producen cuatro fases que son: separación, molienda, trituración, mezcla y homogenización, relavado y

concentración a que se somete el mineral extraído para su posterior transformación y utilización (Rodríguez, González, & Juárez, 2012).

Para la descarga de aguas residuales en el Ecuador se tiene como normativa al TULSMA Libro VI, el cual permite un máximo de 0.05 mg/l de plomo para aguas de consumo humano, aguas de uso pecuario, para uso agrícola, para descarga al alcantarillado y para descargas a cuerpo de agua marina, 0.02 mg/l para descargas a cuerpos de agua dulce y 0.01 mg/l para descargas a estuarios (TULSMA, 2015)

2.2. Aguas residuales de minería

La contaminación por metales pesados de los ríos en el Ecuador en su mayoría, se debe a los efluentes industriales entre los que se encuentran los efluentes de la minería los cuales son descargados sin un tratamiento previo.

2.2.1. Relaves mineros

El relave es una mezcla entre roca triturada y fluidos de procesamiento de molinos y es el de mayor conflicto por los riesgos tanto ambientales como físicos que produce, ya que en este aspecto ocurren algunos factores que se manejan de manera incorrecta; como es el diseño inadecuado de las piscinas en donde se almacena el producto, el desfogue intencionado por el alto coste de su tratamiento, manejos que producen efectos nocivos tanto al ambiente como al ser humano (Azhar et al., 2015). Algunos de los componentes de los relaves de minería son : Mercurio, Cadmio, Plomo, Níquel y Arsénico , los cuales se encuentran en concentraciones altas y tóxicas para el ser humano (Servicio Nacional de Geología y Minería, 2016).

Los relaves una vez depositados permanecen largo tiempo en las piscinas efectuándose algunos cambios, como por ejemplo: al estar expuestos al ambiente se oxidan y el destino final son los ríos que son el destino final de las aguas residuales de actividades mineras. Se ha observado que existe

inhibición de crecimiento de peces, bioacumulación y biomagnificación de metales pesados (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016). Un ejemplo de esta problemática son los resultados que reflejan los estudios que se realizaron de los cuerpos de agua en Boyaca-Colombia zona en la cual existe gran actividad minera, se realizaron análisis físicos químicos para la determinación de mercurio y plomo. En dicho estudio se encontraron altos niveles de concentración de plomo superando el 200% de su concentración permitida, lo cual se refleja en la afectación de la salud de las personas y animales que consumen de estos cuerpos de agua (Rodríguez et al., 2012).

Por lo tanto, es importante comprender la naturaleza de este material, las mejores prácticas de seguridad para las estructuras que lo contienen y, en el peor de los casos, qué efectos adversos pueden tener potenciales accidentes en el entorno y cómo se pueden mitigar (Fosso-kankeu, Waanders, & Steyn, 2015).

La liberación de metales de los sitios de minería se produce principalmente a través del drenaje ácido de la mina y la erosión de los vertederos de residuos y depósitos de relaves.

En enero y marzo de 2000, se produjeron dos fallas en la estructura que almacenan los relaves mineros los cuales dieron como resultado la liberación de 200,000 m³ de agua contaminada y 40,000 toneladas de relaves en los afluentes del río Tisa, un importante afluente del Danubio. Luego de estos accidentes, se inició un programa de investigación en el noroeste de Rumanía para establecer los niveles de metales en los ríos afectados por las fallas de las presas de relaves y compararlos con los valores de los metales en los sistemas fluviales contaminados por actividades mineras e industriales históricas. En julio de 2000, 65 muestras de agua superficial, 65 sedimentos fluviales y 45 muestras de sedimentos de la llanura de inundación fueron recolectadas de las corrientes troncales y afluentes principales de los ríos Lapuş / Someş (afectados por el derrame de enero de 2000) y los ríos Vişeu / Tisa (afectados

por marzo de 2000). Los análisis de muestra para Pb, Zn Cu y Cd muestran que la contaminación de metales en aguas superficiales y sedimentos fluviales disminuye rápidamente aguas abajo de las minas y relaves de las minas actualmente activas. Las concentraciones de metales pesados en el agua y los sedimentos que salen de Rumania y entran en Hungría y Ucrania generalmente caen por debajo de los valores imperativos de la CE y de la intervención holandesa, respectivamente (Macklin et al., 2003).

2.2.2. Plomo

El plomo es un metal pesado, su símbolo es Pb, se encuentra en el grupo IVA en la tabla periódica, su punto de ebullición es 1740°C y su punto de fusión es 328°C. El plomo ha sido utilizado por egipcios y romanos los cuales lo utilizaban para diversos usos principalmente para recubrir materiales expuestos. Está presente de manera natural en la corteza terrestre pero también se lo puede obtener mediante fuentes antropogénicas, por ejemplo en la industria, como desecho de sus operaciones los cuales tienen concentraciones de plomo que pueden ser recuperables. Los compuestos más utilizados en la industria derivados del plomo son tetrametilo y tetraetilo, los cuales se han utilizado como antidetonantes en la gasolina.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas el plomo ha sido utilizado ampliamente en la industria como para la fabricación de pigmentos, en la industria de pintura en general, para soldaduras de envases metálicos comestibles, refinerías de petróleo, como material de recubrimiento (Toxicol, n.d.) .

En los años 90 la producción mundial de plomo alcanzo 5.5 millones de toneladas al año, provenientes de fuentes primarias como materia prima mineral del plomo y de fuente secundaria como residuos con altas concentraciones de plomo como en la fundición de baterías.

El plomo al ser bioacumulable, llega a estar presente en los invertebrados y vertebrados los cuales conviven en los lugares contaminados con plomo, que al ser consumidos por el hombre suponen un grave peligro a la salud humana.

2.2.3. Efectos de la exposición al plomo

El plomo no forma parte del cuerpo humano es por esto que no debería estar presente en él, sin embargo, al ser ampliamente utilizado en distintas actividades en las cuales tiene contacto el ser humano, hoy en día es imposible que exista alguna persona sin presencia de plomo en la sangre.

La exposición de plomo puede darse por varias vías como pulmonar o digestiva, en ambos puede causar daños en la función cerebral. Los efectos biotóxicos de los metales pesados se refieren a los daños efectos de metales pesados en el cuerpo cuando se consume por encima de los límites recomendados biológicamente. Los metales producen algunos trastornos y enfermedades en el ser humano por ejemplo trastornos gastrointestinales (GI), diarrea, estomatitis, temblor, hemoglobinuria causando una rojez color de las heces, ataxia, parálisis, vómitos y convulsiones, depresión neumonía cuando los vapores volátiles y los humos se inhalan(Macklin et al., 2003).

La naturaleza de los efectos podrían ser tóxicos (agudos, crónicos o subcrónicos), neurotóxico, carcinogénico, mutagénico o teratogénico. El cadmio es tóxico a niveles extremadamente bajos. En humanos, la exposición a largo plazo resulta en disfunción renal, caracterizada por proteinuria tubular. La alta exposición puede conducir a enfermedad pulmonar obstructiva, neumonitis por cadmio, resultante de polvos y humos inhalados. Se caracteriza por el dolor, tos con esputo espumoso y sangriento, y muerte del revestimiento de los tejidos del pulmón debido a la acumulación excesiva de fluidos acuosos. En la etapa temprana de vida se puede dar mayor adsorción de plomo y son más susceptibles a los efectos tóxicos que produce así como también en personas en estado de gestación en donde el plomo absorbido por la madre se transfiere

y acumula en el feto y produce una disminución significativa en el desarrollo mental del niño (Length, 2007).

Los procesos mediante el cual el plomo es capaz de causar daños son: afinidad al donador de electrones de ligandos biológicos, químicamente el plomo es similar al calcio es por esto que se involucra en los procesos metabólicos. Se han realizado experimentos en ratas y ratones y la exposición al plomo ha generado cáncer; sin embargo no se ha demostrado este efecto en seres humanos (Celis et al., 2016). Para la flotación del oro en la industria minera se utiliza principalmente metales base asociados y el principal es el plomo.

2.3. Tratamiento de aguas de minería.

2.3.1. Tratamiento de adsorción de metales pesados en aguas relave

Como se indicó anteriormente, los relaves mineros son uno de los principales problemas ambientales en los paisajes posteriores a la minería y su remoción es a menudo complicada debido a su alto contenido de metales pesados.

