UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Modelo de sorción para la remoción de cobre y plomo de lixiviados de rellenos sanitarios

Elizabeth Carvajal Flórez

Facultad de Minas

Departamento de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2019

Modelo de sorción para la remoción de cobre y plomo de lixiviados de rellenos sanitarios

Elizabeth Carvajal Flórez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctora en Ingeniería de Recursos Hidráulicos

Director: Santiago Alonso Cardona Gallo. I.S., M.Sc., Ph.D.

Grupo de Investigación en Ingeniería de Recursos Hidráulicos

Codirector: Hernán Alvarez-I.Q., M.Sc., Ph.D.

Grupo de Investigación en Procesos Dinámicos-KALMAN

Líneas de Investigación:
Tratamiento de aguas residuales y aprovechamiento de residuos sólidos

Grupo de Investigación:
Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos

Facultad de Minas

Departamento de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2018

Dedicatoria

A mi familia, por su apoyo incondicional y paciencia en estos cuatro años de formación académica.

A los docentes que me acompañaron en este proceso y compartieron su conocimiento para cumplir cabalmente con los objetivos propuestos en la investigación.

A mis jefes, compañeros de trabajo y todas aquellas personas al interior de la Universidad que aportaron a través de su gestión para el desarrollo de este logro profesional.

Agradecimientos

A mi familia, por su respaldo y soporte emocional en esta etapa de crecimiento personal y profesional.

A la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, y a los docentes Santiago Cardona Gallo y Hernán Álvarez Zapata, quienes me apoyaron en el direccionamiento de la investigación con sus conocimientos y amplia experiencia en el tema.

A los coordinadores y personal de los Laboratorios de Suelos, Instituto de Minerales –CIMEX, Biomateriales y Análisis Químico y Bromatológico de la Sede Medellín; y al Laboratorio de Nutrición de Rumiantes de la Sede Bogotá, por el desarrollo de ensayos de laboratorio.

A los profesores Stewart Oakley, Randie M. Miller, Jackson P. Webster y Ana Medic de la Universidad de Chico State, California, por su ayuda para la realización de la pasantía de investigación, así como por los ensayos de laboratorio propuestos en los objetivos.

Resumen

El siguiente documento presenta un modelo semifísico de base fenomenológica (MSBF) para la sorción de cobre y plomo de lixiviados de rellenos sanitarios con pulpa de café como material adsorbente. Del mismo modo, coma se muestran los resultados del componente experimental en el que se desarrollaron ensayos en lotes y en columna con los metales en solución individual y en mezcla, determinando las capacidades de adsorción y las eficiencias de remoción, con el fin de establecer comparaciones del comportamiento real con las predicciones del modelo.

Inicialmente la pulpa de café fue modificada química y térmicamente para mejorar sus condiciones físicas y químicas. Fue caracterizada antes y después de su modificación en cuanto a su punto de carga cero, área superficial, identificación y cuantificación de grupos funcionales, análisis elemental y morfológico, así como en su contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa. Los lixiviados fueron tomados del relleno sanitario Neil Road, de la ciudad de Chico, Norte de California, USA. Posterior a su caracterización fisicoquímica, fue necesario adicionarles estándares de plomo y cobre hasta alcanzar las concentraciones previstas en el estudio, debido a que en condiciones normales sus concentraciones fueron muy bajas. Se desarrolló un diseño experimental a través del método de superficies de respuesta, encontrando que los valores óptimos de las variables para soluciones individuales fueron pH de 4 para el cobre y de 3,3 para el plomo, concentración inicial de 2ppm y 1,5ppm para el cobre y plomo, respectivamente. Para soluciones en mezcla el valor del pH fue de 6,5 y concentración inicial para cada uno de los metales de 1ppm. El tiempo de contacto no fue una variable estadísticamente significativa, no obstante, con el fin de fijar un valor para la realización de ensayos en lotes y en columnas, se tomó como valor óptimo 12 horas para la solución con mezcla de metales, 9 horas para el plomo y 15 horas para el cobre.

En cuanto al componente experimental, las cinéticas de adsorción para ambos metales evidenciaron que no es posible tipificar un orden de reacción para cada ensayo propuesto, motivo por el cual se analizaron por tramos o etapas. La mayoría de cinéticas corresponden a una reacción de segundo orden en cada uno de los tramos estudiados, lo que indica que los metales desaparecieron a una tasa proporcional al cuadrado de sus concentraciones. En los ensayos en lotes de manera individual, el modelo de Freundlich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales del Cu y Pb para las mayoría de las dosis usadas. Para ensayos con mezcla de metales, el mejor ajuste corresponde al modelo de Freundlich multicomponente. Las capacidades de adsorción en continuo en soluciones individuales son mayores que cuando se encuentran en mezcla, lo cual podría obedecer a que, en el último caso al contar con presencia simultánea de metales, se presenta competencia de ambos por ser retenidos en los sitios activos del lecho.

Finalmente, se encontró que el MSBF reproduce de manera aceptable los datos experimentales de las soluciones individuales y en menor proporción las soluciones en mezcla. Se presenta un mejor ajuste respecto de propuestas teóricas de coeficientes en el caso del cobre, debido a que el coeficiente de transferencia de masa no requirió un factor de corrección, contrario a lo sucedido con el plomo. Pese a lo anterior, se puede mencionar que el modelo presenta incertidumbre debido a que en su formulación matemática sólo se incluyó el mecanismo de transferencia de masa relacionado con el gradiente de concentración, y no se consideraron factores de interacción entre los metales, efectos internos o externos del proceso, así como otras características físicas o químicas de los metales, puesto que no se cuentan con expresiones matemáticas para poder incluirlas y mejorar la predicción del modelo.

Palabras Claves: sorción, metales pesados, lixiviados, pulpa de café, modelo semifísico de base fenomenológica.

Abstrac

The following document presents a phenomenological based semi-physical model (PBSM) for the copper and lead sorption from leachate landfills with coffee pulp waste as adsorbent material. In the same way, the results of the experimental component were shown, in which lotes and column tests were developed with the metals in individual and mixture solution, determining adsorption capacities and removal efficiencies, in order to establish comparisons of the actual behavior with the model predictions.

Initially the coffee pulp waste was chemically and thermally modified to improve its physical and chemical conditions. It was characterized before and after its modification in terms of its zero-point charge, surface area, identification and quantification of functional groups, elemental and morphological analysis, as well as its lignin, cellulose and hemicellulose content. The leachate was taken from the Neil Road landfill, at Chico city, North California, USA. After its physicochemical characterization, it was necessary to add lead and copper standards to reach the concentrations stated in the study, because under normal conditions their concentrations were very low. An experimental design was developed through the response surface method, finding that the optimal values of the variables for individual solutions were: pH of 4 for copper and 3,3 for lead, initial concentration of 2ppm and 1,5ppm for copper and lead, respectively. For mixture solutions, the pH value was 6,5 and the initial concentration for each one of the metals was 1ppm. The contact time was not a statistically significant variable, however, in order to set a value for lotes and column tests, 12 hours was taken as the optimum value for the mixed solution, 9 hours for lead and 15 hours for copper.

As for the experimental component, the adsorption kinetics for both metals showed that it is not possible to describing a single reaction order for each proposed test, reason for which sections or steps analyzed them. Most kinetics correspond to a second order reaction in each of the studied sections, which indicates that the metals disappeared at a rate proportional to the square of their concentrations. In individual lotes tests, the Freundlich model shows the best fit to the experimental Cu and Pb data for most of the doses used. For tests on mixture systems, the best fit corresponds to the Freundlich multicomponent model. The continuous adsorption capacities in individual solutions are greater than when they are in mixture, which could be because, in the latter case, due to the simultaneous presence of two metals, there is competition from both to be retained in the active sites of the bed.

Finally, it was found that the model replicate in an acceptable way the experimental data of the individual solutions and in smaller proportion the mixture solutions. A better adjustment is showed in the case of copper because the mass transfer

coefficient did not require a correction factor, contrary to what happened with lead. In spite of the above, it can be mentioned that the model has uncertainty because in its mathematical formulation it only includes the mechanism of mass transfer related to the concentration gradient, and factors of interaction between in both metals were not taken into account, internal or external effects of the process, as well as other physical or chemical characteristics of metals, since mathematical expressions are not available to include them and improve the prediction of the model.

Key words: sorption, heavy metals, leachate, coffee pulp waste, phenomenological-based semiphysical model.

CONTENIDO

Resumen V
Abstrac VII
Introducción 1
1. Antecedentes y estado del arte 3
1.1 Tratamiento de metales en soluciones acuosas y variables que condicionan el proceso 4
1.2 Isotermas de adsorción y cinéticas usando residuos de café en sistemas tipo lotes 7
1.3 Modelos matemáticos para la sorción de contaminantes en sistemas continuos 9
2. Problema de investigación 12
2.1 Objetivos 13
2.1.1 Objetivo General 13
2.1.2 Objetivos Específicos 13
2.2 Hipótesis y pregunta de investigación 13
2.3 Alcance 13
3. Marco teórico 15
3.1 Adsorción *vs.* Sorción 15
3.2 Tipos de adsorción 15
3.3 Mecanismos de la adsorción 16
3.4 Tipos y características de adsorbentes 16
3.5 Curvas de equilibrio en soluciones en mezcla 18
3.6 Cinéticas de adsorción 18
3.7 Punto de carga cero 19
3.8 Titulación potenciométrica 19
3.9 Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica 19
4. Metodología 21
4.1 Preparación de la pulpa de café (PC) 22
4.2 Caracterización de la pulpa de café 22
4.2.1 Determinación del punto de carga cero 22
4.2.2 Determinación cualitativa y cuantitativa de grupos funcionales 23
4.2.3 Análisis morfológico y área superficial 23
4.2.4 Determinación Lignina, celulosa y hemicelulosa 24

4.3 Caracterización de lixiviados 24

4.4 Diseño experimental 25

4.5 Ensayos en discontinuo (lotes) 26

4.5.1 Cinéticas 26

4.5.2 Isotermas 26

4.6 Ensayos en continuo (columnas) 27

4.7 Modelación matemática 27

5. Resultados y discusión 30

5.1 Procesamiento de la pulpa de café 30

5.2 Caracterización de la pulpa de café 31

5.2.1 Punto de carga cero (PCZ) 31

5.2.2 Determinación de grupos funcionales 34

- Análisis de infrarrojo FTIR 34
- Por titulaciones potenciométricas 35

5.2.3 Análisis SEM 41

5.2.4 Análisis bromatológico 44

5.2.5 Área superficial 45

5.3 Caracterización de lixiviados 47

5.4 Diseño de Experimentos 49

5.4.1 Solución individual de cobre 49

5.4.2 Solución individual de plomo 51

5.4.3 Solución binaria de cobre 53

5.4.4 Solución binaria de plomo 56

5.5 Cinéticas químicas 59

5.6 Isotermas de adsorción 71

5.6.1 Isotermas en sistemas individuales 71

5.6.2 Isotermas en sistemas en mezcla 81

5.7 Parámetros termodinámicos 89

5.8 Curva de ruptura 93

6. Modelación matemática 101

6.1 Descripción del proceso y objetivo del modelo 101

6.2 Hipótesis de modelado y nivel de detalle 102

6.3 Definición de los sistemas de proceso 103

6.4 Aplicación de la ley de conservación 104

6.4.1 Balance sistema de proceso total, SdeP Total 104

6.4.2 Sistema de proceso I, SdeP I (líquido) 107

6.4.3 Sistema de Procesos II, SdeP II (sólido) 111

6.5 Determinación de la estructura básica del modelo 113

6.6 Variables, parámetros estructurales y constantes 113

6.7 Ecuaciones constitutivas y parámetros funcionales 114

6.7.1 Coeficiente de transferencia de masa global 114
6.7.2 Línea de operación 114
6.7.3 Ecuaciones constitutivas para resolver parámetros estructurales 116
6.7.4 Definición de parámetros funcionales: 116
6.7.5 Ecuaciones constitutivas para resolver parámetros funcionales 117

6.8 Verificación de grados de libertad 119

6.9 Construcción del modelo computacional 120

6.10 Validación del modelo 125

Conclusiones 127

Recomendaciones y trabajo futuro 130

Lista de tablas

Tabla 1. Región experimental para diseño estadístico 25
Tabla 2. Punto de carga cero (PCZ) pulpa de café modificada y sin modificar 31
Tabla 3. Cuantificación de grupos funcionales en PCSM y PCM 36
Tabla 4. Análisis elemental de la pulpa de café 43
Tabla 5. Contenido de carbono y oxígeno de sorbentes de origen vegetal 43
Tabla 6. Análisis bromatológico en base seca pulpa de café 44
Tabla 7. Análisis bromatológico sorbentes de origen vegetal 45
Tabla 8. Área superficial y tamaño de poro PCSM y PCM 45
Tabla 9. Área superficial de sorbentes de origen vegetal 46
Tabla 10. Caracterización de lixiviados del Relleno Sanitario Neil Road-Chico California 48
Tabla 11. Parámetros del modelo para el Cu individual 50
Tabla 12. Validación del modelo del Cu individual 51
Tabla 13. Parámetros del modelo del Pb Individual 51
Tabla 14. Validación del modelo del Pb Individual 52
Tabla 15. Parámetros del modelo del Cu en solución binaria 54
Tabla 16. Validación del modelo para el Cu en solución binaria 55
Tabla 17. Parámetros del modelo para Pb en solución binaria 56
Tabla 18. Validación del modelo para Pb en solución binaria 57
Tabla 19. Niveles de los factores seleccionados 58
Tabla 20. Valores de las variables en cada corrida cinética de Cu y Pb 59
Tabla 21. Cinéticas de Cu para soluciones individuales y en mezcla 60
Tabla 22. Constantes cinéticas del cobre individual y en mezcla 63
Tabla 23. Cinéticas de Pb para soluciones individuales y mezcla 65
Tabla 24. Constantes cinéticas del plomo individual y en mezcla 67
Tabla 25. Orden de reacción y constantes cinéticas diferentes adsorbentes 70
Tabla 26. Isoterma individual del Cu y Pb, dosis de PCM 1g 73
Tabla 27. Isoterma individual del Cu y Pb, dosis de PCM 3g 73
Tabla 28. Isotermas individual del Cuy Pb, dosis de PCM 5g 73
Tabla 29. Capacidades máximas de adsorción con residuos de café 79
Tabla 30. Porcentaje de remoción del Cu y Pb en soluciones monocomponentes 81
Tabla 31. Isotermas de Cu y Pb en mezcla, dosis de PCM 1g 82
Tabla 32. Isotermas de Cu y Pb en mezcla, dosis de PCM 3g 82
Tabla 33. Isotermas de Cu y Pb en mezcla, dosis de PCM 5g 82
Tabla 34. Capacidades de adsorción con materiales vegetales 87
Tabla 35. Porcentaje de remoción del Cu y Pb en soluciones multicomponentes (mezcla) 88
Tabla 36. Parámetros termodinámicos de cobre y plomo en soluciones acuosas en condiciones estándar 90
Tabla 37. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del cobre en solución individual 91
Tabla 38. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del cobre en mezcla 91
Tabla 39. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del plomo individual 91
Tabla 40. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del plomo en mezcla 91
Tabla 41. Parámetros termodinámicos sorbentes de origen vegetal 93
Tabla 42. Parámetros de diseño de la columna (ensayos en continuo) 94
Tabla 43. Tiempo, capacidad de adsorción y porcentaje de remoción en el punto de ruptura y de saturación del cobre individual y en mezcla 96
Tabla 44. Tiempo, capacidad de adsorción y porcentaje de remoción en el punto de ruptura y de saturación del plomo individual y en mezcla 98

Tabla 45. Capacidades de adsorción en columnas de lecho empacado con diferentes adsorbentes de origen vegetal ____ *100*
Tabla 46. Variables de estado, parámetros funcionales y constantes ____ *113*
Tabla 47. Ecuaciones para parámetros estructurales ____ *116*
Tabla 48.Parámetros Funcionales ____ *116*
Tabla 49. Ecuaciones para parámetros funcionales ____ *118*
Tabla 50. Valores usados en la simulación del modelo para columnas de lecho empacado para adsorción de metales pesados ____ *120*
Tabla 51. Factores de corrección para el coeficiente de transferencia de masa global en cada una de las columnas de adsorción, tanto en sistemas individuales como mezcla ____ *125*
Tabla 52. Errores cuadráticos para factor de corrección de Kc ____ *126*
Tabla 53. Modelos de isotermas de adsorción en soluciones monocomponente ____ *141*
Tabla 54. Modelos de isotermas de adsorción en soluciones multicomponente ____ *142*
Tabla 55. Modelos cinéticos en la adsorción ____ *143*

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de metodología experimental implementada *21*
Figura 2. Ubicación del relleno sanitario Neil Road, Chico, CA. *24*
Figura 3. a) Pulpa de café obtenida por vía húmeda; b) pulpa de café seca y molida *30*
Figura 4. a) PCSM b) PCM *30*
Figura 5. Punto de carga cero para PCSM y PCM, método de la deriva *32*
Figura 6. Punto de carga cero para PCSM y PCM, por titulación potenciómetrica *33*
Figura 7. Análisis de grupos funcionales por FTIR *35*
Figura 8. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos fuertes, PCSM *37*
Figura 9. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos débiles, PCSM *38*
Figura 10. Titulación potenciométrica para grupos fenólicos, PCSM *39*
Figura 11. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos fuertes, PCM *39*
Figura 12. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos débiles, PCM *40*
Figura 13. Titulación potenciométrica para grupos fenólicos, PCM *41*
Figura 14. Análisis SEM PCSM *41*
Figura 15. Análisis SEM PCM *42*
Figura 16. Apariencia física de los lixiviados Relleno sanitario Neil Road. Chico-CA *48*
Figura 17. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de cobre en solución individual (Delta.Cu.single), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t.cont) y el pH. *49*
Figura 18. Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para Cu individual *50*
Figura 19. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de plomo en solución individual (Delta,Pb,single), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH. *52*
Figura 20 Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de plomo según la concentración inicial. *53*
Figura 21. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de cobre en solución binaria (Delta,Cu,bi), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH. *54*
Figura 22. Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para el modelo Cu en solución binaria. . *55*
Figura 23. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de plomo en solución binaria (Delta,Pb,bi), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH. *57*
Figura 24. Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para el modelo la ecuación (5). *58*
Figura 25. Cinética de reacción del Cu *63*
Figura 26. Cinética de reacción del Pb *67*
Figura 27. (a) Isotermas del Cu con diferentes dosificaciones de material adorbente *75*

Figura 28. (b) Isotermas del Pb con diferentes dosificaciones de material adsorbente 77
Figura 29. Isotermas mezcla del Cu, dosificaciones de PCM 1,3 y 5 gramos 83
Figura 30. Isotermas en mezcla del Pb, dosificaciones de PCM 1,3 y 5 gramos 85
Figura 31. Columna con lecho empacado de pulpa de café 94
Figura 32. Curva de ruptura del cobre individual y en mezcla con altura del lecho 1,5 y 3cm. 96
Figura 33. Curva de ruptura del plomo individual y en mezcla con altura del lecho 1,5 y 3 cm. 98
Figura 34. Diagrama de flujo general para el proceso de adsorción de metales pesados en columna de adsorción con lecho empacado. 1. Tanque de almacenamiento, 2. Bomba peristáltica, 3. Corriente de alimentación de la columna, 4. Material adsorbente (pulpa de café), 5. Soporte, 6. Corriente de salida de la columna de adsorción, 7. Tanque colector. 102
Figura 35. Diagrama de bloques mostrando los sistemas de proceso secundario, líquido y sólido, con sus respectivas corrientes de intercambio de materia 104
Figura 36. Simulación de adsorción de cobre en sistema individual, columna de adsorción de 1,5 cm de lecho empacado 122
Figura 37. Simulación de adsorción de plomo en sistema individual, columna de adsorción de 1,5 cm de lecho empacado 122
Figura 38. Simulación de adsorción de cobre en sistema individual, columna de adsorción de 3 cm de lecho empacado 123
Figura 39. Simulación de adsorción de plomo en sistema individual, columna de adsorción de 3 cm de lecho empacado 123
Figura 40. Simulación de adsorción de cobre y plomo en un sistema en mezcla, columna de 1.5 cm de lecho empacado 124
Figura 41. Simulación de adsorción de cobre y plomo en un sistema en mezcla, columna de 3 cm lecho empacado 124

Anexos

Anexo 1. Isotermas de adsorción en soluciones mono y multicomponente 141

Anexo 2. Modelos cinéticos en sistemas lotes 143

Anexo 3. Parámetros termodinámicos 144

Introducción

Los metales pesados se constituyen en una fuente potencial de contaminación ambiental de los diferentes recursos naturales, especialmente del recurso hídrico. Estos son usados en diversas actividades económicas, en muchas de las cuales su toxicidad se incrementa considerablemente debido a la combinación con otras sustancias, produciendo bioacumulación, persistencia, recalcitrancia y graves efectos adversos en el medio ambiente y en la salud de la población. Una de estas actividades económicas es la disposición de residuos sólidos en rellenos sanitarios, en cuyos espacios se generan lixiviados con alto contenido de materia orgánica, así como compuestos inorgánicos y metales pesados, producto de la descomposición de los residuos y el aporte de agua a través de la lluvia. En los lixiviados se han identificado metales en sus diferentes estados de valencia, tales como cromo, plomo, cobre, mercurio, zinc, níquel, entre otros, en concentraciones superiores a los límites permisibles en Colombia establecidos en la Resolución 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

A través del tiempo se han implementado tecnologías convencionales para el tratamiento de dichos contaminantes, tales como la precipitación, filtración, coagulación, etc., mediante las cuales se logran altas tasas de remoción, pero con costos elevados, abundante generación de lodos con niveles considerables de metales pesados y alta selectividad en iones metálicos. También se han desarrollado biotecnologías con bacterias, hongos, algas, diferentes tipos de plantas superiores o con excedentes industriales y residuos de origen vegetal, que demuestran excelentes resultados, aplicabilidad en diferentes campos de la ingeniería de aguas residuales, menores costos, altos niveles de eficiencia y posibilidades de recuperación y reúso de los iones metálicos.

Uno de los tratamientos alternativos viables de implementar en soluciones acuosas complejas, tipo lixiviados, es la sorción, con la cual se pueden remover metales pesados por medio de mecanismos como la adsorción, quelación, precipitación e intercambio iónico. En la sorción se retiene el metal por su interacción fisicoquímica con el adsorbente, el cual posee grupos funcionales en la superficie que se cargan negativamente debido a su desprotonación a un pH determinado. Es un mecanismo de cinética rápida, no presenta una alta dependencia con la temperatura y en muchos casos, puede estudiarse mediante la construcción de isotermas de Langmuir y Freundlich, o equilibrio entre fases. Los elementos utilizados como adsorbentes son los biomateriales vivos o activos y los muertos o metabólicamente inactivos. Para el primer caso se usan bacterias, hongos, algas, plantas superiores o consorcios entre estos, mientras que, en el segundo, se usan subproductos de fermentaciones industriales y residuos de procesos agrícolas (caña de azúcar, cisco del arroz, residuos del café, cáscaras de frutas, cáscaras o semillas de nueces, oliva, melocotón, coco, etc.), además de residuos compostados, mezclas con tierra

fuller, carbón activado, entre otros. Las ventajas de estos adsorbentes en comparación con los tradicionales son numerosas. Muchos de ellos son obtenidos a partir de la transformación de residuos o materiales de bajo o nulo valor comercial, mientras que los adsorbentes naturales son costosos y requieren tratamientos previos, como es el caso del carbón activado. Uno de estos materiales es la pulpa de café, la cual se genera en grandes proporciones debido a la vocación cafetera de nuestro país. Actualmente este residuo es obtenido vía húmeda para extraer el grano de café, con lo cual se ocasionan problemas de contaminación ambiental, toda vez que se dispone en sitios inadecuados como fuentes de agua superficial o suelos.

Por todo lo anterior, y con el propósito de darle un valor agregado a los residuos provenientes del beneficio del café, la presente investigación estudió el comportamiento de la pulpa de café en la remoción de metales pesados, específicamente el plomo y el cobre, con el fin de reducir sus concentraciones de los lixiviados de los rellenos sanitarios, según lo establecido normativamente. Este residuo al producirse en grandes cantidades en nuestro país, es compostado, o dispuesto directamente en el suelo, no obstante, por su naturaleza, podría dársele un manejo y tratamiento diferente para su uso en procesos o tratamientos industriales, entro de ellos la sorción. El proceso de tratamiento de los metales pesados, se estudió en función de variables como concentración inicial de los metales, pH y tiempo de contacto en un sistema tipo lotes y en una columna de lecho empacado. La pulpa de café fue modificada química y térmicamente, y se caracterizó para conocer el punto de carga cero, su área superficial, grupos funcionales presentes en la superficie, contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, entre otros. Así mismo, se realizaron las respectivas cinéticas e isotermas de adsorción en soluciones individuales y en mezcla, como la curva de ruptura del proceso, para la construcción y validación de un modelo semifísico de base fenomenológica (MSBF), que permita obtener una aproximación a escala real del tratamiento de los metales pesados en condiciones de un relleno sanitario.

1. Antecedentes y estado del arte

En el presente capítulo se describen algunos estudios e investigaciones realizadas por diferentes autores en el tema de biosorción. En este se plasman las variables que condicionan el proceso, los sorbentes más usados, especialmente aquellos derivados del café. También se presentan los modelos matemáticos usados en sistemas continuos y discontinuos.

Muchos autores han abordado la sorción como herramienta para el tratamiento de soluciones acuosas, como alternativa diferente a los tratamientos convencionales. Uno de ellos es Bohumil Voleski, quien se ha dedicado a implementar la sorción por alrededor de tres décadas. En principio, uno de sus primeros ensayos con esta biotecnología fue tratar uranio con biomasa microbiana de *Rhizopus arrhizus*, un hongo filamentoso de fácil propagación y manejo [1]. Este autor reconoce que el éxito de la sorción radica en la química de la solución y estado iónico de los metales pesados. En sus trabajos ha comprobado que a mayor nivel de valencia, mucho mayor será la tasa de adsorción, siendo los iones metálicos monovalentes los que tienen menor éxito con esta biotecnología; también menciona que, para conocer efectivamente la capacidad de adsorción, es importante estudiar el equilibrio sólido-liquido, así como el tiempo de contacto requerido hasta que se alcance el equilibrio entre el adsorbato secuestrado en el adsorbente sólido, y la concentración final del primero en la fase líquida. Sólo cuando no se observan cambios en la concentración del adsorbato se puede concluir que se alcanzó el equilibrio, comportamiento que se representa a través de las isotermas de adsorción [2]. En efecto, la sorción ha alcanzado altos niveles de aceptación en el campo de la ingeniería de aguas residuales, ya que se ha constituido en una tecnología sólida, de alta eficiencia y de bajo costo de implementación y operación, siendo esta última una de las principales razones para su desarrollo y aplicación. Su bajo costo radica en la facilidad de acceder a materiales sorbentes, ya que algunos de ellos, como los metabólicamente inactivos (excedentes industriales o residuos de diferentes fuentes), son descartados y posiblemente dispuestos en rellenos sanitarios, sin un uso posterior. Además, no se requiere de un tratamiento especial y sofisticado para su uso, convirtiéndose en una fuente potencial para la captura de contaminantes, como son los metales pesados.

Pagnanelli *et al.* afirman que los subproductos de la agricultura usualmente están compuestos de lignina y celulosa como mayores constituyentes. En la lignina se encuentran grupos funcionales tales como alcoholes, aldehídos, carboxílicos, fenólicos y grupos éter. Estos grupos tienen la capacidad en cierta medida de ligar los metales pesados por donación de un par de electrones para formar complejos con los iones metálicos en solución [3]. Como se ha descrito previamente, el material adsorbente a utilizar en esta investigación corresponde a pulpa de café, la cual se genera en altas cantidades y cuyo manejo es complejo dado el poco valor agregado que se le ha conferido. Según datos de Cenicafé, la pulpa representa en

base húmeda alrededor del 43,58% del beneficio, produciendo alrededor de 2,25 toneladas frescas/ha-año, por lo cual se constituye en el principal subproducto del proceso de beneficio [4]. La pulpa contiene grupos carboxílicos e hidroxílicos que facilitan el intercambio de iones catiónicos, además de contener 46,1% de celulosa, 34,6% de hemicelulosa y 9,10% de lignina [5] [6].

1.1 Tratamiento de metales en soluciones acuosas y variables que condicionan el proceso

Las variables más importantes que condicionan el proceso son el pH, la concentración inicial de los metales pesados, la dosis del adsorbente y el tiempo de contacto, que se describen a continuación.

pH: afecta tanto la configuración de los sitios de intercambio iónico activos, como el estado iónico del adsorbato en la solución. A pH bajo, la concentración de protones es alta y los sitios de intercambio iónico se protonan. Cuando el pH es bajo, los iones de hidrógeno compiten con los iones metálicos por los sitios de adsorción. Aunque los iones de hidrógeno se disocian a una solución con pH alto, la precipitación de iones de hidróxidos influye en la capacidad de adsorción [7]. La especiación de los metales es otro limitante de la sorción ya que muchos de los iones metálicos libres forman ligandos con otras sustancias orgánicas o inorgánicas de la solución dependiente del pH; es decir, cuando disminuye el pH se incrementa la concentración de iones libres. La presencia de aniones o cationes en la solución también puede afectar la adsorción (por ejemplo, carbonatos, ortofosfatos, sulfatos, etc.) ya que estos compiten por los sitios de unión celulares, precipitación o formación de complejos, además de ser tensoactivos y agentes quelantes [8] [9]. A pH bajos, la concentración de los iones H^+ e H_3O^+ supera a la concentración de iones metálicos en la solución y, por lo tanto, la probabilidad de que el metal se una a los sitios activos del sorbente es menor. Conforme el pH se incrementa, el efecto de competencia disminuye y los metales catiónicos tienen mayor oportunidad de ser biosorbidos [10] [11]. En el estudio de O. Higuera *et al.* 2012, se usaron hojas de café para eliminar el cromo de las aguas residuales de la industria del cuero y de electro recubrimientos de piezas metálicas (galvanoplastia). En este se encontraron que las mayores eficiencias se encuentran a pH 1, 3 y 4; siendo en pH 4 donde se obtuvo la eficiencia más alta, alrededor del 99,56%, a los 40 minutos del proceso de adsorción [12].

M. Pacheco *et al.* afirmaron que el hecho de que el porcentaje del metal atrapado disminuya en medios ácidos podría ser el resultado de la competencia que existe entre los protones H^+ y iones Pb (II) y Cd (II) por los lugares de sorción con una aparente predomino de los protones de hidrógeno, lo que limita la aproximación de los cationes del metal como consecuencia de las fuerzas de repulsión. A medida

que se aumenta el pH del medio, por una parte, este efecto de competencia disminuye y, por otra, la solubilidad del Pb (II) y Cd (II) también disminuye favoreciendo la formación de hidróxidos del metal correspondiente [13]. Tan utilizó granos de café gastados (durante 10 minutos con agua hirviendo) para adsorber cobre de soluciones acuosas. Los granos fueron utilizados después de ser molidos y tratados con ácido nítrico diluido. Los resultados obtenidos en la investigación mostraron que la capacidad de adsorción del café es altamente dependiente del pH de la solución metálica, de la concentración inicial y de la fuerza iónica. Se reporta que el incremento en el pH produce un incremento en la capacidad de adsorción. Sin embargo, a pH mayores de 5,5, el cobre tiende a precipitar (incluso a concentraciones bajas de 2 mg/L), por lo cual la disminución de la concentración de cobre observada en los experimentos se debe no sólo a la adsorción sino a la precipitación del cobre. La capacidad de biosorción reportada es de 87 µmol/g utilizando una dosis de adsorbente de 0,6 g/L [14].