“El procesos de adsorción es la captación de las sustancias solubles a la interfase de una solución”(Metcalf & Y Eddy, 1995). Generalmente el proceso de adsorción que se aplica en aguas residuales es mediante la utilización de carbón activado, en la cual se introduce agua por la parte superior y su salida es por la parte inferior generalmente en una columna con carbón activado, es indispensable poseer un mecanismo efectivo de limpieza ya que el mal manejo de este factor puede hacer que el sistema no funcione. A lo largo del tiempo se han utilizado diversos mecanismos de adsorción con distintos materiales uno de ellos ha sido la utilización de residuos vegetales para la adsorción de metales.

Existen tres etapas en la cual se desarrolla la adsorción, las cuales son: macrotransporte, microtransporte y sorción. El macrotransporte es la difusión

de la materia orgánica a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido. El microtransporte se refiere a la difusión de la materia orgánica en los poros del material adsorbente. Por último, la sorción se refiere a la dificultad de diferenciar entre adsorción física y química, y se emplea para describir cuando la materia orgánica se adhiere al material adsorbente. El equilibrio se produce cuando tanto la sorción como la desorción se encuentran iguales. La capacidad teórica de adsorción de cualquier material adsorbente se calcula a través de la isoterma de adsorción.

El principio en el cual se produce la adsorción del metal a través de los residuos vegetales es el de biosorción, el cual capta los metales a través de mecanismos fisicoquímicos como la absorción o intercambio iónico que se produce en un medio sólido (residuo vegetal) y un medio líquido (agua con metales pesados) (Lim & Aris, 2014). Existe afinidad de la materia vegetal por el metal, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Este equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, a una temperatura constante. Este proceso no ha sido muy utilizado anteriormente pero la necesidad de tratamiento de aguas residuales ha hecho que se estudie a profundidad este procesos aplicándolo a los componentes variables de las aguas residuales.

El efecto del pH en los mecanismos del proceso de biosorción es un parámetro importante para la adsorción / biosorción de iones metálicos a partir de solución acuosa porque afecta la solubilidad de los iones metálicos. La concentración de los contraiones en los grupos funcionales de la adsorción / biosorción (es decir, la carga superficial de la adsorción / biosorción) y el grado de ionización del adsorbato durante la reacción. Puesto que, influye no sólo la química de la solución del adsorbato sino también en la actividad de los grupos funcionales

en el adsorbente / biosorbente, la variación del pH afecta la eficacia como el ion de hidrógeno (Medellin-Castillo, 2017).

Existen varios mecanismos en los cuales se produce la adsorción de metales pesados, uno de ellos es la utilización de plantas de *Cistus salviifolius* que crecían en los sitios contaminados, es por esto que se estudió su comportamiento y resistencia a elementos tóxicos. Estas plantas la absorbían y almacenaban los elementos tóxicos; sin embargo una de las limitaciones de este procedimiento es el tiempo en el que se realiza esta absorción y la adición de nutrientes para que la planta pueda desarrollarse. Es importante recalcar que no se puede recuperar el metal absorbido y la cantidad de material toxico que se genera (Medellin-Castillo et al., 2017).

Uno de los mecanismos estudiados es la utilización de algas debido a su abundancia en el mar, el cual ha comprobado su efectividad en varios estudios sin embargo se debe tener cuidados minuciosos para evitar la muerte de dichas algas y alcanzan rápidamente su límite de absorción (Morosanu, Teodosiu, Paduraru, Ibanescu, & Tofan, 2016) .Otro de los mecanismos que se han estudiado ha sido la utilización de materia vegetal, La biosorción es un proceso físico-químico que incluye mecanismos tales como absorción, adsorción, intercambio iónico y precipitación. Esta propiedad de biosorción se puede dar en materia viva o muerta (Accra, 2000). Se han buscado materiales biológicos vivos y muertos (metabólicamente inactivos) para eliminar los iones metálicos, fue encontrado que varios grupos funcionales presentes en su pared celular ofrecen ciertas fuerzas de atracción para los iones metálicos y proporcionan una alta eficiencia para su eliminación (Simate & Ndlovu, 2015); tales como bagazo de caña de azúcar, cascara de cacao, cascara de naranja, tuna y algas rojas; siendo estos estudios aplicables al lugar de contaminación ya que se puede utilizar los residuos orgánicos procedentes de las actividades que se realizan en la zona a tratar además de reducir costos, alta eficiencia, minimización de lodos químicos y biológicos (Fosso-kankeu et al., 2015).

2.4. El proceso de adsorción

2.4.1. Isotermas de adsorción

Existen ciertas variables que determinan el porcentaje de adsorción del metal por ejemplo la temperatura. La eficiencia de la biosorción no se ve afectada en el rango de 20 a 35 °C; mientras que, temperaturas bajo 50 °C puede aumentar la biosorción en algunos casos, pero estas altas temperaturas pueden causar daño permanente a células microbianas vivas y, a continuación, la disminución de captación de metal. Las reacciones de adsorción son generalmente exotérmicas y la adsorción aumenta con la disminución de la temperatura(Chao, Chang, & Nieva, 2014). La naturaleza de la biomasa puede considerarse uno de los factores importantes, incluida la naturaleza de su aplicaciones tales como: células suspendidas libremente, preparaciones inmovilizadas, biopelículas vivas, etc. (Ebrahim, 2013). Tratamientos físicos tales como hervir, secar, autoclavar y disrupción mecánica afectan todas las propiedades de unión mientras que tratamientos químicos tales como alcalinización a menudo mejora la capacidad de biosorción. La relación área de superficie a volumen puede ser importante para células individuales o partículas, así como la superficie disponible de biofilms inmovilizados. Además, la concentración de biomasa también puede afectar el rendimiento de la biosorción con una reducción en la sorción por unidad de peso ocurriendo con el aumento de la concentración de biomasa(Mex, 2012)

2.4.1.1. Isoterma Lineal

La isoterma lineal es descrita por la ecuación (Metcalf & Y Eddy, 1995)

$$q = Ky \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Dónde:

Q = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente

y = Concentración de soluto en solución

Ce = constante de equilibrio

2.4.1.2. Isoterma de Langmuir

Para estudiar el equilibrio de biosorción se han propuesto algunos modelos como el de Langmuir (Metcalf & Y Eddy, 1995).

(Ecuación 2)

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e}$$

Dónde:

x/m= cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente

a/b = constantes empíricas

Ce = concentración de equilibrio del adsorbente después de la adsorción

Este modelo fue en su origen desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido por lo general utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida (Toxicol, n.d.). En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y se cree que este proceso ocurre en lugares específicos de adsorbente además que una vez que el ion ocupa un lugar esta adsorción ya no puede ocurrir en el mismo sitio (Higuera, Esmeraldas et al., 2013)

2.4.1.3. Isoterma de Freundlich

Otra de las isotermas utilizadas es la isoterma de Freundlich, la cual es derivada de consideraciones empíricas (Metcalf & Y Eddy, 1995).

$$\frac{x}{m} = K_e C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Dónde:

x = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente

C_e = concentración de equilibrio del adsorbente después de la adsorción

K_f, n = constantes empíricas

Las constantes se determinan entre la relación (x/m):

Reescrita:

(Ecuación 4)

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

2.4.2. Zona de transferencia de masa

Una vez que el agua residual haya circulado a través del material adsorbente, la concentración del contaminante a tratar habrá disminuido de manera significativa, una vez que los poros del material adsorbente se hayan saturado ya no continuara el proceso de adsorción. La capa saturada ira subiendo hasta que se produzca el agotamiento por completo del lecho, para que ocurra esto debe transcurrir un tiempo significativo.

El grosor de la zona de transferencia de masa va a variar de acuerdo al caudal con el que el agua residual circule a través de la columna, ya que dentro de esta columna van a ocurrir los procesos de dispersión, difusión y formación en el medio del material adsorbente. Para aprovechar la capacidad de adsorción se debe determinar la curva de ruptura y determinar la zona de transferencia de masa.

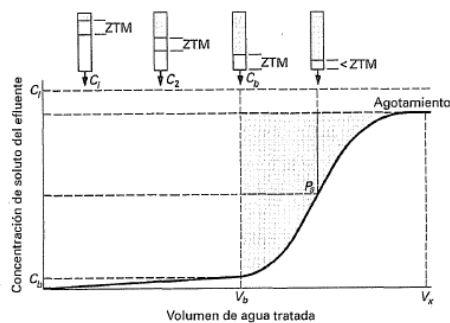


Figura 1. Zona de transferencia de masa.