Temperatura: la sorción en ciertos casos es un proceso endotérmico y funciona adecuadamente a temperaturas moderadas; sin embargo, otros autores mencionan que, con un aumento significativo de la temperatura, el proceso podría convertirse en exotérmico. El aumento de la capacidad de adsorción de metales con el aumento de la temperatura se atribuye a la ruptura de los enlaces, que a su vez incrementa el número de sitios activos o su afinidad en el proceso de captación del metal. Sólo cuando se estudia el proceso con biomasa viva o metabólicamente activa se puede observar que las variaciones en la temperatura podrían afectar las células y metabolismo de los microorganismos [8]. Tokimoto *et al.* estudiaron la adsorción de plomo a bajas concentraciones (<200 µg/L) sobre café molido proveniente de 5 tipos de granos: *Coffea robusta* (Tailandia), *Coffea arabica* (Guatemala, Jamaica, Tanzania y Hawai). Los resultados muestran que la cantidad de plomo adsorbido sobre café molido no depende de la clase de granos de café ni de la temperatura a la cual los experimentos fueron llevados a cabo [15]. Qaiser *et al.* investigaron la remoción de plomo y cromo (IV) con hojas de *Ficus Religiosa*. En este estudio se evidenció que, si se mantienen contantes el pH y la concentración de los metales, la adsorción de cromo se incrementa considerablemente a 40°C, y luego comienza a disminuir ya que alcanza el equilibrio. Con relación al plomo, un aumento en la temperatura de 30°C a 50°C disminuye la adsorción, toda vez que este aumento genera cambios en la textura del material adsorbente. Para este metal la temperatura óptima fue de 25°C [16].

Tiempo de contacto: M. Pacheco *et al.* hallaron que con las hojas de café, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la retención de Pb y Cd se produce en forma rápida en los primeros 30 minutos y se alcanza el equilibrio cerca de los 90 minutos, siendo menor en el Cd que en el Pb; esto sugiere que probablemente existe unión entre el ion y los sitios activos y que tiene lugar preferentemente en la superficie del sólido; además, tiene poca importancia la difusión al interior de la partícula. Al aumentar la dosis del adsorbente la eficiencia de adsorción aumenta, aunque la cantidad adsorbida por unidad de masa disminuye. En principio, con más

adsorbente presente, los sitios de adsorción o grupos funcionales también aumentan, por lo tanto, se incrementa la eficiencia en la remoción de metales pesados.

Concentración inicial de los metales pesados: a mayor concentración inicial de los metales en la solución, se reduce la adsorción debido a las limitaciones de sitios activos en la superficie del adsorbente (hay mayor cantidad de iones que sitios disponibles para el intercambio) [17] [18]. HDjati y Hunter mencionan en su estudio de remoción de cobre, zinc, cadmio y plomo, con granos de café residual, que a concentraciones menores a 10 mg/L el porcentaje de remoción de los metales es constante, pero cuando las concentraciones son mayores a 100 mg/L el porcentaje de remoción se incrementa considerablemente [19]. En su artículo de biosorción usando sorbentes de bajo costo, Arief *et al.* mencionan que la concentración inicial actúa como una fuerza impulsora para superar la resistencia a la transferencia de masa para el transporte de iones metálicos entre la solución y la superficie de la biomasa [20].

Dosis del adsorbente: al inicio la adsorción es muy rápida, especialmente a dosis mayores del adsorbente, debido a que hay más sitios disponibles en la superficie para capturar metales, gracias a la gran área superficial del adsorbente; posteriormente se alcanza el equilibrio, siendo más lenta la adsorción, pues en esta etapa se da la difusión intrapartícula [21] [22]. Arief *et al.* reiteran que al aumentar la dosis del adsorbente la eficiencia de adsorción aumenta, aunque la cantidad adsorbida por unidad de masa disminuye. En principio, con más adsorbente presente, los sitios de adsorción o grupos funcionales también aumentan [20]. O. Higuera *et al.* también mencionan en su estudio que la eficiencia de la adsorción de cromo por parte de la hoja de café triturada depende de la cantidad de biomasa que esté en contacto con la disolución sintética de cromo (VI); es de esperar que a mayor cantidad de masa de hoja de café seca y triturada mayor será la adsorción del Cr [12].

Presencia de varios metales en la solución: en soluciones binarias o de mayor presencia de iones metálicos hay competencia de iones o mayor afinidad de alguno de ellos por los sitios de adherencia en la superficie del adsorbente, motivo por el cual la sorción decrece para ciertos tipos de metales [23] [21] [20]. O. Higuera *et al*. evidencian que la presencia de otros iones es determinante para la adsorción de cromo por la hoja de café, presentándose competitividad de los metales para ser adsorbidos y disminuyendo el porcentaje de adsorción del 99% al 80% a los 15 minutos de iniciado el proceso y reduciendo su eficiencia a medida que el proceso transcurre hasta un 60% a los 60 minutos [12].

1.2 Isotermas de adsorción y cinéticas usando residuos de café en sistemas tipo lotes

Diferentes isotermas se pueden utilizar para describir la adsorción de los iones metálicos. Por ejemplo, Cubides encontró que la isoterma de Freundlich presenta un mejor ajuste que la de Langmuir en la remoción de Cr (IV) en aguas residuales del proceso de curtido, usando residuos de café (cuncho) y carbón activado elaborado a partir de este; además, halló que la cinética de segundo orden presenta el mejor ajuste y concluyó que los residuos de café sin tratar presentan una capacidad de adsorción por gramo baja en comparación con otros adsorbentes, sin embargo, al ser un excedente del proceso de preparación del café, se constituye en una buena alternativa para darle valor agregado a estos residuos [24].

Quintana *et al.* investigaron el uso de cascarilla de café pretratada y sin pretratar, así como del carbón activado obtenido a partir de esta, para remover iones de Ni(II) de soluciones acuosas. Se encontró que la isoterma de Langmuir presenta el mejor ajuste en los tres casos. Para una concentración de Ni (II) de 20 mg/L, el carbón activado obtuvo el mayor porcentaje de remoción y la cascarilla pretratada fue la de peor desempeño. La dosis óptima encontrada fue de 5 g/L para el carbón activado y de 2 g/L para la cascarilla de café y la cáscara pretratada. La mejor opción sigue siendo el carbón activado seguido de la cascarilla sin tratar y la cascarilla tratada por su gran capacidad de adsorción de iones de Ni (II). La capacidad de adsorción del carbón con cerca de 2,5 mmol Ni(II)/g duplica la de cascarilla sin pretratamiento [25].

En la investigación de cinética de bioadsorción de cadmio (II) y plomo (II) con biomasa residual del grano de café, obtenido del beneficio por vía húmeda, M. Pacheco *et al.* encontraron en los resultados experimentales que los modelos de pseudo primer orden y Elovich son los que mejor reproducen los valores obtenidos y explican al 97,5 y 98% de incertidumbre. La retención de Pb (II) aumenta a medida que pasa el tiempo, sin embargo, disminuye al alcanzar el equilibrio. En el caso del Cd (II), los modelos pseudo primer orden, Elovich y reversible de primer orden son los que mejor reproducen los valores obtenidos y explican al 98, 93 y 99% de incertidumbre. La retención de Cd (II) es menor que la obtenida con el Pb (II); en este caso también ocurre un proceso reversible, lo que puede estar relacionado con que el Cd (II) tendría menor afinidad hacia el sólido adsorbente y que la interacción sólido-metal es más débil [13].

E. Bustamante, en la investigación de adsorción de metales pesados con residuos de café modificados químicamente, evidenció que la capacidad para adsorber el Pb y Cu aumenta con el grado de modificación de los residuos de café, obteniéndose las mejores capacidades de adsorción en los residuos de café modificados con

ácido cítrico 0.6 M. Este comportamiento se atribuye al incremento de los grupos carboxílicos, conforme aumenta la concentración de ácido cítrico utilizado en el proceso de modificación. La isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta a los datos experimentales dado que presenta los mayores valores de (R^2). Con relación a la cinética, se encontró que un rápido incremento en la capacidad de adsorción se observa durante los primeros minutos iniciales y después de esto la capacidad de adsorción se mantiene constante en un tiempo aproximado de 200 y 500 min para el Cu y Pb, respectivamente. Durante la etapa inicial de adsorción un gran número de sitios en la superficie de los residuos de café están disponibles para la adsorción, después de esta etapa los sitios vacantes en la superficie son difícilmente ocupados debido a que se encuentran en la superficie interna de los residuos. El tiempo requerido para llegar al equilibrio es de 8 y 4 horas para el Pb (II) y Cu (II) respectivamente. Los experimentos se realizaron con un pH inicial de 4 y no se controló el pH durante su desarrollo. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Pseudo-segundo orden [3].

Cerino *et al.* usaron residuos de café molido para reducir las concentraciones de cobre de soluciones acuosas. Al caracterizar estos residuos se evidenció la presencia de grupos funcionales como los hidroxílicos, carboxílicos y fenólicos, así como lignina, celulosa y hemicelulosa en un 9,1%, 34,6% y 46,1%, respectivamente. Los autores citados afirman que el alto contenido de hemicelulosa y de grupos funcionales favorece la adsorción, toda vez que estos son sitios propicios para el intercambio de cationes, como es el caso de los metales pesados. El sistema se vio mejor representado por la isoterma de Freundlich y por una cinética de pseudo segundo orden. Finalmente, en este estudio se concluye que la resistencia a la transferencia de masa se reduce a velocidades de agitación >200 rpm/min y que al pretratar los residuos de café con hidróxido de sodio, se incrementa la capacidad de adsorción [5]. Minamisawa *et al.* demostraron la capacidad de adsorción de cadmio y plomo utilizando diversos biomateriales (té verde, quitosan y residuos de café). Los resultados obtenidos mediante residuos de café mostraron una cinética de adsorción rápida (80% de adsorción para ambos iones metálicos en 20 minutos) y un tiempo de equilibrio de 40 min. Asimismo, realizaron el estudio del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción, resultando un valor óptimo de pH de 4 y 6,7 para el plomo y cadmio, respectivamente [26]. Estos autores también estudiaron la remoción de cadmio y cobre utilizando granos de café tostados de la variedad Coffea Arabica proveniente de Brasil, Colombia y Guatemala, y de la variedad Coffea Robusta proveniente de Indonesia. Los resultados obtenidos demostraron que, sin importar la variedad o el origen de los granos de café, la capacidad de adsorción de cadmio y cobre fue la misma: 16 y 31,6 µmol/g respectivamente, obteniéndose un 94% de remoción en 30 min. En este trabajo se sugiere que los residuos de café actúan como intercambiadores iónicos tipo ácidos, debido a las capacidades de adsorción altas obtenidas a pH 2 y 3; y que los componentes alcaloides contribuyen en mayor proporción a la capacidad de adsorción que los compuestos celulósicos, sin indicar el porcentaje de contribución ni el tipo de interacción presente [27].

1.3 Modelos matemáticos para la sorción de contaminantes en sistemas continuos

Bermúdez de Castro *et al.* usaron el modelo BDST (Bed Depth Service Time) en la remoción de plomo con semillas de aceituna en columna de lecho fijo. Este modelo reproduce de forma aceptable los datos experimentales (R^2= 0,996), obteniéndose un valor de la capacidad de sorción del lecho: N= 199,5 mg/L y de la constante de velocidad: K_a=63,10L/mg-min. Al sustituir estos valores en la ecuación del modelo, se puede obtener el tiempo de servicio para otras condiciones de operación, es decir, para otros caudales de alimentación y otras concentraciones iniciales de plomo, sin necesidad de realizar experimentación adicional. Se observa que la ecuación reproduce con bastante aproximación los resultados experimentales y, en los casos que no se ha alcanzado el tiempo de servicio o ruptura, se puede predecir este valor. También se utilizó el modelo de Thomas, indicando que este reproduce de forma aceptable los datos experimentales, especialmente a la concentración de 100 mg/L de plomo. La concentración de metal q_0 en las semillas de la aceituna varía con la concentración inicial, oscilando entre 1,539 mg/g para una concentración inicial de 10 mg/L y 1,041 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L. Estos resultados discrepan ligeramente de los obtenidos para q_e en el equilibrio; aunque el modelo de Thomas reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura, existen algunas desviaciones especialmente en la parte inicial de dicha curva. Por otra parte, la constante cinética, k_{th}, tiende a disminuir a medida que aumenta la concentración, aunque este efecto se pone de manifiesto fundamentalmente al pasar de 50 mg/L a 100 mg/L [28].

Calero *et al.* aplicaron los modelos de Adams-Bohart, Thomas y Yoon-Nelson para estudiar la sorción en una columna de lecho fijo, con corteza de pino para eliminar cobre. Con relación al primer modelo, se concluye que este reproduce de forma aceptable la parte inicial de la curva de ruptura, especialmente cuando la altura de relleno es de 13,4 cm. La capacidad de sorción volumétrica, N_0, disminuye al aumentar la altura de relleno, mientras que la constante cinética, $k_{AB,}$ aumenta, lo que indica que el proceso de sorción se produce de forma más rápida. El modelo de Thomas no reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por los bajos valores de R^2 obtenidos. Además, si se comparan los valores de la máxima concentración de soluto en la fase sólida, q_0, con los resultados experimentales, se observa que son bastantes inferiores a estos. Finalmente, el modelo de Yoon-Nelson al ser matemáticamente igual al de Thomas, dio lugar a los mismos resultados de ajuste, por tanto, no reproduce de forma aceptable las curvas de ruptura. No obstante, los valores del tiempo requerido para retener el 50% del metal inicial, τ, son del mismo orden de magnitud que los obtenidos experimentalmente, lo que coincide con lo encontrado por diversos investigadores [29]. Este mismo autor estudió la remoción de Ni (II) en columna de lecho fijo con cáscara de piña. En dicha investigación se usó el modelo de BDST (Bed Depth Service. Time), encontrando que este reproduce de forma aceptable los

datos experimentales (R^2=0.977), obteniéndose un valor de la capacidad de sorción del lecho: N_0=1130 mg/L y de la constante de velocidad: K_a=9.068·*10^{-4} L/mg·min [30].

Dávila Guzmán usó residuos de café en la remoción de metales pesados a partir de columnas empacadas y por lotes. Utilizando el modelo Bohart–Adams, se determinó que este es capaz de predecir las curvas de ruptura satisfactoriamente a concentraciones menores de 0,06 mmol/L. Posteriormente, cuando la concentración en el efluente es mayor a 0,06 mmol/L, el modelo muestra una gran discrepancia con los datos experimentales en los tres metales estudiados (Cd, Cu y Pb). Dicho modelo considera la resistencia a la transferencia de masa externa como despreciable en la simulación de las curvas de ruptura, lo cual podría generar la desviación del modelo con respecto a lo datos experimentales y puede ser utilizado en la predicción del tiempo de ruptura, ya que, en concentraciones bajas del efluente, el modelo es capaz de predecir los datos experimentales satisfactoriamente. No obstante, el parámetro Q_0 no puede utilizarse en la predicción de la capacidad de la columna debido a la alta desviación obtenida, la cual permite inferir que el modelo de Bohart-Adams puede ser utilizado como una simulación matemática mas no como una representación física del proceso de adsorción de metales pesados mediante RSCT. El modelo de Thomas no es capaz de predecir la curva entera de ruptura, mostrando una mayor desviación a concentraciones altas de metal ($C/C_0 > 0,5$). La mayor desviación del modelo es presentada en la simulación de la curva de ruptura de los iones Pb, mientras que la menor desviación es obtenida en la simulación de la adsorción de iones Cd. La desviación de los datos experimentales presentada por el modelo de Thomas puede deberse a las suposiciones hechas en el desarrollo del modelo. Este modelo desprecia la resistencia a la transferencia de masa externa e interna, permitiendo inferir que puede tener un efecto significativo en el proceso de sorción. Por otra parte, el modelo de Thomas considera una cinética de adsorción de segundo orden, lo cual puede originar también la desviación del modelo ya que el mecanismo de sorción de iones metálicos en los ensayos de la investigación fue propuesto como un intercambio iónico [6].

Como se mencionó anteriormente, Djati y Hunker investigaron la remoción de cobre, zinc, cadmio y plomo con residuos de café molido, a través de una columna con su respectiva curva de ruptura. Se encontró que casi el 100% de estos metales fue eliminado de la solución, tomando como referencia el pH y caudal. La columna fue empacada con 0,5 g de residuos de café y fue alimentada con 100 mL de solución a un caudal de 3 mL/min. La curva de ruptura se dio a los 97 mL para el caso del Cu, cuya concentración es de 10mg/L. Las concentraciones máximas removidas fueron 498,4, 115,6, 37,6 y 19,4 mg/L, para el Pb, Cd, Zn y Cu, respectivamente [19].

Hernández Sánchez investigó la influencia del tamaño de partícula en la sorción de plomo con raspo de uva. Utilizando el modelo de Thomas en un sistema de columna en continuo, se observó que los valores del modelo que determinan la concentración máxima del soluto en la fase sólida son muy próximos a los valores experimentales de mg de Pb (II) adsorbidos por gramo de raspo de uva. Puesto que el modelo cinético de Thomas considera que la sorción está controlada por la transferencia de materia y no por la reacción química, se concluyó que la adsorción del plomo se lleva a cabo principalmente por el método de transferencia de materia [31].

Cruz Olivales abordó el proceso dinámico para la sorción de Pb (II) de soluciones acuosas utilizando una columna empacada con cáscara de pimienta (pimenta dioica l. merrill). Allí se determinó la capacidad de sorción de la columna, evaluando las curvas de ruptura a diferentes concentraciones iniciales (50-500 mg/L) de mezclas simples y binarias. La capacidad de sorción máxima de la columna fue de 9 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 sorción de la columna decrece considerablemente por la presencia de otro componente en la mezcla. El proceso de sorción 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 [32].

2. Problema de investigación

Los lixiviados de los rellenos sanitarios son una de las principales fuentes de contaminación hídrica, toda vez que presentan un sinnúmero de componentes de naturaleza orgánica e inorgánica de difícil tratamiento. Entre dichos contaminantes se encuentran los metales pesados, especialmente el Cu, Pb, Cr y Hg, cuya concentración puede superar los límites permisibles establecidos normativamente, situación que ocasiona efectos negativos sobre los ecosistemas y las comunidades.

A través del tiempo se han implementado diferentes mecanismos para el tratamiento de metales pesados en medios acuosos, uno de ellos es la sorción. Dentro de los adsorbentes usados en el tratamiento de efluentes con metales pesados, se encuentra un sin número de materiales, algunos de ellos de naturaleza orgánica, cuya fuente de generación corresponde a los excedentes de procesos agrícolas e industriales. Uno de dichos materiales es la pulpa de café, cuya generación en Colombia representa altas cantidades, toda vez que se disponen de grandes extensiones de tierra cultivadas con el grano. La pulpa de café se constituye entonces en un excedente agroindustrial obtenido por vía húmeda en la mayoría de los casos, debido a que se requiere extraer el grano para ser procesado y comercializado posteriormente. Actualmente, la pulpa de café se composta, se dispone en el suelo o es llevada a rellenos sanitarios, sin embargo, dado su alta generación se convierte en un residuo cuyo potencial ha sido poco estudiado, por lo tanto, se requiere buscar nuevas alternativas para su adecuada gestión, dentro de ellas su procesamiento para el tratamiento de aguas residuales, a través de la sorción.

La sorción considera diferentes variables que condicionan el proceso, tales como: concentración de los contaminantes, pH, tiempo de contacto con el adsorbente y dosificación; no obstante, se disponen de modelos matemáticos limitados con cinéticas químicas probadas, que incluyan todas las resistencias a las transferencias de masa de las fases que intervienen en este proceso. Caso contrario sucede con los tratamientos convencionales (físicos, químicos, eléctricos o su combinación) en los cuales se remueven los contaminantes en mención con altos niveles de eficiencia y en los cuales las cinéticas químicas y modelos matemáticos propuestos se ajustan a lo reportado en la literatura, lo que los convierte en sistemas costo-efectivos.

Por lo anterior, la investigación que se presenta a continuación, busca utilizar el potencial de la pulpa de café dada su naturaleza, para el tratamiento de metales pesados, incorporándola a un tratamiento previamente estudiado como es la sorción, tomando como referencia criterios modelación, que incluyan las resistencias a las transferencias de masa que el proceso implica, debido a que actualmente se carece de información suficiente en el tema.

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo General

Proponer un modelo semifísico de base fenomenológica que permita estudiar la sorción para la remoción de Cu y Pb de soluciones complejas como son los lixiviados de rellenos sanitarios.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar los valores de las variables del proceso como son la concentración inicial del metal, dosis del adsorbente, tiempo de contacto y pH a través de ensayos en lotes y en continuo.
- Validar los resultados encontrados experimentalmente en la sorción con los modelos matemáticos existentes.
- Formular un modelo que incluya los mecanismos de la sorción y las transferencias de masa que allí ocurren.

2.2 Hipótesis y pregunta de investigación

¿Es posible obtener un modelo matemático semifísico de base fenomenológica que incluya la cinética de sorción para la remoción de Cu y Pb en soluciones acuosas complejas (lixiviados de rellenos sanitarios), considerando las resistencias de transferencias de masa de las fases que intervienen en el proceso?

El proceso se estudia interviniendo variables como la dosis del sorbente, tiempo de contacto y pH, contando con una aproximación al fenómeno de la adsorción y leyes que la gobiernan.

2.3 Alcance

La investigación tiene por alcance comprender el fenómeno de la sorción a partir de las leyes que gobiernan el proceso. A partir de esta comprensión se podrá escalar en condiciones reales el tratamiento de los lixiviados de los rellenos sanitarios, de tal forma que puedan cumplirse los requerimientos normativos en la materia. Con relación al modelo semifísico de base fenomenológica, este permitió conocer las dinámicas del proceso, así como las relaciones que pueden presentarse entre ellas. La estructura del modelo se obtuvo desde los balances de materia, conseguidos a

partir de las trasferencias de masa de las fases líquido-sólido, mientras que sus parámetros se obtuvieron empíricamente a partir de datos experimentales.

De igual manera la investigación permitió explorar nuevas formas de uso para la pulpa de café, residuo que se genera en grandes cantidades en Colombia debido a que este se constituye en el principal cultivo agrícola en nuestro país.

3. Marco teórico

En este capítulo se describen las bases teóricas que soportan los ensayos de adsorción y las técnicas experimentales desarrolladas para el cumplimiento de los objetivos propuestos. Del mismo modo se relacionan los modelos matemáticos usados en cinéticas químicas, relaciones de equilibrio en sistemas mono y multicomponentes y sistemas tipo columna.

3.1 Adsorción *vs.* Sorción

En la adsorción, moléculas o átomos de una fase fluida se difunden a la superficie de un sólido de alta porosidad y se enlazan con la superficie del sólido o son sostenidos allí por fuerzas intermoleculares débiles. Recientemente se han desarrollado variaciones de la adsorción convencional a través de adsorbentes naturales con presencia de microrganismos, residuos de procesos industriales y/o agrícolas, o plantas, adquiriendo entonces el nombre de sorción. Dicho término se utiliza para referirse a la captación de algunos contaminantes que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción e intercambio iónico. El proceso básico de sorción es igual al de adsorción y utiliza los mismos modelos matemáticos para cuantificar la remoción de un metal, en particular de una solución contaminada con este [33], [34].

La adsorción es un fenómeno gobernado por la difusión. Para que una partícula de soluto pueda ser adsorbida en la superficie de un poro del adsorbente, el soluto tiene que pasar del seno de la fase líquida a la superficie de los poros del adsorbente. En este proceso existen varias resistencias al movimiento del soluto, las cuales están relacionas con la difusión en el seno del líquido, en el seno del adsorbente y en los poros del adsorbente. Todas estas resistencias a la difusión están sustentadas en la primera ley de Fick, la cual dice que el flujo difusivo que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración. En situaciones en las que existen gradientes de concentración de una sustancia, se produce un flujo de partículas que tienden a homogenizar la solución y volver uniforme la concentración.

3.2 Tipos de adsorción

- ***Adsorción física o adsorción de "van der Waals".*** Es el resultado de las fuerzas intermoleculares. Ocurre por la atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida [35]. Inicialmente el proceso se da en monocapas, y posteriormente en multicapas. Es un proceso exotérmico en el que los calores liberados, ΔHads (aprox. 20-40 kJ/mol), son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida [36].

- ***Quimisorción o adsorción activada***. Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos. Se presenta formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato. Generalmente este proceso es exotérmico puesto que se considera espontáneo [36].

3.3 Mecanismos de la adsorción

En un proceso de adsorción sólido- líquido la transferencia del soluto se caracteriza, generalmente, por presentarse ya sea a través de transferencia externa de masa (capa límite de difusión), por mecanismos de reacción, o por ambos. La dinámica de adsorción puede ser descrita a través de los siguientes pasos consecutivos:

- Transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión y/o convección. (micro-torbellinos o eddies).
- Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.
- Difusión del soluto en el interior de los poros bulto bajo los efectos del gradiente de concentración, regida por la difusión molecular.
- El soluto se une al sitio de adsorción por medio de una reacción de superficie (fisiosorción, quimisorción o ambas).

Estas etapas se efectúan en serie, siendo más lenta la que impone la cinética. Para la mayoría de los autores las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto, la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del poro es la que controla la cinética de adsorción [37] [15] [38].

3.4 Tipos y características de adsorbentes

En la adsorción convencional y en los nuevos desarrollos se usan diferentes adsorbentes comerciales, los cuales deben contar con las siguientes características para lograr un proceso efectivo: *i)* alta selectividad para permitir una rápida separación, *ii)* uso de cantidades mínimas, *iii)* cinética favorable y propiedades de transporte para una rápida sorción, *iv)* estabilidad química y térmica además de baja solubilidad en contacto con el fluido, *v)* dureza y fuerza mecánica para evitar aplastamientos y erosión, *vi)* alta resistencia a las incrustaciones para lograr larga vida, *vii)* no tender a reaccionar químicamente, *viii)* capacidad para ser regenerado,

ix) tendencia a fluir libremente para facilitar el llenado y vaciado de recipientes donde se lleva el proceso, *x)* bajo costo [37].

Es importante mencionar que los adsorbentes deben contar con una gran área superficial y alta porosidad. Dentro de los principales adsorbentes convencionales se encuentran [37] [35] [39]:

- *Arcillas naturales o tierras de Fuller*
- *Sílica gel*
- *Carbón activado*
- *Zeolitas*
- *Adsorbentes poliméricos*

Con relación a sorbentes, podemos encontrar los siguientes [40] [41] [42]:

- **Algas:** poseen grupos funcionales como hidroxilos, carboxilos, amino, fosforilo, sulfhidrilo, etc, los cuales confieren una carga negativa a la superficie de las células para que los iones metálicos que tienen carga positiva se adhieran a su superficie. Una característica importante de las algas es su gran área superficial y alta afinidad para formar enlaces, razón por la cual permiten mayor captación del contaminante a remover. La biomasa retiene aproximadamente el 90% de su capacidad original, reacciona espontánea y exotérmicamente, con tiempos de retención inferiores a 120 minutos. Se ha encontrado que a altas concentraciones de contaminantes no son muy eficientes.
- **Hongos:** presentan gran abundancia a nivel natural y por excedentes de fermentaciones industriales. Su pared celular está compuesta de quitinas, proteínas y otros compuestos que tienen grupos funcionales para la quelación con los metales pesados. Dentro de las especias más usadas se encuentran Aspergillus *niger, Phanerochaete chrysosporium, Schizophyllum commune, Rhizopus arrhizus, Mucor sp, Saccharomyces sp.* entre otros. Se han encontrado tasas de remoción superiores al 96%, tiempo de contacto aproximado de 120 minutos y pH óptimos entre 5 y 7.
- **Levaduras:** se utilizan en la producción de bebidas alcohólicas. Al ser desechadas por las industrias que las emplean serían un sorbente económico con gran potencial para aprovecharse.
- **Bacterias:** la carga negativa de grupos funcionales como los carbonilos permiten la captura de cationes metálicos. Las cargas de metales son superiores al 10% del peso seco y tienen una eficiencia de eliminación >99%.
- **Residuos agrícolas:** cuentan con materiales lignocelulósicos compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa. También poseen azúcares, proteínas y lípidos que les proporciona grupos funcionales como

alcoholes, aldehídos, carboxilatos, fenoles, cetonas y éteres, entre otros. Una de sus ventajas es que se pueden utilizar con o sin un procesamiento mínimo. Son económicos y están disponibles fácilmente, toda vez que muchos de ellos son dispuestos en rellenos sanitarios, además, su uso posibilita el delineamiento de estrategias ambientalmente favorables, dado que se contribuye a la disminución de su problema actual de acumulación. Algunos ejemplos de sorbentes utilizados para la eliminación de metales pesados son: bagazo, residuos de manzana, cáscara de banano, residuos de café, tallos de uva, aserrín, semillas de aceituna, cáscara de naranja, residuos de la molienda del papel, corteza o viruta de pino u otras especies arbóreas, cáscara de arroz , cáscara de nuez, entre otros [43].

3.5 Curvas de equilibrio en soluciones en mezcla

Cuando se tiene una mezcla de dos o más adsorbatos en lugar de uno simple, los compuestos pueden experimentar tres situaciones, a saber: incrementar la adsorción, actuar independientemente o interferirse mutuamente.

En estos casos, las posiciones finales del equilibrio están gobernadas solamente por fuerzas adsorbentes termodinámicas, así las interacciones de equilibrio competitivas están teóricamente sujetas a una descripción matemática exacta y sistemática.

Para sistemas multicomponentes, las isotermas más utilizadas para describir el equilibrio del proceso incluyen los modelos de Langmuir extendido, Langmuir extendido modificado y Freundlich multicomponente [44] [45]. En el Anexo 1 se describen dichos modelos así como aquellos de los sistemas monocomponentes.

3.6 Cinéticas de adsorción

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio [46]. Está determinada por condiciones de operación tales como la velocidad de flujo, temperatura, concentración, presión, así como por otras variables relacionadas con el tipo de sistema y tamaño del equipo.

La velocidad de adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación puede ser establecida mediante el empleo de modelos que involucran coeficientes de trasferencia de masa. Está determinada por condiciones de operación tales como

la velocidad de flujo, temperatura, concentración, presión, así como por otras variables relacionadas con el tipo de sistema y tamaño del equipo [47] [48].

Cuando se trata de sistemas en los que hay presencia de dos o más componentes se pueden usar los modelos cinéticos tradicionales, pero teniendo en cuenta las concentraciones de cada uno de los colorantes en el sistema multicomponente [44].En el Anexo 2 se presentan los principales modelos cinéticos usados en la sorción en sistema tipo lotes, con sus respectivos órdenes y ecuaciones.

3.7 Punto de carga cero

El punto de carga cero (PCZ) se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, donde el número de sitios positivos y negativos es igual. Así, la determinación del PCZ del adsorbente de interés permite establecer la distribución de cargas sobre su superficie y con ello su capacidad particular para retener contaminantes iónicos, tales como colorantes y metales. Así mismo, el PCZ señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica [44].

3.8 Titulación potenciométrica

Es una técnica analítica en la que una cantidad de analito (A) presente en una muestra, se calcula a partir del volumen de una solución de reactivo (B) de concentración exactamente conocida. El punto en el que se ha adicionado el volumen de reactivo necesario para reaccionar estequeométricamente con el analito se llama punto de equivalencia, y permite determinar el valor del pH al cual tiene lugar la protonación-desprotonación de los grupos ácidos presentes en la superficie del sorbente y, por tanto, las características de los mismos [49].