Tomado de: (Metcalf & Y Eddy, 1995)

2.4.3. Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción que posee cualquier material adsorbente se puede estimar una vez obtenido los datos de la isoterma de adsorción, una vez obtenida la gráfica correspondiente se determina la intersección trazada con una línea vertical por los puntos de concentración inicial. El cual representa la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de peso de material adsorbente una vez que se haya alcanzado el equilibrio, el cual es el resultado de la columna de lecho fijo es por esto que representa la adsorción última para el material adsorbente.

2.5. El cacao

En Ecuador existe una gran producción de cacao, se estima 327000 Ha sembradas, la producción de cacao es la base económica de familias agricultoras dedicadas a esta actividad. A lo largo de la historia el cultivo de cacao ha tenido un protagonismo importante en la economía es por esto que se ha denominado la "pepa de oro".

La producción de cacao genera una gran cantidad de desechos principalmente la cáscara, el 90% del total de la producción son desechos, teniendo que el 10% pertenece al grano de cacao que se comercializa, es por esto se ha visto

una gran oportunidad de aprovechar de distintas maneras, una de ellas ha sido la extracción de pectinas, elaboración de productos dietéticos a base de la gran cantidad de fibra que posee como: espesantes, texturizantes, emulsificantes, estabilizantes. Además en estos últimos años se ha visto un interés en la utilización para el tratamiento de aguas residuales (Romero,Erika; Fernandez, Mario; Macias, Jessica y Zuñiga, 2016).

La cáscara de cacao posee una gran cantidad de fibra (celulosa, hemicelulosa y pectinas) y lignina. La fibra ha sido el factor más importante en el proceso de adsorción de metales pesados, siendo los mecanismos para la captación de los iones metálicos, muy variados y dependientes, en cada caso, del metal de interés, siendo necesario la experimentación con los bioadsorbentes que contengan fibra, ya que estos materiales representan un bajo costo de implementación y mantenimiento en relación a los tratamientos tradicionales de recuperación de metales pesados en efluentes acuosos.

3. METODOLOGÍA

El estudio se realizó con aguas residuales provenientes de una minera dedicada a la extracción de oro en la ciudad de Zaruma,

3.1. Obtención del residuo y agua residual

- El residuo de cacao se obtuvo de fincas cacaoteras cercanas al sector minero, las cuales desechan la cascara de cacao luego de haber obtenido los granos de cacao. La especie de la cual se obtuvo dicho residuo es denominado cacao rojo de familia Esterculáceas, cuyo nombre científico es *Theobroma cacao L.* (Ecuaquimica, 2011). Se obtuvo el residuo mediante un muestreo representativo, utilizando un método de cuarteo por tres veces hasta obtener la muestra de aproximadamente

1 Kg, cantidad suficiente con la cual se realizó tanto la caracterización previa como las posteriores pruebas de adsorción.

- El agua residual se obtuvo de la industria minera, en el proceso de relave, el cual presentó mayor concentración de plomo, se realizó el muestreo mediante la norma NTE INEN 2169 “Guía para el muestreo de aguas residuales”(Normativa et al., 2013). Inicialmente se tomó una muestra compuesta, en la cual se mezclaron 3 muestras tomadas a las 8 am, 1pm y 5pm, recolectadas en botellas ámbar en el punto más cercano a la entrada de agua residual a la piscina producto del proceso de relave, con la finalidad de realizar una caracterización inicial del agua

3.2. Análisis de agua residual y cáscara de cacao

3.2.1. Medición de plomo en el agua residual:

- Para la caracterización de agua residual inicial, se determinó la cantidad de plomo por el método de adsorción atómica en un laboratorio especializado; sin embargo, no se llegó a realizar una determinación efectiva debido al tiempo entre la toma de muestra y la medición que fue de alrededor de 7 días, ya que todos los laboratorios que realizan dicha medición se demoran 7 días para procesar la muestra.

Para la medición posterior de los tratamientos se desarrolló un método simple de colorimetría, en base a un método utilizado para determinar plomo en esmaltes cerámicos (Oíaz, García, Ocampo, & Valdez, 1980)

Este método se escogió ya que no requiere equipos sofisticados para su medición; además de que, otros métodos a través de kits resultan con un costo elevado y el tiempo de importación de dichos kits es de alrededor de 3 meses. El método consistió en hacer reaccionar ácido acético con el plomo del agua residual, para producir acetato de plomo, que es una solución incolora, para posteriormente formar sulfuro de plomo, mediante la adición de sulfuro de sodio, formándose una solución de coloración negra, cuya absorbancia se mide a 450 nm de longitud de onda. El método requirió de la construcción de una curva de calibración de absorbancia vs. concentración de plomo, y la marcha realizada fue la siguiente:

- Tomar 10 ml de la muestra;
- añadir 100 ul de ácido acético al 10% y 50ul de sulfuro de sodio al 10%;
- dejar reposar por 1 hora; y,
- medir absorbancia a 450 nanómetros en el espectrofotómetro.

3.2.1.1. Construcción de curva de calibración

Se preparó una solución patrón de 1000 ppm, luego se realizaron diluciones para obtener soluciones de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 ppm, a las cuales se les trató con la marcha anterior, y se midió su absorbancia. Con los valores de absorbancia y las concentraciones conocidas de las soluciones medidas, se determinó la curva de calibración, la cual se ajustó a la correspondiente función en Excel.

3.2.2. Caracterización de la cáscara de cacao

- Para la caracterización de la cáscara de cacao, se partió del residuo fresco, al cual se lo cortó en pedazos de aproximadamente 2 cm, y se

procedió a un cuarteo hasta obtener la muestra deseada de aproximadamente 10 gramos. La caracterización de la cáscara de cacao se realizó en base al siguiente diagrama de flujo, indicado en la figura 5.

Para determinar las características de la cáscara de cacao se realizó por los métodos analíticos detallados a continuación:

Tabla 1.

Método analítico para medición de parámetros de cáscara de cacao

Parámetro	Método Analítico
Lignina	ANSI/ASTM
Celulosa	ANSI/ASTM
Hemicelulosa	BROWNING- ANSI/ASTM
Holocelulosa	BROWNING- ANSI/ASTM

Para esto se tomó la marcha descrita en el diagrama a continuación:

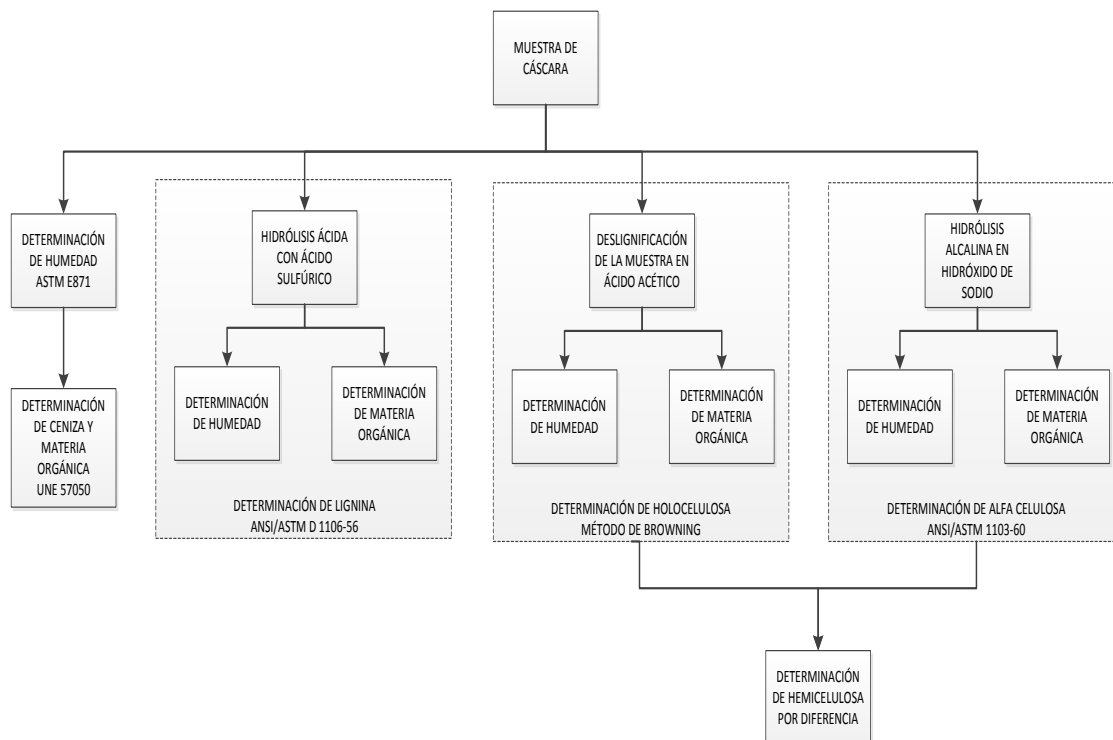


Figura2. Marcha para la determinación de humedad, materia orgánica, lignina, holocelulosa y alfa celulosa.