3.9 Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica

Los modelos semifísicos de base fenomenológica (MSBF) son un punto intermedio ente los empíricos (caja negra) y los físicos o fenomenológicos (caja blanca). Su estructura representa las dinámicas del proceso y las relaciones que existen entre ellas y se determina a través de balances de materia, energía y cantidad de movimiento en estado transitorio (balance dinámico). Con esto se obtiene la parte fenomenológica del modelo (estructura). Luego se pueden identificar los parámetros

a través de modelos empíricos, pero ya con la estructura fija desde los balances. Son entonces estos parámetros la parte empírica del modelo [50].

La universalidad del principio de conservación le da a la estructura del MSBF un fundamento fenomenológico fuerte, además de dotarlo de características muy interesantes; obviamente, esta debe complementarse con ecuaciones para definir los parámetros del modelo. Tales ecuaciones, denominadas ecuaciones constitutivas, por lo general hacen referencia a condiciones cinéticas o a fenómenos de transporte en el proceso. Muchas veces las ecuaciones constitutivas resultan de carácter empírico (correlaciones desde datos experimentales). En tal caso, se dice que el modelo es de base fenomenológica puesto que toma su estructura de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento del proceso. Semifísico porque adiciona a la estructura dada por el fenómeno (modelo físico o de primeros principios) formulaciones empíricas para varios de sus parámetros [51].

4. Metodología

En el presente ítem se describe cada uno de los métodos experimentales aplicados para la modificación y caracterización de la pulpa de café, preparación y caracterización de lixiviados, así como la elaboración de ensayos de adsorción de metales pesados a través de cinéticas y ensayos en sistemas lotes y columna.

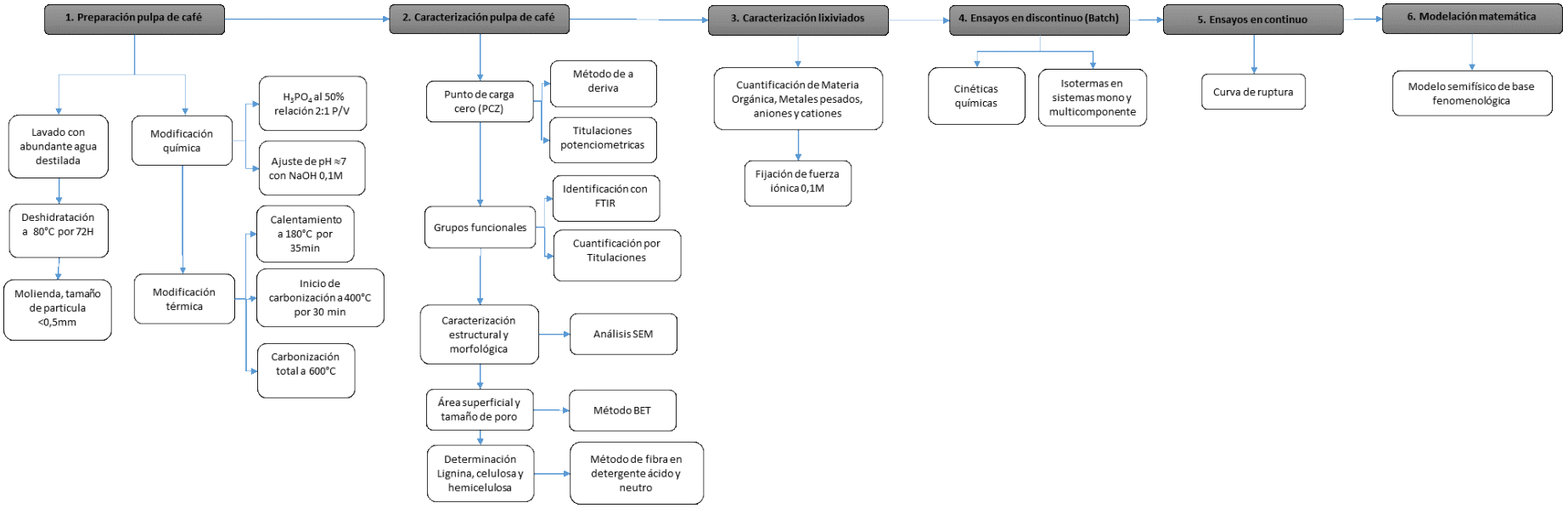


Figura 1. Diagrama de flujo de metodología experimental implementada

4.1 Preparación de la pulpa de café (PC)

La pulpa de café, de la variedad pergamino, fue tomada de un cultivo orgánico de una finca cafetera ubicada en el municipio de Santa Bárbara (Antioquia). Esta se obtuvo por vía húmeda, al separar la corteza externa del grano. Fue lavada con abundante agua destilada, secada por un lapso de 72 horas en un horno convencional, molida y tamizada hasta obtener un tamaño de partícula menor a 0,5 mm. Se almacenó en bolsas con cierre hermético a fin de no ganar humedad. Esta pulpa de café sin ninguna modificación se denominará de ahora en adelante PCSM.

Para la modificación química, la pulpa de café preparada anteriormente se mezcló con ácido fosfórico (H_3PO_4) al 50%, en una relación de 2:1 V/P (2 litros de ácido por cada kilogramo de pulpa), por un lapso de 48 horas. Fue enjuagada con abundante agua destilada para retirar la mayor cantidad de ácido y su pH fue ajustado en un rango de 6,5 a 7 con NaOH 0,1 M. La muestra se filtró y fue puesta a 150°C por 24 horas para retirar humedad. La modificación térmica o carbonización, posterior a la modificación química, se realizó en tres fases, de acuerdo con el método propuesto por Pap *et al.*, 2017 [52]. En la primera fase, el material fue puesto en crisoles dentro de una mufla, calentándose a una tasa de 10°C por minuto, hasta los 180°C, por un lapso de 35 minutos. En la segunda fase, la temperatura se incrementó a 400°C a una tasa de 10°C por minuto, durante 30 minutos. Y en la última fase, fue llevada a la misma tasa a 600°C por un lapso de 60 minutos. Finalmente, la pulpa fue puesta en el desecador y, una vez se enfrió, fue almacenada en bolsas herméticas. Esta pulpa de café se denominará de ahora en adelante PCM.

4.2 Caracterización de la pulpa de café

4.2.1 Determinación del punto de carga cero

- **Método de la deriva**

Se prepararon soluciones tomando 500 mL de agua destilada en beakers de 600 mL, ajustando el pH de cada solución entre 2 y 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M. A estas soluciones se les añadió 0,5 g de muestra de PCM y PCSM y transcurridas 48 horas bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final con pH-metro Hach HQ 40 d. El PZC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal.

- **Titulación potenciométrica**

Se prepararon 250 mL una solución de NaOH 0,1 M y NaCl 0,1 M, con 300 mg/L de PCM y PCSM. El pH se llevó a 3 con una solución HCl 0,1 M y NaCl 0,1 M. Se tituló la solución con volúmenes constantes de NaOH 0,1 M y NaCl 0,1 M y los cambios en el pH fueron registrados, graficando el cambio en el pH *vs.* volumen del titulante, así como la primera derivada de la gráfica *vs.* volumen del titulante. El punto de carga cero corresponde al punto en el cual se presenta la protonación-desprotonación de los grupos ácidos presentes en la superficie del sorbente.

4.2.2 Determinación cualitativa y cuantitativa de grupos funcionales

La cualificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de la PCM y PCSM se realizó a través de espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Thermo Electron Nicolet 4700.

La determinación cuantitativa se realizó a través del método propuesto por Boehm´s (1966), en el cual se hace uso de bases como NaOH, $NaHCO_3$ y Na_2CO_3 que son usadas para titular las muestras del sorbente e identificar sitios ácidos de acuerdo a la fuerza mostrada. Los grupos carboxílicos fuertes se determinan mediante su neutralización con una solución diluida de $NaHCO_3$. La solución de $NaCO_3$ es usada para la determinación de ácidos débiles como los encontrados en los ésteres cíclicos llamados comúnmente lactonas. Los grupos fenólicos producen acidez muy débil que sólo pueden reaccionar con álcalis fuertes como el NaOH [53]. La temperatura en la cual se trabajó fue la del medio ambiente, alrededor de los 24ºC. La solución a titular contenía 250 mL de las bases descritas, y a la cual se le adicionó 0,075g de PCM y PCSM. Antes de iniciar el proceso de titulación las muestras fueron protonadas con HCl 0,1M por un lapso de una hora. Tanto la solución de ácido como la de base fueron mezcladas con una solución de NaCl 0,1M, para mantener la misma fuerza iónica durante la titulación.

4.2.3 Análisis morfológico y área superficial

La caracterización estructural y morfológica de la superficie de la pulpa de café modificada y sin modificar se realizó a través de un análisis SEM (Microscopía electrónica de barrido), con un microscopio EVO MA10 de Carl Zeiss del laboratorio de caracterización de materiales Se observó la estructura a diferentes escalas, así como los poros y forma hueca del sorbente. El área superficial y tamaño de poro fueron realizado por sortometría a través del método BET, por el laboratorio de Ciencias de la energía. Ambos laboratorios pertenecen a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

4.2.4 Determinación Lignina, celulosa y hemicelulosa

La lignina, celulosa y hemicelulosa fue determinada a través del método de fibra en detergente ácido y neutro en base seca por el Laboratorio de Nutrición Animal de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

4.3 Caracterización de lixiviados

Los lixiviados fueron obtenidos del relleno sanitario Neil Road de la ciudad de Chico, Norte de California (Figura 2). Los análisis realizados a dichos lixiviados a través del espectrofotómetro Hach DR-3900 fueron: DQO, nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal, carbono orgánico total. El pH se determinó a través del pH-metro Hach HQ 40d.

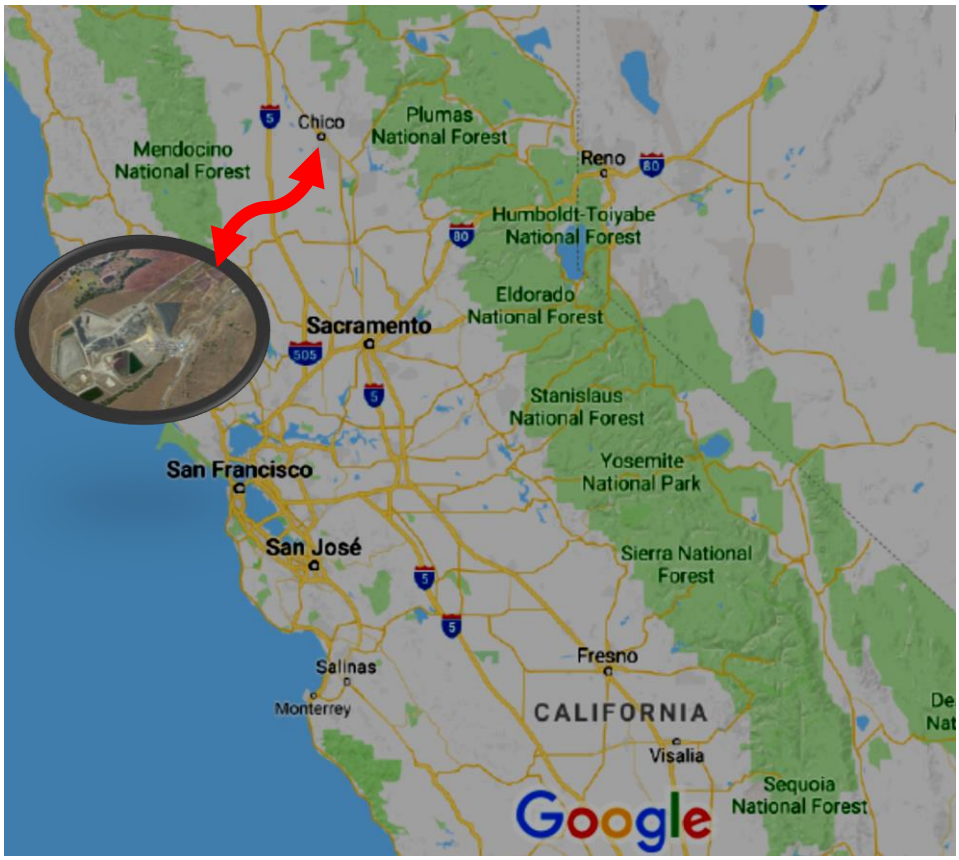


Figura 2. Ubicación del relleno sanitario Neil Road, Chico, CA.

Fuente: https://www.google.com/maps/@38.5753501,-121.2907818,8z

A los lixiviados también se les determinó aniones y cationes a través de un laboratorio privado en la ciudad de Chico-CA para calcular fuerza iónica y fijarla en los ensayos de adsorción a 0,1M con perclorato de sodio. Como ya se mencionó, los metales pesados escogidos para realizar los ensayos de adsorción fueron plomo y cobre, los cuales fueron analizados en un espectrofotómetro Thermo Electron S4 AA. El lixiviado fue conservado bajo refrigeración y su pH se mantuvo en 2 para la realización posterior de cinéticas, isotermas y curvas de ruptura.

4.4 Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental de composición central, cuya parte factorial corresponde a un diseño 2^3. La concentración inicial que conforma la región experimental se eligió tomando como referente las condiciones reales de los lixiviados en Colombia. El tiempo de contacto fue elegido de acuerdo a ensayos previos con la pulpa de café y a valores reportados por la literatura. Los ensayos se realizaron con agitación continua a 150 rpm en un equipo de test de jarras. El pH está en función del PCZ determinado a través del método de la deriva y titulaciones potenciométricas. En la tabla 1 se detalla la región experimental.

Tabla 1. Región experimental para diseño estadístico

	Factor	**Nivel**			**Estrella**	
		Bajo	**Central**	**Alto**	**+**	**-**
$\boldsymbol{X_1}$	Concentración inicial para cobre y plomo (ppm)	1	1,5	2	1,67	2
$\boldsymbol{X_2}$	Tiempo de contacto (h)	6	9	12	1,68	1,6
$\boldsymbol{X_3}$	pH	4	5	6	1,7	1,7

Para evaluar la respuesta se elige como variable dependiente la remoción total de metal pesado:

$$Y_i = C - C_0$$

Para encontrar los valores que permiten obtener la mayor remoción se utiliza el método de superficie de respuesta (RSM). Las superficies se construyen a partir de los modelos ajustados donde C es la concentración final de metal pesado después de correr cada tratamiento y C_0 la concentración inicial de metal pesado. Para encontrar los valores que permiten obtener la mayor remoción se utilizaron superficies de respuesta en cuatro experimentos que corresponden a cuatro casos: i) $i = 1$, solución de cobre; ii) $i = 2$, solución de plomo; iii) $i = 3$, cobre en solución binaria, y iv) $i = 4$, plomo en solución binaria. Las superficies se construyen a partir

de la selección de modelos adecuados, iniciando siempre desde el modelo lineal más complejo posible (3 interacciones), que tiene la siguiente forma:

$$\hat{Y}_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad \text{Ec. 1}$$

El modelo definitivo para cada caso se selecciona de tal manera que se consideren los términos significativos y teniendo en cuenta el principio de parsimonia. Por lo tanto, el modelo de cada experimento es un caso particular al modelo de la Ec. 1.

4.5 Ensayos en discontinuo (lotes)

4.5.1 Cinéticas

Las cinéticas químicas se realizaron en un sistema tipo lotes tomando como referencia las principales variables que condicionan el proceso, como son el tiempo de contacto, el pH y la concentración inicial del metal estando de forma individual y en mezcla, cuyos valores obedecieron al diseño experimental.

Experimentalmente, las cinéticas consistieron el poner en contacto los lixiviados con la PCM en agitación constante de 150 rpm en un equipo del test de jarras. La dosis de material adsorbente usada fue 1 gramo. Una vez trascurrido el tiempo de contacto, se procedió a medir las concentraciones en el equilibrio (C_e,*mg/L*) y se graficaron dichos valores en función del tiempo para determinar el orden de la reacción. El mayor coeficiente de correlación para los modelos de orden cero, uno o dos, será el que mejor se ajuste los datos experimentales. En el Anexo 2, se pueden apreciar los modelos cinéticos usados en el sistema tipo lotes.