Además se determinó la densidad aparente con la siguiente formula:

$$\begin{aligned}
 \text{Densidad aparente} &= \text{Volumen}/\text{Peso} && \text{(Ecuación 5)} \\
 &= \frac{3.5604\text{gr}}{10\text{ml}} \\
 &= 0.354 \text{ gr/ml}
 \end{aligned}$$

3.3. Determinación de las isotermas de adsorción

- Para la construcción de isotermas de adsorción se prepararon soluciones de 5 concentraciones con 5 distintos pesos de cáscara de cacao, corregida con el porcentaje de fibra obtenida de la caracterización.

- Las cantidades utilizadas se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 2.

Fibra de cascara de cacao y concentración de $Pb(NO_3)_2$ para la construcción de isotermas de adsorción

Cantidad de fibra (gr)	Cantidad de plomo (ppm)				
	10gr-10ppm	10gr-20ppm	10gr-30ppm	10gr-40ppm	10gr-50ppm
10	10gr-10ppm	10gr-20ppm	10gr-30ppm	10gr-40ppm	10gr-50ppm
20	20gr-10ppm	20gr-20ppm	20gr-30ppm	30gr-40ppm	40gr-50ppm
30	30gr-10ppm	30gr-20ppm	30gr-30ppm	30gr-40ppm	30gr-50ppm
40	40gr-10ppm	40gr-20ppm	40gr-30ppm	40gr-40ppm	40gr-50ppm
50	50gr-10ppm	50gr-20ppm	50gr-30ppm	50gr-40ppm	50gr-50ppm

3.3.1. Preparación del material adsorbente y el agua sintética utilizados:

- El residuo se preparó de la siguiente manera:
 - El residuo se secó por 24 h a 105°C
 - Se realizó una molienda en molino de discos manual.
 - Se realizó un tamizado.
 - En cada fracción obtenida del tamiz, se realizó una determinación de porosidad mediante la medición de densidad aparente y densidad real.
 - Se escogió la fracción que tuvo una porosidad similar a la del carbón activado granular.
 - Se lavó el residuo con agua destilada 3 veces con la finalidad de eliminar taninos presente, que puedan alterar el color del

agua tratada y se secó nuevamente este residuo para utilizarlo en las pruebas.

- Para la preparación del agua sintética se realizará los siguientes pasos:

-Se utilizó acetato de plomo $Pb(CH_3COO)_2$ el cual tiene un 54.34% de plomo, para la preparación de una solución de 1000 ppm de plomo. Esta será la concentración de la cual se tomará posteriormente para preparar distintas concentraciones de acetato de plomo.

Fórmula:



Tabla 3.

Composición de acetato de plomo

Elemento	Peso	Porcentaje
Pb	207	56.34%
C	12.01	7%
H	1	2%
O	16	18%
H2O	54	16.69

-De esta manera se calculó cuanto se necesita de acetato de plomo para tener 1 gr de plomo:

Gramos de plomo = $100/(1*54.34) = 1.84$ gr.

-Teniendo que utilizar 1.84 gramos en un balón de aforo de 1 litro para obtener la preparación madre de 1000 ppm.

-Para las concentraciones posteriores para el test de jarras se realizó de la siguiente manera:

Tabla 4.

Preparación de agua sintética para test de jarras

Cantidad de preparación(ml)	Cantidad de muestra madre (1000 ppm) en ml	Concentración final(ppm)

500	5	10
500	10	20
500	15	30
500	20	40
500	25	50

3.3.2. Pruebas para la construcción de las isotermas de adsorción

El procedimiento realizado fue el siguiente:

- Se trabajó en el equipo de jarras con 0,5 litros de cada una de las soluciones preparadas.
- En cada jarra se colocó la cantidad correspondiente de cáscara de cacao.
- Se agito por 4 horas hora 100 rpm y se dejó reposar hasta el siguiente día, para que llegue al equilibrio.
- Se tomó una muestra de 50 ml, la cual fue filtrada.
- En 10 ml de la muestra filtrada se realizó la determinación de plomo residual, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

3.4. Pruebas en la columna de lecho fijo

Una vez determinada la isoterma que se ajusta al proceso de adsorción llevado a cabo, se realizaron pruebas en una columna de lecho fijo, la misma que fue construida utilizando los siguientes materiales:

- Tubo de PVC de 2pulgadas de diámetro interno y de 1.06 de altura
- 2 bushing de polietireno
- 2 reducciones de 2 pulgadas a media pulgada
- 2 codos de media pulgada
- llave de agua
- manquera de jardín

- Se trabajó con agua obtenida de la minera, a la cual se le determinó su concentración de plomo inicial siguiendo el método descrito anteriormente.
- La columna se llenó con 30 cm de cáscara de cacao.
- Se fijó un caudal en aproximadamente 2 lt/seg, caudal que se fijó en base a la capacidad de la bomba utilizada, la cual tiene 1 hp de fuerza.
- Se tomaron muestras del agua de salida cada cinco minutos por 2 horas
- Las muestras se caracterizaron en su contenido de plomo de acuerdo con la marcha indicada anteriormente.
- Se construyó el gráfico C/Co vs. tiempo, que corresponde a la curva de ruptura.

A partir de la curva de ruptura se determinó el tiempo de saturación del adsorbente, tomándose como concentración de referencia la concentración de plomo establecida en la norma respectiva TULSMA Libro VI.

3.5. Cálculo porcentaje de remoción

Una vez determinado el tiempo de saturación, se determinó el porcentaje de remoción total, mediante la siguiente fórmula.

Formula: (Ecuación 7)

$$Ef = Co - Cf/Co$$

Dónde:

Co: Concentración inicial plomo (ppm)

Cf: Concentración final (ppm)

En esta fórmula, la concentración final corresponde a la concentración promedio desde el tiempo 0 hasta el tiempo de saturación del adsorbente (o tiempo de ruptura)

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Resultados de caracterización de cáscara de cacao

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 5.

Composición de cáscara de cacao

Cáscara de cacao	
Parámetro	Porcentaje
HUMEDAD	81%
MATERIA ORGÁNICA	86.78%
Homocelulosa	94.94%
Densidad aparente	0.354gr/ml

Teniendo como resultado un porcentaje de fibra de 94.04% en la cáscara de cacao seca.

4.2. Resultados de curva de calibración

Los resultados de absorbancia vs. Concentración en ppm de plomo (mg/l) fueron los siguientes:

Tabla 6.

Absorbancia de concentraciones de plomo

Absorbancia	C ppm
0.235	1
0.476	2
0.5	4
0.711	6
0.945	8
1.128	10
1.273	20
1.655	30
1.824	40
2.04	50

Con estos resultados se obtuvo el siguiente gráfico, con la respectiva regresión.

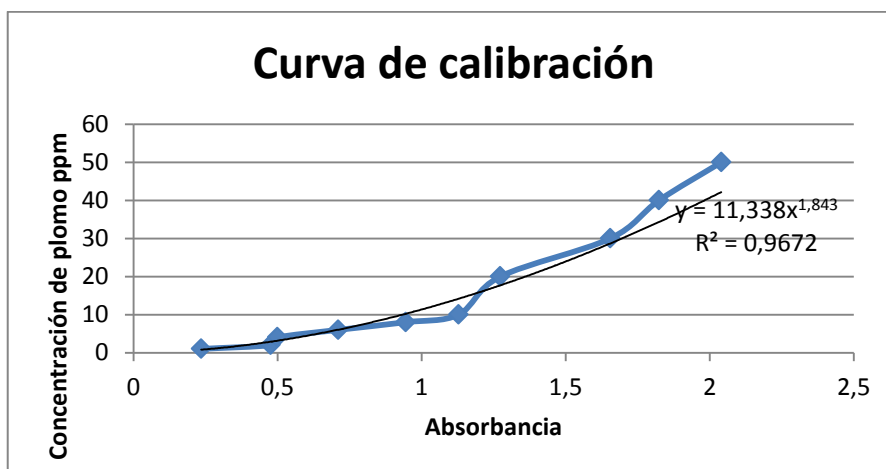


Figura 3. Curva de calibración de plomo.

De esta manera se pudo determinar la fórmula para posteriormente conocer la concentración de plomo de acuerdo a la medición de adsorbancia con el método antes descrito para la medición de plomo.

Se obtuvo un valor de R^2 igual a 0.9672, valor que permite confiar en el método descrito.