4.5.2 Isotermas

Consistió en poner en contacto los lixiviados con los metales de manera individual y en mezcla, considerando las concentraciones, pH y tiempo de contacto óptimo, obtenidos a través del diseño experimental y las superficies de respuesta. Las dosis usadas fueron de PCM 1, 3 y 5 gramos. El sistema permaneció en una agitación constante de 150 rpm. Una vez trascurrido el tiempo de contacto, se procedió a medir las concentraciones en el equilibrio (C_e, *mg/L*) y la carga del metal adsorbido por masa de adsorbente (q_e, mg metal pesado/g adsorbente).

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos matemáticos mono y multicomponente, descritos en el Anexo 2, mediante regresión no-lineal, minimizando la suma de los errores al cuadrado (SSE, por sus siglas en inglés) a través de la herramienta Solver de Microsoft Excel ®.

4.6 Ensayos en continuo (columnas)

El escalamiento del proceso en continuo se logró mediante el uso de una columna con un lecho empacado y la realización de su respectiva curva de ruptura. Se estudió el tiempo en el que aparece el punto de ruptura y el avance de esta para determinar la operación y la respuesta dinámica de la columna de adsorción. El montaje de la columna consistió en dos jeringas de 50 mL, adheridas una a la otra con el fin de evitar el escape del lixiviado recirculado. Se realizaron ensayos con un lecho empacado a 1,5 y 3 cm de altura. El lixiviado se recirculó de manera permanente a través de una bomba peristáltica, con un flujo de 1 mL/min. Antes de iniciar con la alimentación del lixiviado, la columna fue purgada con abundante agua desionizada. Al igual que los ensayos en lotes, los tiempos de contacto, pH y concentración inicial para las soluciones monocomponente y multicomponente, se tomaron a partir de los valores óptimos obtenidos a través del diseño experimental. Las muestras fueron recolectadas cada 30 minutos, a las cuales se les determinó su concentración en el equilibrio para posteriormente ajustar los datos experimentales a los modelos matemáticos propuestos en el Anexo 3.

4.7 Modelación matemática

Para obtener el MSBF se desarrollará la metodología propuesta por [51] [54], la cual se describe a continuación:

1. ***Descripción del proceso y objetivo del modelo:*** el objetivo del modelo es responder una pregunta, y no todas aquellas preguntas que un usuario resolverá contando con la solución del modelo, ya que estas, normalmente, usan mucho más que lo que entrega la solución del modelo.

2. ***Hipótesis de modelado y nivel de detalle:*** la hipótesis no es más que una descripción o analogía sobre el comportamiento del proceso real respecto de los aspectos que se quieren modelar. Para formular la hipótesis de modelado se debe fijar un nivel de detalle (tamaño de las particiones a usar) de acuerdo con el objetivo del modelo: pregunta que responderá el modelo.

3. ***Definición de los Sistemas de Proceso (SdeP):*** cada SdeP definido se representa como una caja en un diagrama de bloques, procurando reflejar en tal diagrama la secuencia real del proceso. Para tal fin, se sugiere enlazar los bloques con flechas delgadas para los flujos de materia y flechas gruesas para los flujos de energía (térmica u otra), de modo que todas las interacciones e intercambios de materia, energía o cantidad de movimiento queden allí indicadas.

4. ***Aplicación del principio de conservación sobre cada uno de los Sistemas de Proceso (SdeP):*** se trata de plantear balances dinámicos (considerando acumulación en cada SdeP) de alguna propiedad en el sistema (masa, energía (térmica), cantidad de movimiento, otras).

5. ***Determinación de la estructura básica del modelo***: implica seleccionar entre las EB aquellas con información valiosa para cumplir con el objetivo del modelo (Paso 2). Las ecuaciones seleccionadas forman la estructura básica del modelo (EBM).

6. ***Reconocimiento y acotamiento de variables, parámetros estructurales y constantes:*** en este paso se pide listar las variables, los parámetros y las constantes del modelo.

7. ***Propuesta de ecuaciones constitutivas y establecimiento de parámetros Funcionales:*** en este paso se deben hallar ecuaciones constitutivas para calcular el mayor número de parámetros estructurales del modelo. Para toda ecuación constitutiva que se proponga se deben especificar sus parámetros (que ya se denominan funcionales) y si esos generan nuevas ecuaciones constitutivas, continuar con la especificación hasta que todo se pueda calcular porque nada se desconoce. Aquellos parámetros estructurales o funcionales sin una ecuación constitutiva para su cálculo se pueden identificar desde datos experimentales disponibles de la operación del proceso.

8. ***Conteo de los Grados de Libertad del modelo:*** (GL= # Incógnitas- # Ecuaciones). Cuando los GL del modelo matemático en cada Sistema de Proceso no se cumplen (generalmente hay más incógnitas que ecuaciones), es necesario eliminar “incógnitas”, es decir, existen parámetros del modelo que aún deben hacerse explícitos. Se hace necesario identificar parámetros en todo o en parte desde datos experimentales hasta anular los Grados de Libertad (GL) del modelo.

9. ***Construcción del modelo computacional:*** se debe seleccionar y programar un método de solución del modelo matemático, lo que produce un modelo computacional del proceso. Es necesario verificar que el modelo computacional y el modelo matemático coincidan en comportamiento, puesto que algunos ajustes de la solución computacional pueden producir resultados que no son del proceso real (por ejemplo, la aparición de oscilaciones por mala selección del paso de integración).

10 ***Validación del modelo para diferentes condiciones y evaluar su desempeño:*** implica resolver el modelo computacional ya verificado y analizar su desempeño respecto a datos reales tomados del proceso o de la literatura (validación cuantitativa), o respecto al comportamiento esperado de este tipo de procesos (validación cualitativa con conocimiento previo).

5. Resultados y discusión

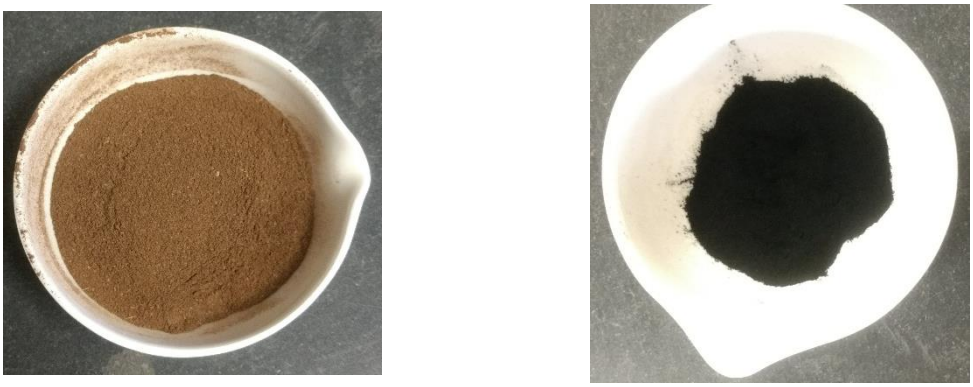
5.1 Procesamiento de la pulpa de café

En la Figura 3 a) se puede apreciar la pulpa de café obtenida por vía húmeda. Es un material cuya cáscara es color marrón oscuro y presenta gran contenido de agua. La Figura 3b, muestra la pulpa luego de un proceso de secado y molienda (tamaño de partícula > a 3 mm).

a) b)

Figura 3. a) Pulpa de café obtenida por vía húmeda; b) pulpa de café seca y molida

La Figura 4a muestra la PCSM pulverizada a un tamaño de partícula <0,5 mm y la Figura 4b muestra la PCM luego modificación química y térmica.



a) b)

Figura 4. a) PCSM b) PCM

5.2 Caracterización de la pulpa de café

5.2.1 Punto de carga cero (PCZ)

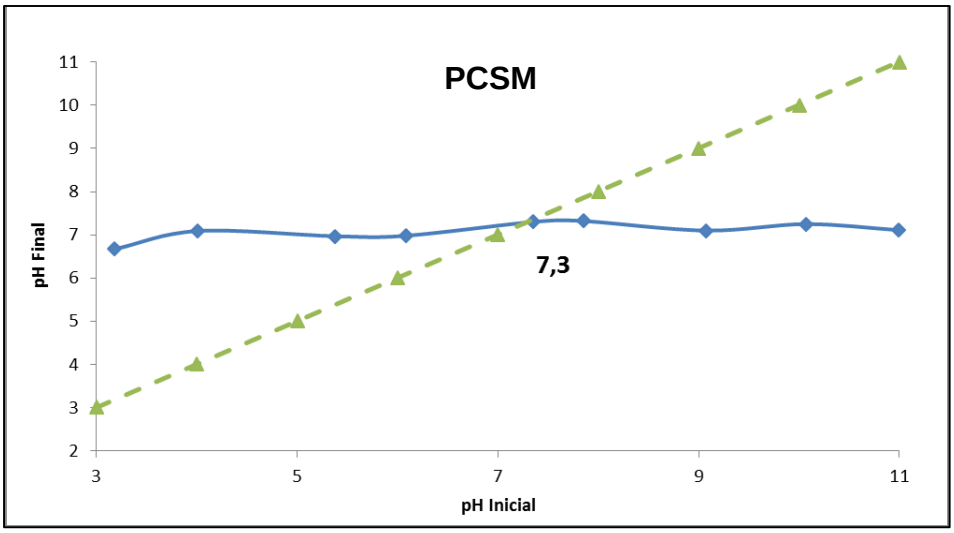
En la Tabla 2, Figura 5 y Figura 6 se presentan los resultados del punto de carga cero (PCZ) para la pulpa de café modificada y sin modificar, los cuales fueron obtenidos a través del método de la deriva y por titulaciones potenciométricas.

Para la pulpa sin modificar se observa que el PCZ se encuentra en valores neutros, mientras que, para la modificada, es ácido. No se observan diferencias significativas entre ambos métodos al determinar el PCZ, encontrándose en valores muy cercanos, tanto para la pulpa modificada y sin modificar.

En el caso particular, si la solución (lixiviado) presenta valores de pH mayores al PZC se favorecerá la adsorción de iones metálicos, toda vez que la superficie estará cargada negativamente, atrayendo cationes, como es el caso de los metales pesados. Cuando el pH de la solución se encuentra por debajo del PZC ocurre lo contrario: la superficie estará cargada positivamente y será apta para la adsorción de aniones.

Tabla 2. Punto de carga cero (PCZ) pulpa de café modificada y sin modificar

PCSM		PCM	
Método de la deriva	**Titulación potenciométrica**	**Método de la deriva**	**Titulación potenciométrica**
7,3	7,90	2,85	3,59



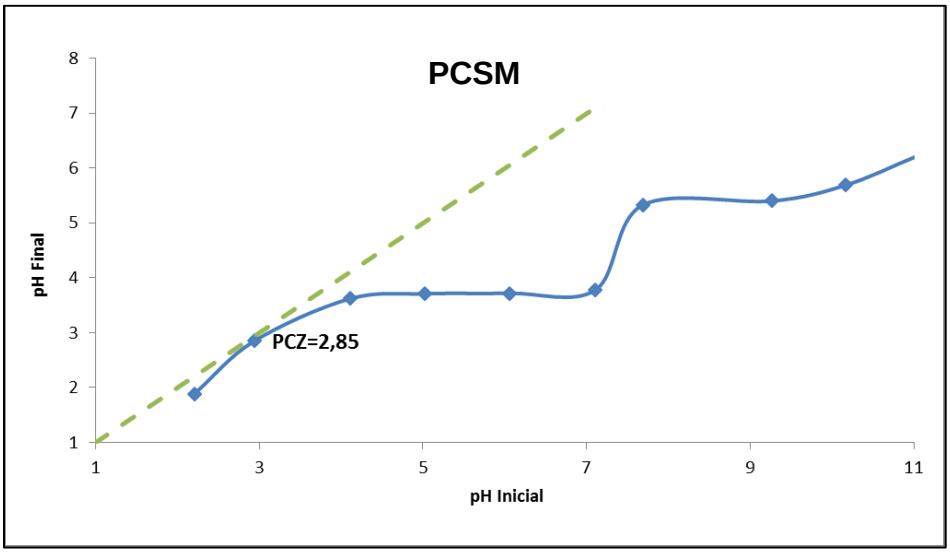


Figura 5. Punto de carga cero para PCSM y PCM, método de la deriva

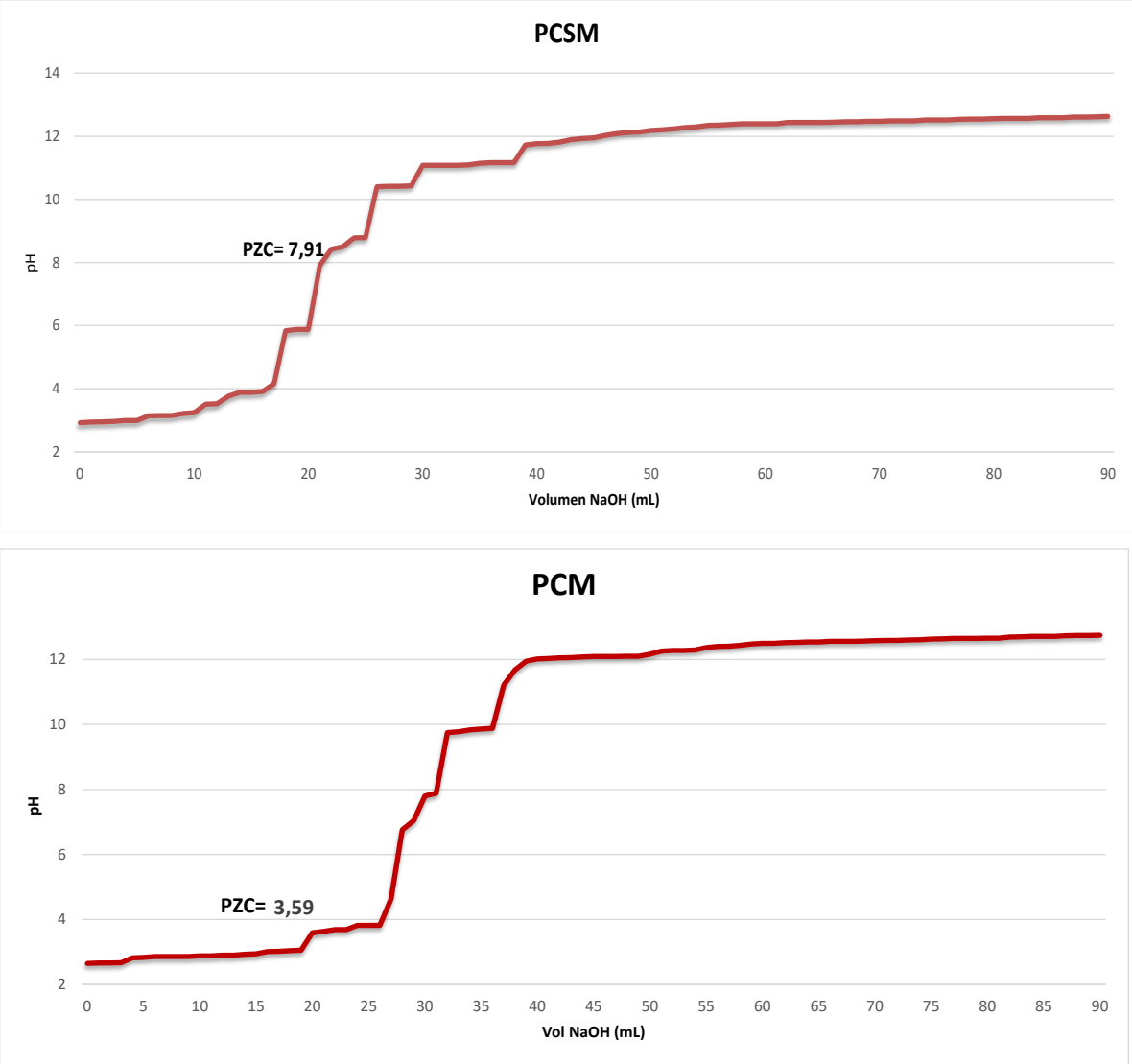


Figura 6. Punto de carga cero para PCSM y PCM, por titulación potenciómetrica

Los valores del punto de carga cero determinados en el presente estudio son muy similares a los encontrados por [3], en su estudio de remoción de metales pesados con residuos de café. En este se evidenció que el PCZ tiene un valor cercano a la neutralidad (5,5) cuando el adsorbente no ha recibido ningún tipo de modificación química, mientras que al funcionalizarlo con ácido cítrico de concentración 0,6 y 0,1M, el valor del PCZ es 2,8 y 3,9, respectivamente. Comparando los resultados con otros materiales de origen agrícola, en la investigación de la remoción de Pb y Cu con hojas de persimmon [55], se encontró que el PCZ sin realizar modificación química fue de 5,6; mientras que en el estudio de adsorción de metales pesados con semillas de ciruela, el PCZ fue 4,12 cuando el adsorbente se modificó químicamente con ácido fosfórico [52]. De igual manera, en la eliminación de metales pesados con conchas de albaricoque se encontró que el PCZ es 4,9 sin modificación química y de 5,7 cuando se modifica con KNO_3. Todo lo anterior

conduce concluir que las superficies de materiales de origen vegetal tienen la tendencia a tener pH cercanos a un punto neutro, y una vez modificados químicamente su tendencia estará en función de la naturaleza del reactivo utilizado, ya sea de ácido o alcalino.