4.3. Resultados Test de jarras

En la tabla se determinó la concentración de plomo aplicando la fórmula resultante de la curva de calibración junto con la lectura de absorbancia obtenida al haber aplicado el método de medición de plomo utilizado en esmaltes. Teniendo la siguiente fórmula:

(Ecuación 8)

$$C = 11.338 * A^{1,843}$$

Determinación de la isoterma de adsorción

En las pruebas del test de jarras se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla 7.

Proceso para construcción de isoterma de adsorción

LECTURA ABSORBANCIA					
Cantidad fibra M (g)	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
0	1.12	1.28	1.64	1.83	2.015
10	0.624	0.594	0.578	0.554	0.598
20	0.535	0.73	0.458	0.453	0.473
30	0.827	0.927	0.842	0.901	0.687
40	0.447	0.486	0.692	0.451	0.328
50	0.245	0.449	0.511	0.239	0.604
CONCENTRACIÓN DE Pb EN EL EQUILIBRIO (mg/l)					
Cantidad fibra M (g)	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
0	13.97157185	17.86999482	28.21588422	34.53296043	41.23968797
10	4.754027082	4.341350706	4.128282978	3.817903517	4.395383107
20	3.580077869	6.34805212	2.68850921	2.634665223	2.853024723
30	7.989122985	9.859715932	8.258223593	9.356086803	5.67606969
40	2.570710774	2.999211529	5.752438506	2.613267211	1.453088102
50	0.848729986	2.591949043	3.289699067	0.810818752	4.477004496
CANTIDAD DE PLOMO (mg)					
Cantidad fibra M (g)	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
0	6.985785924	8.934997412	14.10794211	17.26648022	20.61984399
10	2.377013541	2.170675353	2.064141489	1.908951758	2.197691554
20	1.790038934	3.17402606	1.344254605	1.317332612	1.426512361
30	3.994561492	4.929857966	4.129111796	4.678043402	2.838034845
40	1.285355387	1.499605765	2.876219253	1.306633605	0.726544051
50	0.424364993	1.295974521	1.644849533	0.405409376	2.238502248
CANTIDAD DE PLOMO RETENIDA EN LA FIBRA (X, mg)					
Cantidad fibra M (g)	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
0	0	0	0	0	0
10	4.608772383	6.764322059	12.04380062	15.35752846	18.42215243
20	5.19574699	5.760971352	12.76368751	15.9491476	19.19333163
30	2.991224432	4.005139446	9.978830314	12.58843681	17.78180914
40	5.700430537	7.435391647	11.23172286	15.95984661	19.89329994
50	6.561420931	7.639022891	12.46309258	16.86107084	18.38134174
q (mg/g)					
Cantidad fibra M (g)	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4	Solución 5
10	0.460877238	0.676432206	1.204380062	1.535752846	1.842215243
20	0.259787349	0.288048568	0.638184375	0.79745738	0.959666581
30	0.099707481	0.133504648	0.332627677	0.41961456	0.592726971
40	0.142510763	0.185884791	0.280793071	0.398996165	0.497332498
50	0.131228419	0.152780458	0.249261852	0.337221417	0.367626835

Nota: q = cantidad de plomo adsorbido por unidad de masa de adsorbente.

Para la construcción de las isotermas de adsorción se determinó q . Teniendo así la siguiente fórmula:

(Ecuación 9)

$$q = x/M$$

Dónde:

x: Cantidad de Pb adsorbido

M: Masa de adsorbente

Se realizaron los estudios para ver el ajuste a isoterma lineal, modelo de Langmuir y Modelo de Freundlich, utilizando el ajuste y análisis estadístico de regresión lineal, realizado con las herramientas de análisis de datos del Software Excel. Las hipótesis consideradas son las siguientes:

Hipótesis Nula: No existe relación significativa entre q y C

Hipótesis Alternativa: Sí existe relación significativa entre q y C

4.3.1. Resultados Tipos de isotermas

Para la determinación del tipo de isoterma que se ajusta al proceso, los datos obtenidos de la Tabla anterior tabulan en la forma lineal de los modelos de Langmuir, Freundlich y el modelo lineal propiamente dicho, este último que debe intersecar en el origen de coordenadas ($C_{eq} = 0, q = 0$).

Tabla 8.
Isotermas de adsorción

ISOTERMA LINEAL		ISOTERMA DE LANGMUIR		ISOTERMA DE FREUNDLICH	
Ceq	q	1/Ceq	1/q	Log Ceq	Log q
0.81081875	0.337221417	1.233321254	2.965410707	0.091076216	-0.47208485
0.84872999	0.131228419	1.178231024	7.620300621	0.071230454	-0.8819721
1.4530881	0.497332498	0.688189518	2.010727236	0.162291947	-0.30335316
2.57071077	0.142510763	0.388997475	7.017013845	0.410053218	-0.84615233
2.59194904	0.152780458	0.385810054	6.545339727	0.413626459	-0.81593219
2.61326721	0.398996165	0.382662743	2.506289752	0.417183819	-0.39903128
2.63466522	0.79745738	0.379554864	1.25398551	0.420725439	-0.09829252
2.68850921	0.638184375	0.371953347	1.566945288	0.429511529	-0.19505383
2.85302472	0.959666581	0.3505052	1.042028575	0.455305535	-0.01787963
2.99921153	0.185884791	0.333420964	5.37967627	0.477007097	-0.73075614
3.28969907	0.249261852	0.303979172	4.01184535	0.517156172	-0.60334418
3.58007787	0.259787349	0.279323533	3.849302139	0.553892473	-0.585382
3.81790352	1.535752846	0.261923853	0.651146441	0.581824949	0.186321329
4.12828298	1.204380062	0.242231457	0.830302686	0.615769459	0.080763557
4.34135071	0.676432206	0.230343059	1.47834475	0.637624871	-0.16977572
4.39538311	1.842215243	0.227511454	0.542824734	0.642996735	0.265340372
4.4770045	0.367626835	0.223363635	2.720149634	0.650987531	-0.43459279
4.75402708	0.460877238	0.210347981	2.169775196	0.677061651	-0.33641474
5.75243851	0.280793071	0.17383932	3.561341435	0.759851985	-0.55161361
6.34805212	0.288048568	0.157528637	3.471636774	0.802640484	-0.54053428

-Isoterma Lineal:

La isoterma lineal se obtiene relacionando la capacidad de adsorción con la concentración en equilibrio en el agua:

Fórmula:

(Ecuación 10)

$$q = K * Ceq$$

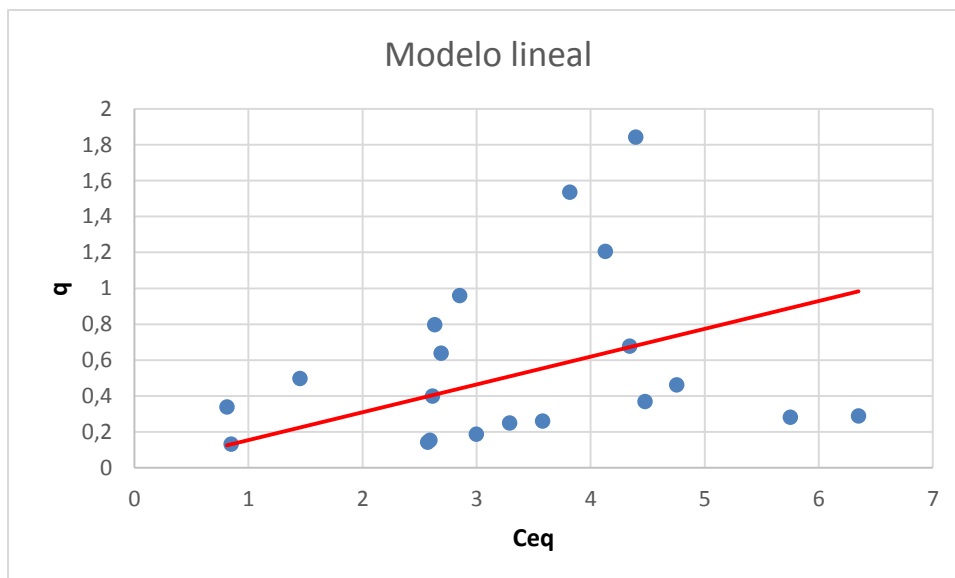


Figura7. Regresión de Isotherma Lineal

Tabla 9.
Estadísticas de la regresión de isoterma lineal

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0.763044899
Coefficiente de determinación R^2	0.582237517
R^2 ajustado	0.529605938
Error típico	0.489088196
Observaciones	20

Tabla 10.
Análisis de varianza isoterma lineal

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	6.334301249	6.334301249	26.48038847	6.77734E-05
Residuos	19	4.544937997	0.239207263		
Total	20	10.87923925			

Tabla 11.
Ceq isoterma lineal

	Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
Intercepción	0	#N/A	#N/A	#N/A
Ceq	0.15477922	0.030078106	5.145909878	5.74505E-05

En la isoterma lineal se obtuvo un valor de $R^2 = 0.58$, esto quiere decir que más de la mitad de los valores obtenidos son lineales, además de haber obtenido un valor F diferente de cero esto nos indica que existe relación entre las variables X e Y. Como resultado de t, el cual debe ser mayor que 2, se comprueba que la pendiente de la recta es menor que 0.05. De esta manera se rechaza la hipótesis nula, que describe que no existe relación significativa entre q y C, y se acepta la hipótesis alternativa.