5.2.2 Determinación de grupos funcionales

- **Análisis de infrarrojo FTIR**

Los principales picos encontrados en el espectro de la pulpa de café modificada y sin modificar responsables del proceso de adsorción, corresponden a los grupos funcionales hidroxilo, ácidos carboxílicos y alcoholes, típicos materiales provenientes de residuos de naturaleza vegetal. De acuerdo con la Figura 7, los estiramientos OH^- aparecen por los lados de 3400-3300 cm^{-1}. La señal que aparece alrededor de los 3000 cm^{-1} corresponde a las extensiones C-H saturado, siendo más apreciable en la PCSM. Por encima de 3000 cm^{-1} se observan estiramientos C=C-H, de alquenos o compuestos aromáticos, siendo más significativos en la PCSM debido a la mayor presencia de grupos fenólicos y baja escala a los carboxílicos.

Los ácidos carboxílicos presentan dos señales muy características: la primera se observa en el rango de 3400 y 2600 cm^{-1}. Es una banda muy ancha (cuando está formando enlaces de Hidrógeno), que solapa la mayor parte de los grupos funcionales que salen en esa región. Si no hay formación de enlaces de Hidrógeno la señal sale más aguda, como es el caso de la PCM. En esta banda los grupos carboxílicos tienen buena intensidad, con tendencia de media a fuerte. La otra señal es la de carbonilo, que sale por los lados de 1700 cm^{-1}. Esta señal es muy intensa especialmente en la PCM y sólo se puede mover un poco por conjugación. Entre 1600 y 1500 cm^{-1}, salen las extensiones C=C. Entre 1490 y 1390 salen las flexiones simétricas y asimétricas de CH_3, y el tijereteo de CH_2. Por 1200-1100 cm^{-1} salen los estiramientos C-O. Por todo lo anterior queda de manifiesto que la presencia de ácidos carboxílicos se vio incrementada en la superficie de la pulpa de café debido a la modificación química con ácido fosfórico.

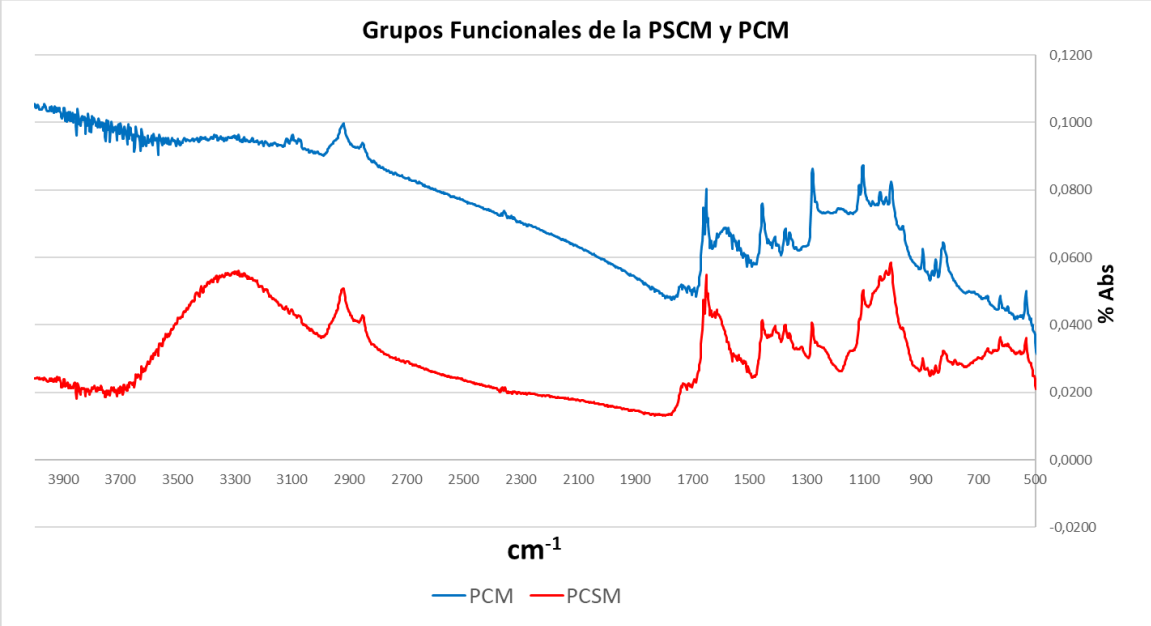


Figura 7. Análisis de grupos funcionales por FTIR

Los resultados presentados previamente son equiparables a los reportados por Dávila Guzmán (2011) en los que el material adsorbente proveniente de residuos de café presenta bandas de absorción entre los 1665 y 1750 cm^{-1}, las cuales son atribuidas al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos carbonilos, siendo más intensas en los residuos de café pretratados con NaOH 0,1 M, en comparación con las obtenidas antes del pretratamiento. Esto puede deberse a la hidrólisis alcalina, que genera el rompimiento de los enlaces ésteres, provocando la formación de grupos carboxílicos e hidroxílicos sobre la superficie de la biomasa. En la investigación de bioadsorción de iones Cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café [13] se reporta que en la superficie del bioadsorbente se observa una banda variada e intensa centrada alrededor de 1605,95 cm que correspondería a los grupos carbonilo presentes y al doble enlace C=C aromático. También se confirmó la presencia del grupo carboxilo, por la banda de absorción intensa y bastante amplia centrada en 3288,05 cm y que correspondería al alargamiento O-H [13]. Por todo lo anterior, se puede deducir que los grupos funcionales de la pulpa de café con o sin modificación son muy similares a los reportados por otros autores que han usado materiales sorbentes derivados de residuos del café.

- **Por titulaciones potenciométricas**

En la Tabla 3, se presentan los resultados de la cuantificación de los grupos funcionales a partir de las titulaciones potenciométricas. Se puede apreciar que la mayor cantidad de grupos tanto para la PCSM como para la PCM, corresponde a

los fenólicos o hidroxílicos con 0,029 y 0,0049 mmol/g, seguido por los ácidos carboxílicos fuertes con $1,46*10^{-7}$ y $1,01*10^{-5}$ mmol/g y, posteriormente, los ácidos carboxílicos débiles con $7,29*10^{-7}$ y $4,60*10^{-6}$, respectivamente.

La razón de que la presencia de grupos hidroxílicos sea mucho mayor que la de los grupos carboxílicos en la PCSM y PCM puede obedecer a que diferentes autores han reportado que en el café se encuentran presentes compuestos fenólicos, tales como ácido cafeíco (acido 3,4-dihydroxi-cinamico), ácido ferúlico (ácido 3-metoxi, 4-hydroxi-cinamico) y ácido *p*-coumarico (ácido 4-hydroxi-cinamico) entre otros [3]. Aunque la presencia de grupos carboxílicos es menor con respecto a los grupos fenólicos, también es importante, especialmente en la PCM y siendo uno de los responsables de la adsorción de los iones metálicos presentes en los lixiviados.

Tabla 3. Cuantificación de grupos funcionales en PCSM y PCM

Grupos Funcionales	Pulpa sin modificar	Pulpa modificada
pKa Ácidos carboxílicos fuertes	4,65	5,48
Cantidad de Ácidos carboxílicos fuertes (mmol/g)	$1,46*10^{-7}$	$1,01*10^{-5}$
Densidad Ácidos carboxílicos fuertes (moleculas/nm^2)	0,000088	0,0061
pKa Ácidos carboxílicos débiles	3,36	5,14
Cantidad de Ácidos carboxílicos débiles(mmol/g)	$7,29*10^{-7}$	$4,60*10^{-6}$
Densidad Ácidos carboxílicos débiles (moleculas/nm^2)	0,00044	0,0028
pKa grupos fenólicos	8,94	8,17
Cantidad grupos fenólicos (mmol/g)	0,029	0,0049
Densidad grupos fenólicos (moleculas/nm^2)	17,49	2,97

Tal como se aprecia desde la Figura 8 hasta la Figura 13, las curvas generadas en las titulaciones potenciométricas representan los cambios en el pH, al adicionar cada una de las bases que determinan la acidez o la alcalinidad de los respectivos grupos funcionales presentes en la superficie de la pulpa de café. En estas puede evidenciarse que los pK de los ácidos carboxílicos débiles y de los fuertes de la PCSM y PCM se encuentran en los rangos típicos sugeridos por la literatura, encontrándose en valores entre 3 y 5. De igual manera sucede con los grupos fenólicos, cuyo valor del pKa sugerido por la literatura oscila entre 8 y 11; en este caso los valores del pK fueron 8,94 y 8,17 para la PCSM y la PCM, respectivamente.

Los valores del pK encontrados en el presente estudio son similares a los reportados por [3], en los que se realizaron estudios de adsorción con residuos de café

modificados químicamente, encontrando que los pK para grupos carboxílicos fuertes se encuentran en valores de 4 y para grupos fenólicos en 8,02. De la misma manera, en su estudio de adsorción de metales pesados con residuos de café si modificar químicamente [6] se reporta que los pK para grupos carboxílicos fuertes se encuentran en valores de 3,66 y para grupos fenólicos en 9,7, valores muy cercanos a los determinados en el presente estudio.

También se puede mencionar que el aumento de los grupos carboxílicos fuertes y débiles de la PCM con relación a la PCSM, puede obedecer a la incorporación de grupos oxigenados, producto de la modificación química realizada con H_3PO_4, logrando un aumento en los sitios ácidos de la superficie y una reducción de los sitios básicos o grupos fenólicos.