-Isoterma de Langmuir

Para determinar la isoterma de Langmuir se relacionan $1/C_{eq}$ y $1/Q$, mediante la aplicación de la siguiente fórmula.

Formula:

(Ecuación 11)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{ab} * \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{a}$$

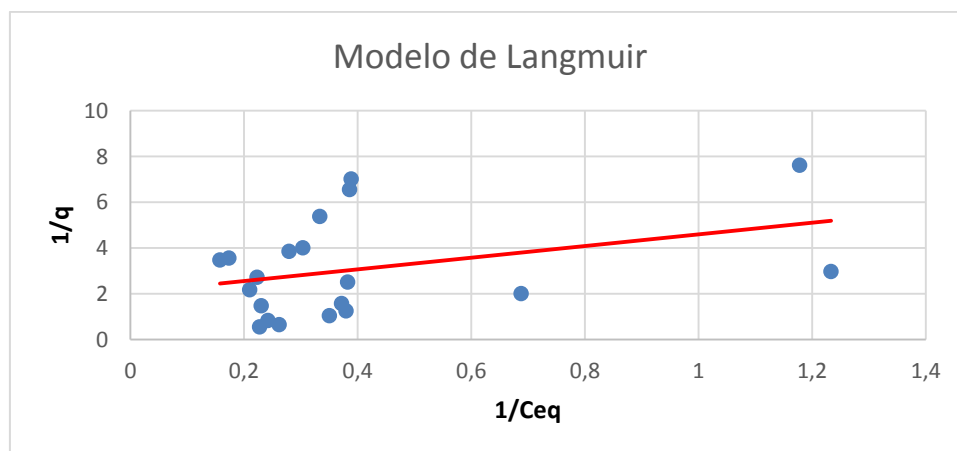


Figura 8. Regresión de isoterma de Langmuir

Tabla 12.
Estadísticas de la regresión de isoterma de Langmuir

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0.355214292
Coeficiente de determinación R^2	0.126177193
R^2 ajustado	0.077631482
Error típico	2.060207608
Observaciones	20

Tabla 13.
Análisis de varianza de isoterma de Langmuir

ANÁLISIS DE VARIANZA						
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	
Regresión	1	11.03194186	11.03194186	2.599141905	0.124316556	
Residuos	18	76.40019699	4.244455388			
Total	19	87.43213886				

Tabla 14.
Ceq Isoterma de Langmuir

	Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad
Intercepción	2.038924264	0.783028095	2.603896689	0.017951673
1/Ceq	2.551018751	1.582335804	1.612185444	0.124316556

En la isoterma de Langmuir se obtuvo un valor de $R^2 = 0.12$, esto quiere decir que son pocos los valores que se ajustan a esta isoterma, además de haber obtenido un valor F cercano a cero, esto nos indica que existe relación entre las variables X y Y. Sin embargo, en la isoterma lineal se obtuvo un mejor valor en relación a F. Como resultado de t, el cual debe ser menor que 2, en la isoterma se tiene un valor mayor, el valor de probabilidad debe ser menor que 0.05 De esta manera se acepta la hipótesis que describe que no existe relación significativa entre q y C. Por tanto la curva de Langmuir no se ajusta a los datos obtenidos.

-Isoterma Freundlich

Para determinar la isoterma de Freundlich se relaciona $\log C_{eq}$ y $\log q$, aplicando la siguiente fórmula.

Formula:

(Ecuación 12)

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K$$

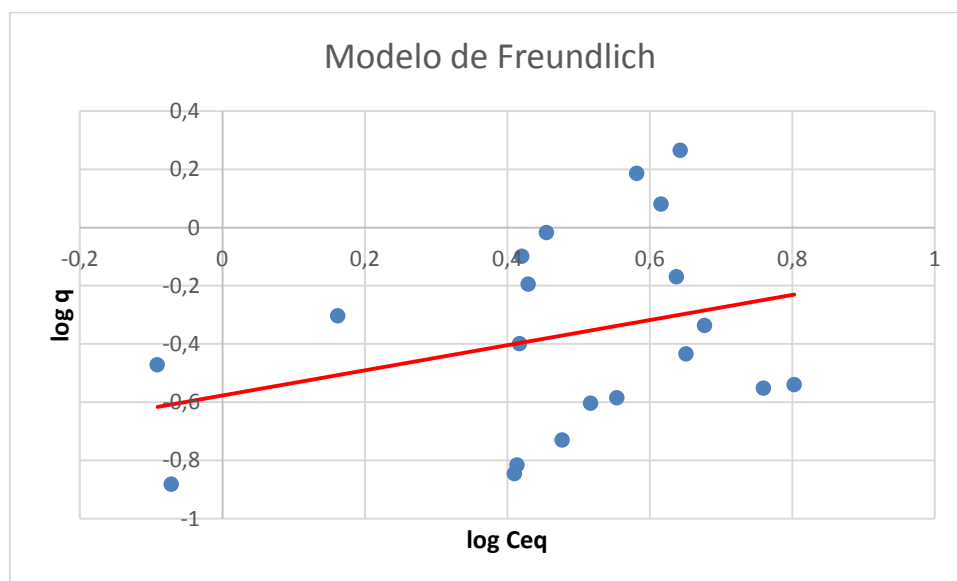


Figura 9. Regresión de isoterma de Freundlich

Tabla 15.

Estadísticas de la regresión de isoterma de Freundlich

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0.355214292
Coeficiente de determinación R^2	0.126177193
R^2 ajustado	0.077631482
Error típico	2.060207608
Observaciones	20

Tabla 16.
Análisis de varianza isoterma de Freundlich

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	0.202513708	0.202513708	1.837360561	0.192026155
Residuos	18	1.983958302	0.110219906		
Total	19	2.18647201			

Tabla 17.
Ceq Isoterma de Freundlich

	<i>Coeficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	-	0.16793655	-	0.002960647
Log Ceq	0.576675193	0.318364899	3.433887333	0.192026155

En la isoterma de Freundlich se obtuvo un valor de $R^2 = 0.12$, esto quiere decir que son pocos los valores que se ajustan a esta isoterma; además de haber obtenido un valor F de 1.837 diferente de 1, el cual indica que existe relación entre las variables X y Y. Sin embargo en la isoterma lineal se obtuvo un mejor valor en relación a F. Como resultado de t el cual debe ser menor que 2, sin embargo, en la isoterma se tiene un valor mayor, el valor de probabilidad debe ser menor que 0.05. De esta manera se acepta la hipótesis que describe que no existe relación significativa entre Q y C. Por tanto la curva de Freundlich no se ajusta a los datos obtenidos.

Una vez analizado estadísticamente las tres isotermas se tiene que la isoterma que más se ajusta al proceso es la isoterma lineal, de la forma:

(Ecuación 13)

$$q = 0.158 * Ceq$$

4.4. Resultados columna de lecho fijo

4.4.1. Curvas de ruptura de las pruebas

En la siguiente tabla se describe los valores de las 3 repeticiones en la columna de adsorción en la cual se obtuvo los siguientes valores de adsorbancia y los valores de concentración de plomo aplicando la fórmula de la curva de calibración. En el minuto 45 se da la ruptura.

Tabla 18.
Medición de columna de lecho fijo

Tiempo(min)	A P1	A P2	A P3	C P1	C P2	C P3
0	0.189	0.167	0.149	0.526085	0.418796	0.339405
5	0.157	0.145	0.137	0.373749	0.322803	0.290745
10	0.124	0.128	0.125	0.241943	0.256522	0.245551
15	0.139	0.08	0.132	0.298616	0.107878	0.27149
20	0.095	0.118	0.119	0.148075	0.220808	0.224269
25	0.142	0.14	0.145	0.310602	0.302587	0.322803
30	0.108	0.131	0.132	0.187558	0.267712	0.27149
35	0.065	0.131	0.142	0.073576	0.267712	0.310602
40	0.091	0.117	0.139	0.136789	0.217372	0.298616
45	0.108	0.109	0.109	0.187558	0.190771	0.190771
50	0.123	0.101	0.12	0.238359	0.165768	0.227755
55	0.177	0.097	0.099	0.466177	0.153871	0.159769
60	0.225	0.065	0.079	0.725452	0.073576	0.105405
65	0.372	0.063	0.054	1.832513	0.069458	0.05228
70	0.448	0.221	0.06	2.58132	0.701861	0.063485
75	0.394	0.356	0.178	2.037211	1.689891	0.471043
80	0.374	0.361	0.154	1.850712	1.733893	0.360693
85	0.475	0.389	0.213	2.875297	1.989819	0.655753
90	0.358	0.321	0.289	1.70743	1.396449	1.150724
95	0.392	0.302	0.287	2.018193	1.247927	1.13609

Nota: A= Absorbancia, C= Concentración de plomo.

Los gráficos correspondientes se presentan a continuación:

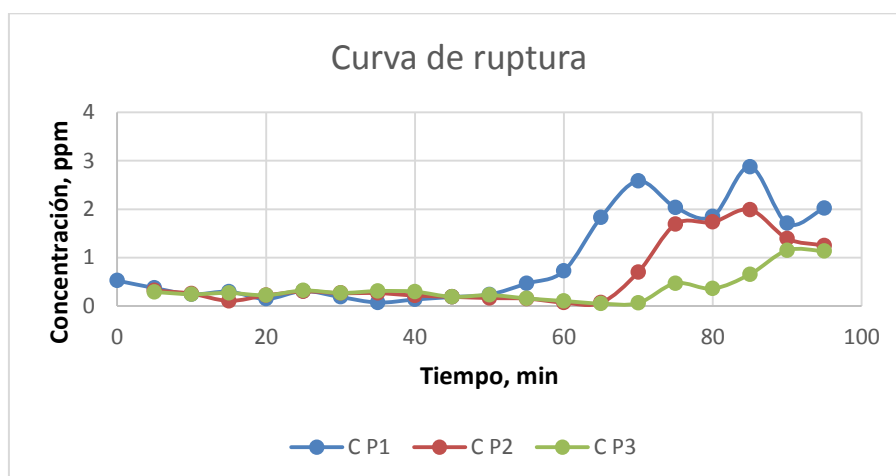


Figura 10. Curva de columnas de lecho fijo

4.4.2. Curva de ruptura promedio

Los resultados de la columna de lecho fijo se analizan a partir de la curva promedio de los 3 ensayos realizados. A continuación, se establecen los resultados:

Tabla 19.

Tabla de curva promedio de tres repeticiones

Tiempo(min)	Cpmedia	desv	Concentración relativa C/Co
0	0.42809544	0.132002	0.022954
5	0.32909892	0.058692	0.017646
10	0.24800519	0.002551	0.013298
15	0.22599453	0.019181	0.012118
20	0.19771733	0.053878	0.010601
25	0.31199731	0.008628	0.016729
30	0.24225345	0.059349	0.012989
35	0.21729647	0.167603	0.011651
40	0.217592	0.114429	0.011667
45	0.18970045	0.002272	0.010172
50	0.21062727	0.007498	0.011294
55	0.25993907	0.216664	0.013938
60	0.30147789	0.438439	0.016165
65	0.65141708	1.258815	0.034929

Tiempo(min)	Cpmedia	desv	Concentración relativa C/Co
70	1.1155538	1.780378	0.059815
75	1.39938175	1.107448	0.075034
80	1.31509905	1.053603	0.070515
85	1.84028969	1.569455	0.098675
90	1.41820112	0.39365	0.076043
95	1.46740341	0.623741	0.078681

En la siguiente grafica se realizó la curva promedio de las tres repeticiones realizadas. Teniéndose en cuenta que en el minuto 45 se obtuvo la menor concentración de salida, y a partir de este punto la concentración experimenta un ascenso progresivo, se toma este punto como punto de ruptura, es decir el punto de saturación del adsorbente y en el que se debería suspender el proceso para renovar el adsorbente.

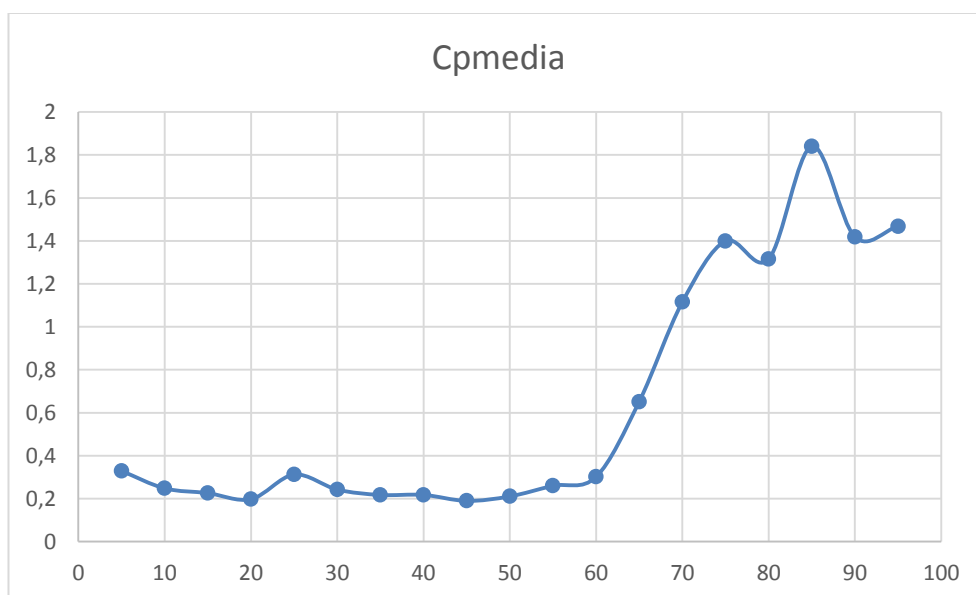


Figura 11. Curva promedio de tres repeticiones de columna de lecho

Según (Metcalf & Y Eddy, 1995) “Con frecuencia el punto de ruptura se toma como una concentración relativa de 0,05 o 0,10.”, lo que determina que, en el proceso llevado a cabo, el punto de ruptura podría incluso subir a 70 minutos, obteniéndose una concentración de salida del efluente, en este punto, de aproximadamente 1.12 ppm.

4.4.3. Resultados de porcentaje de remoción

Como se puede observar en el minuto 45 (tiempo de saturación o de ruptura) se obtiene un valor de 0.18 ppm. Sin embargo, desde el inicio del experimento, hasta este punto, la concentración del efluente de la columna en promedio es de 0,26 ppm. Tomando en cuenta esta concentración promedio se obtuvo un porcentaje de remoción del 98.47%, así:

Formula:

(Ecuación 14)

$$\begin{aligned} \text{Remoción total} &= (C_o - C_f)/C_o \\ \text{Remoción total} &= \frac{17.13-0.26}{17.13} = 0.9847 \end{aligned}$$

Dónde:

Co: Concentración inicial

Cf: Concentración promedio hasta el punto de ruptura

Según la norma de descarga de aguas residuales para uso agrícola la cual indica que el límite de plomo es 5 ppm y para descargas al río es de 0.5 ppm (Agudelo Calderón, García-Ubaque, Robledo Martínez, García-Ubaque, & Quiroz-Arcentales, 2016), los resultados obtenidos cumplirían para ambos usos.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La cáscara de cacao posee gran cantidad de fibra, el cual se puede utilizar como adsorbente de metales pesados y, en el tamaño escogido para el proceso de adsorción, posee una porosidad en el lecho adsorbente, característica muy similar a la del carbón activado.

El agua residual de minería posee niveles de plomo que sobrepasan los valores permitidos en la normativa ecuatoriana, es por esto que requiere tratamientos que permitan disminuir la concentración de este contaminante en las descargas.

Si bien el método de medición de plomo por absorbancia no es un método estándar, resultó bastante efectivo para el trabajo realizado, toda vez las reacciones llevadas a cabo con el ácido acético y el sulfuro de sodio, son exclusivas de este metal, pudiendo minimizar los efectos de interferencia por otros contaminantes.

La isoterma que describe el proceso de tratamiento efectivo, es la isoterma del tipo lineal, correspondiente al modelo $q = 0.158 * C_{eq}$.

El tiempo de ruptura se dio en el minuto 45, desde este punto se observa una creciente progresiva en la concentración de plomo, es por esto que la determinación de la curva de ruptura es un factor determinante para la efectividad de la adsorción.

La utilización de cacao como adsorbente es efectiva, se alcanzó un porcentaje de remoción de 98.47% de plomo presente en el agua residual.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda continuar con este tipo de investigaciones, realizando variaciones de caudal y de cantidad de lecho adsorbente, con el fin de estudiar modelos que permitan escalar el presente trabajo a nivel industrial.

Se recomienda experimentar con otros tipos de adsorbentes naturales para la remoción de plomo. Varias fuentes recomiendan la utilización de bagazo de caña, cáscara de naranja u otros residuos similares.

Se pueden realizar pruebas adicionales utilizando, como material adsorbente, carbón activado generado a partir de la cáscara de cacao, pese a que la remoción obtenida con la cáscara seca es suficiente para entrar en norma.

Se recomienda hacer estudios adicionales sobre la disposición final de la cáscara de cacao, una vez saturado con el plomo proveniente de la depuración de las aguas de minería, con miras a la recuperación del contaminante.

REFERENCIAS

- Accra, E. (2000). Agua y Urbanización. *Oms*, 2–5.
- Agudelo Calderón, C. A., García-Ubaque, J. C., Robledo Martínez, R., García-Ubaque, C. A., & Quiroz-Arcenales, L. (2016). Evaluación de condiciones ambientales: aire, agua y suelos en áreas de actividad minera en Boyacá, Colombia. *Revista de Salud Pública*, 18(1), 50–60. <https://doi.org/10.15446/rsap.v18n1.55384>
- Azhar, S., Tajudin, A., Tun, U., Onn, H., Marto, A., Teknologi, U., ... Azmi, M. (2015). Utilization of sugarcane Bagasse ash for stabilization / solidification of lead-contaminated soils *Jurnal Teknologi UTILIZATION OF SUGARCANE BAGASSE ASH FOR*, (November). <https://doi.org/10.11113/jt.v77.6430>
- Celis, G., Alejandro, C., Devia, B., Zaideé, M., Gómez, D., Castiblanco, P., ... Álvarez, G. (2016). Menores de 17 años con concentraciones de plomo por exposición ambiental en Bogotá. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.umed57-2.grde>
- Chao, H. P., Chang, C. C., & Nieva, A. (2014). *Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3408–3414. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.027>
- Científico, A., Tovar, T., Herrera, C. ;, Zarur, N., De Biomasa Residual, A., Zuro, Y., ... Zarur, J. N. (2016). Removal of Lead Using Residual Biomass of Orange Peel and Corncob. & *Div. Cient*, 19(1), 169–178.
- Ecuaquímica. (2011). Cacao en el Ecuador.
- Fosso-kankeu, E., Waanders, F. B., & Steyn, F. W. (2015). The Preparation and Characterization of Clay- Biochar Composites for the Removal of Metal Pollutants. *7th International Conference on Latest Trends in Engineering and Technology (ICLTET'2015)*, (November), 54–57.
- Higueras, Esmeraldas, C. D. E., Manta, Y., Bolívar, P., La, D., Húmeda, É., Belén, M., & Salto, D. (2013). Análisis del comportamiento climático de los últimos 30 años, en las costas de esmeraldas, manta y puerto bolívar durante la época húmeda, 18.

- Length, F. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects, 2(5), 112–118.
- Lim, A. P., & Aris, A. Z. (2014). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*, 87, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.03.019>
- Macklin, M. G., Brewer, P. A., Balteanu, D., Coulthard, T. J., Driga, B., Howard, A. J., & Zaharia, S. (2003). The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramureş County, upper Tisa Basin, Romania. *Applied Geochemistry*, 18(2), 241–257. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00123-3)
- Medellin-Castillo, N. A., Padilla-Ortega, E., Regules-Martínez, M. C., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., & Carranza-Alvarez, C. (2017). Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annuum*) waste. *Sustainable Environment Research*, 27(2), 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.01.004>
- Metcalf, & Y Eddy. (1995). *Metcalf_Wastewater Engineering.pdf*.
- Mex, A. N. (2012). Efecto del plomo sobre aprendizaje y memoria de ratas adultas, en un modelo subagudo, 17(2), 89–95.
- Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., & Tofan, L. (2016). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.08.002>
- Normativa, L. A., En, M., & América, P. D. E. (2013). Fundación foro nacional por colombia.
- Oíaz, A., García, J. A., Ocampo, J., & Valdez, A. (1980). METODO COLORIMETRICO SIMPLE PARA DETERMINAR PLOMO SOLUBLE EN ESMALTES CERAMICOS. *Revista Mexicana de Física*, 26(3), 525–530. Recuperado el 20 de mayo de 2018 de https://rmf.smf.mx/pdf/rmf/26/3/26_3_525.pdf

- Rodríguez, I. A., González, J. F. C., & Juárez, V. M. M. (2012). El uso de diferentes biomásas para la eliminación de metales pesados en sitios contaminados. *Concyteg*, 7(85), 911–922.
- UNEMI, (2016). *Production and marketing of cocoa and its impact in the socio-economic development of Milagro canton. Revista Ciencia UNEMI*, 9(Producción y comercialización del cacao y su incidencia en el desarrollo socioeconómico del cantón Milagro), 56–64. Recuperado el 20 de mayo de 2018 de http://repositorio.unemi.edu.ec/bitstream/123456789/3123/1/PRODUCCION_Y_COMERCIALIZACION_DEL_CACAO_Y_SU_INCIDENCIA_EN_EL_DESARROLLO_SOCIOECONOMICO_DEL_CANTON_MILAGRO.pdf
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2015). The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 635–643. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.031>
- Tejada, C., Herrera, A., & Ruiz, E. (2016). Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios Utilization of Biosorbents for Nickel and Lead Removal in Binary Systems, 7(1), 31–36.
- Toxicol, A. (n.d.). Exposición ocupacional a plomo, 31–44.

ANEXOS

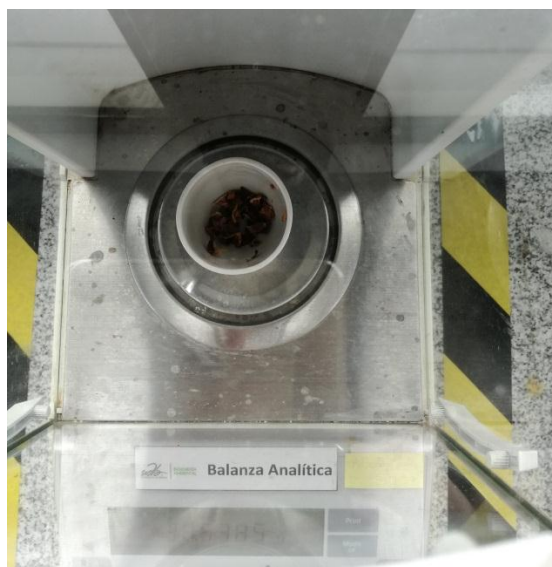


Figura 1. Peso para determinar holecclulosa



Figura 2. Cascara de cacao despues de estar sometida a la estufa



Figura 3. Equipo de destilación

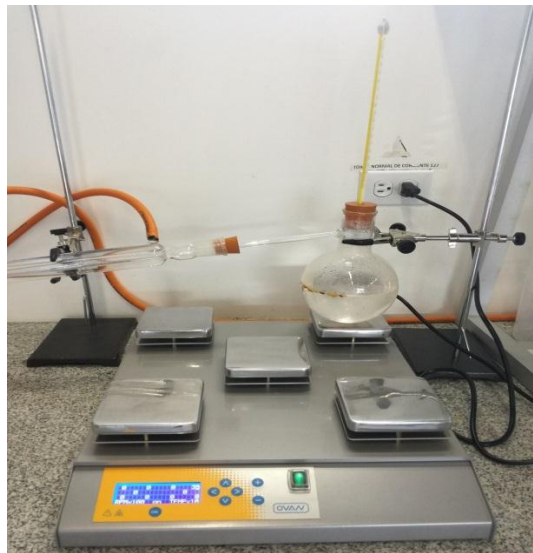


Figura 4. Equipo de destilación con Cáscara de cacao para lignina



Figura 5. Cascara de cacao después de sometida a la destilación



Figura 6. Baño maría para determinación de lignina



Figura 7. Cáscara de cacao después de someterla a baño maría



Figura 8. Secado de cáscara de cacao