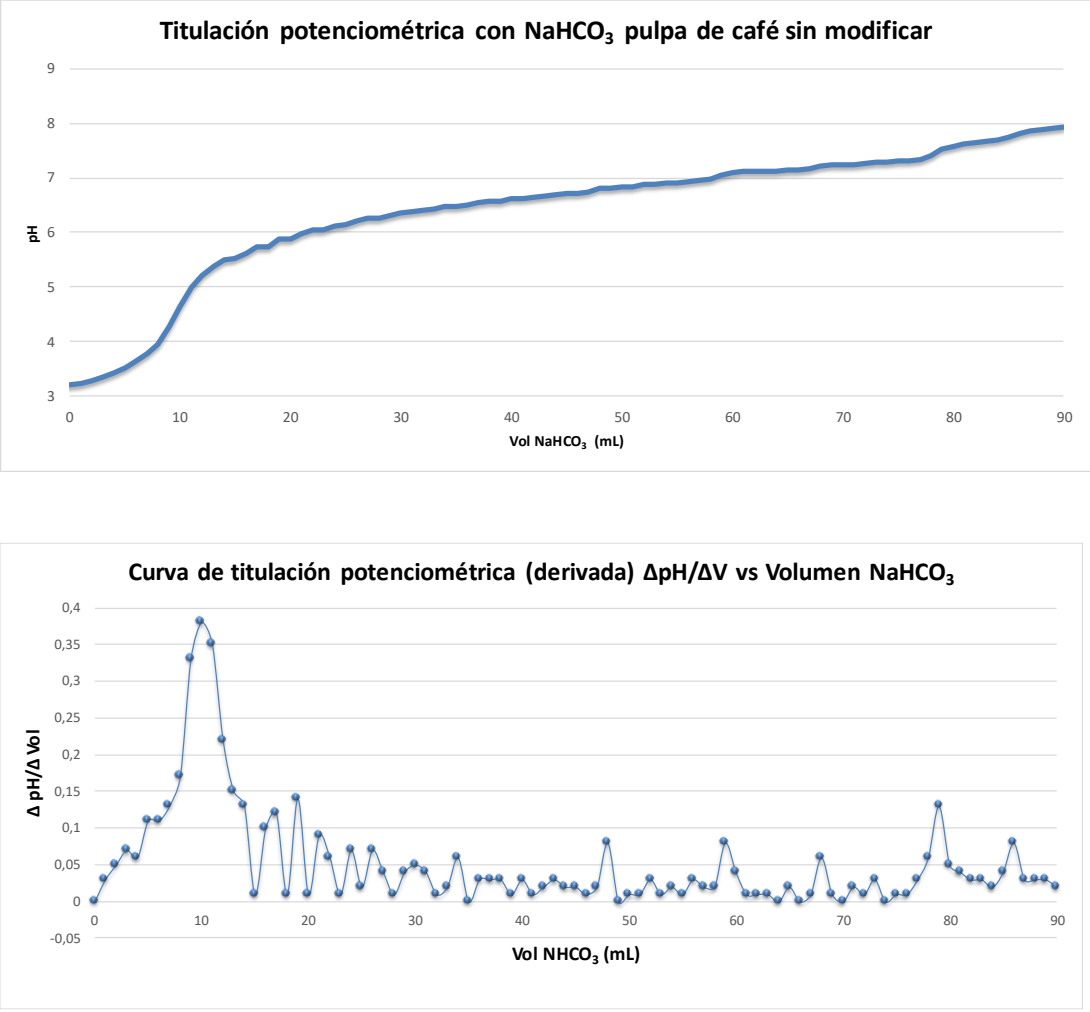


Figura 8. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos fuertes, PCSM

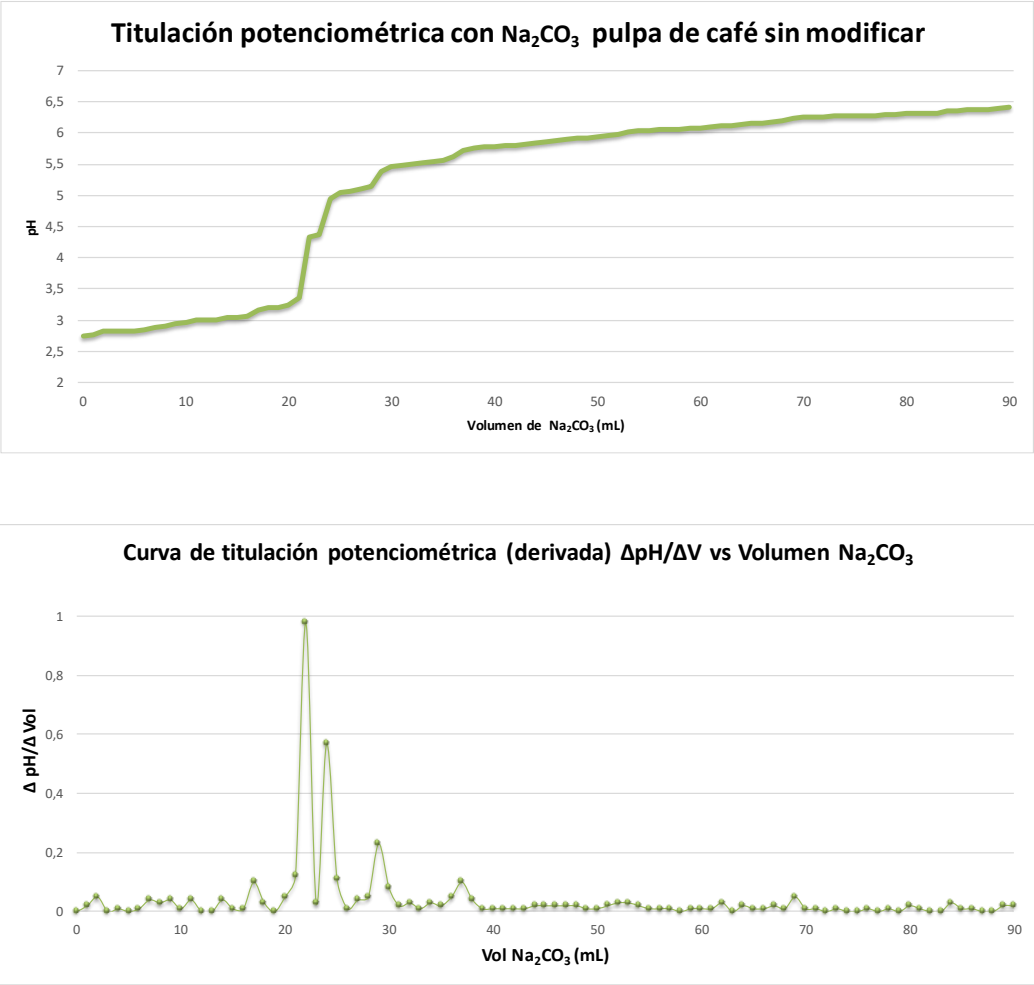
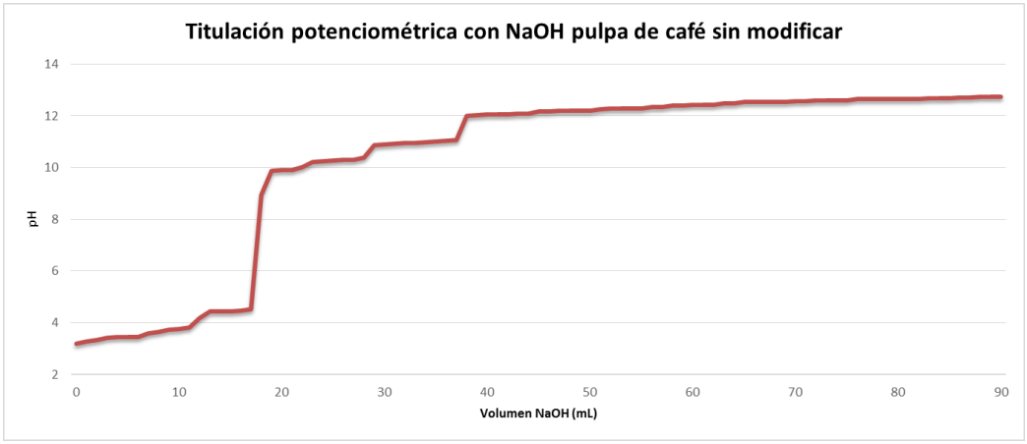


Figura 9. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos débiles, PCSM



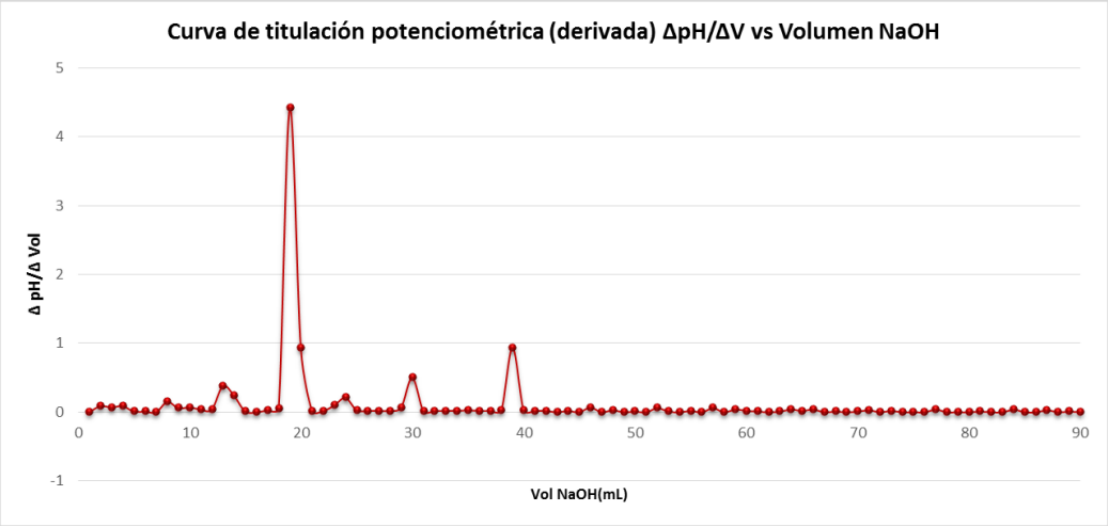
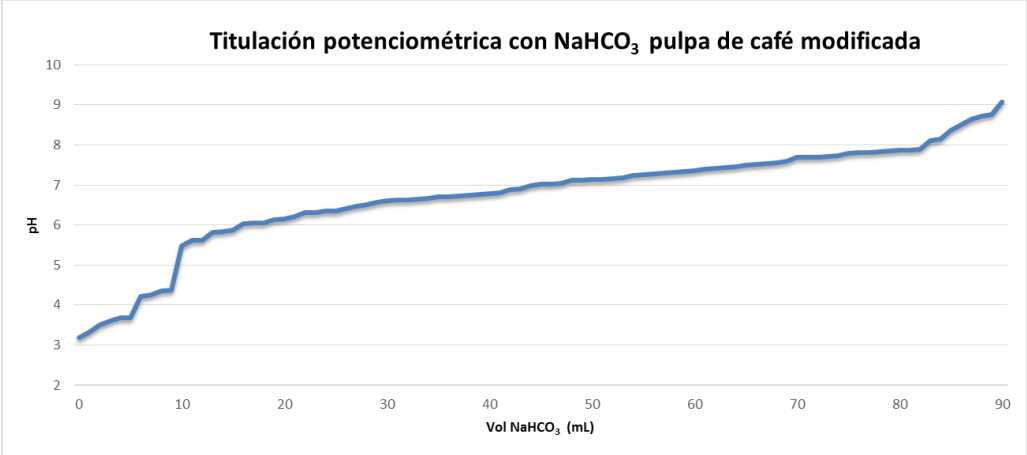


Figura 10. Titulación potenciométrica para grupos fenólicos, PCSM



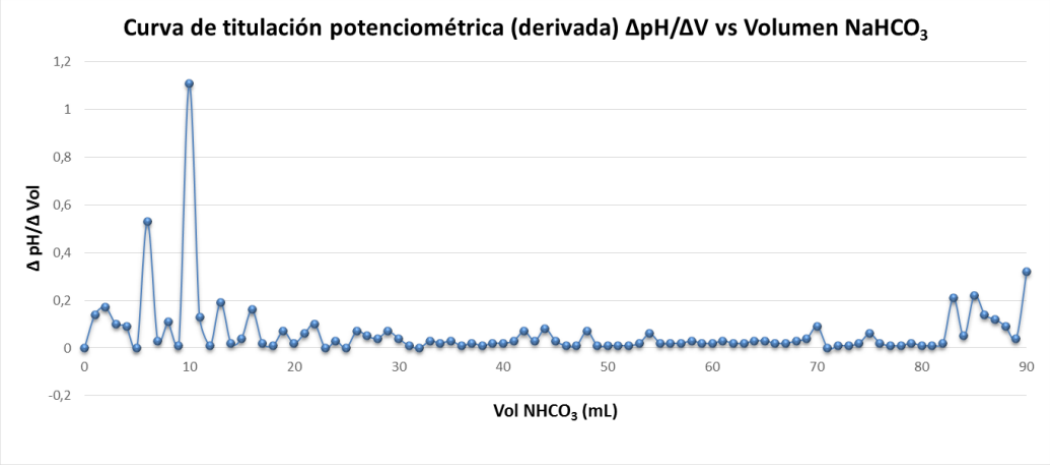
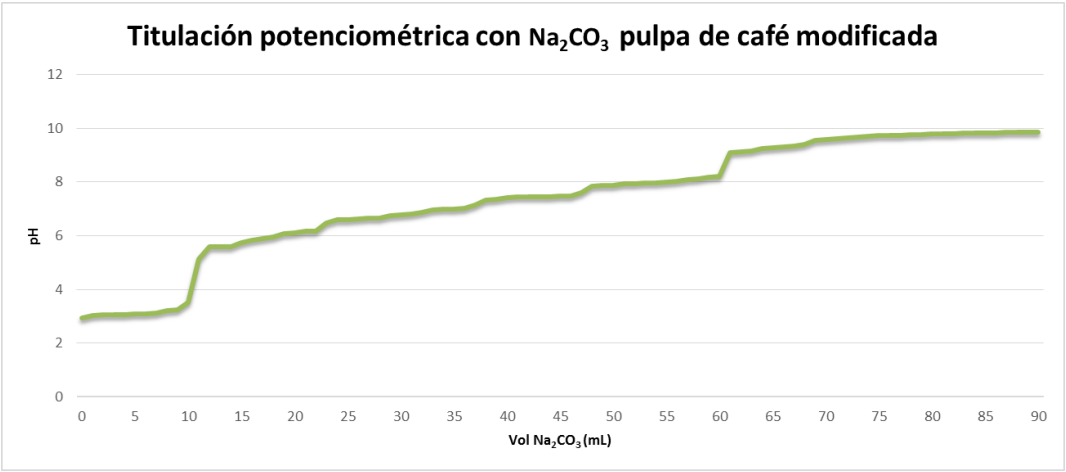


Figura 11. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos fuertes, PCM



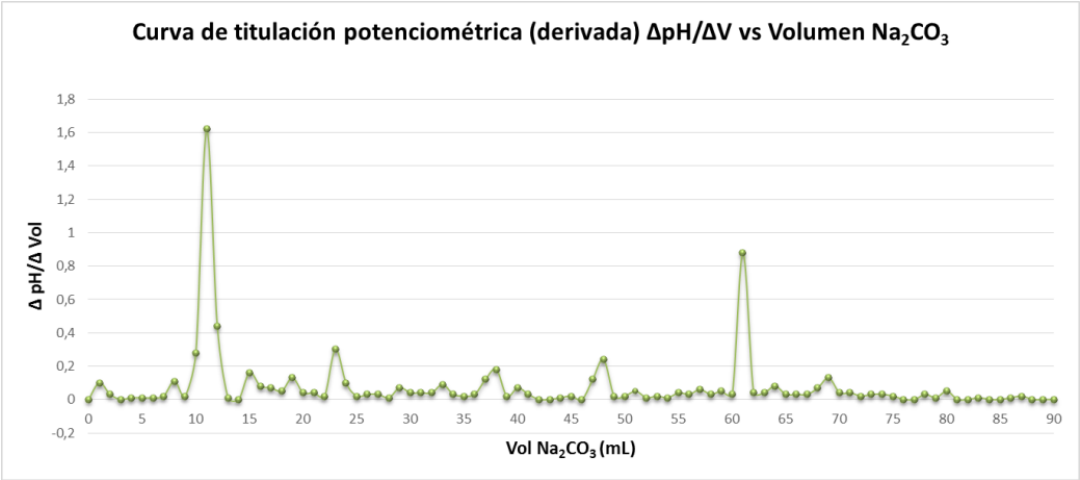
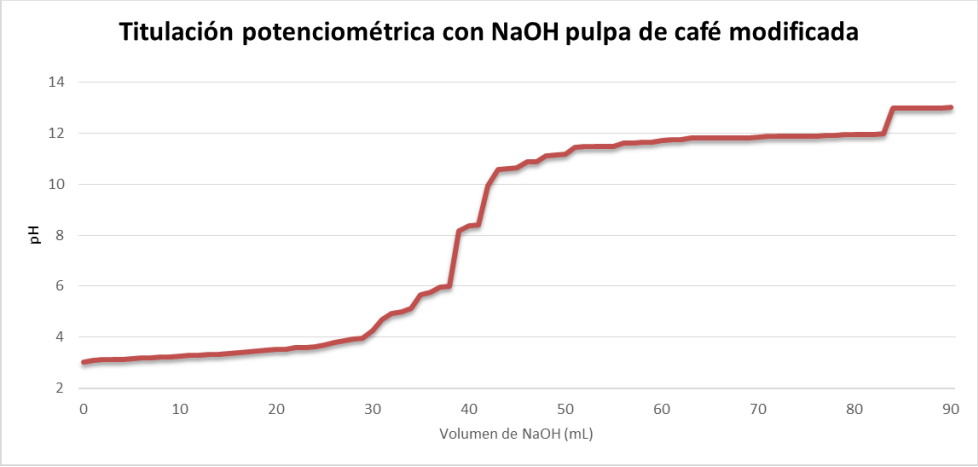


Figura 12. Titulación potenciométrica para ácidos carboxílicos débiles, PCM



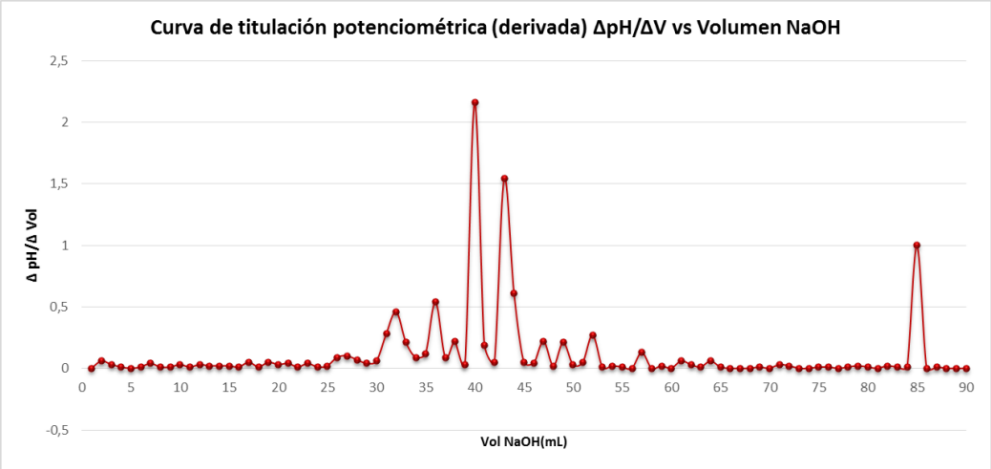
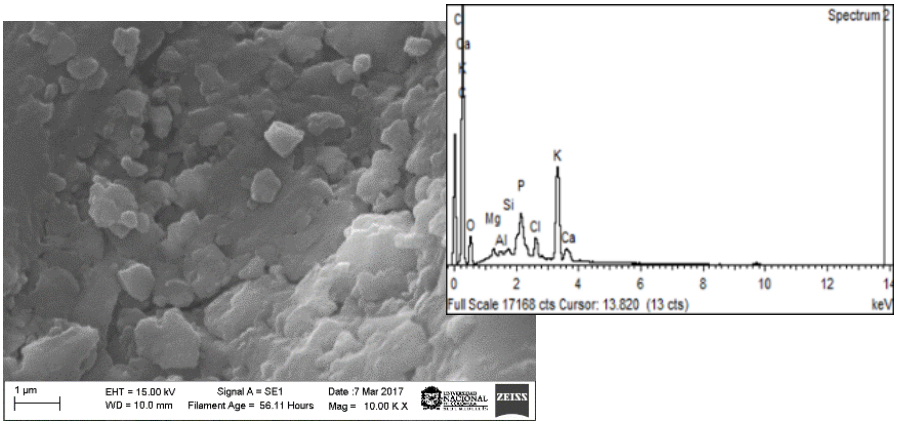
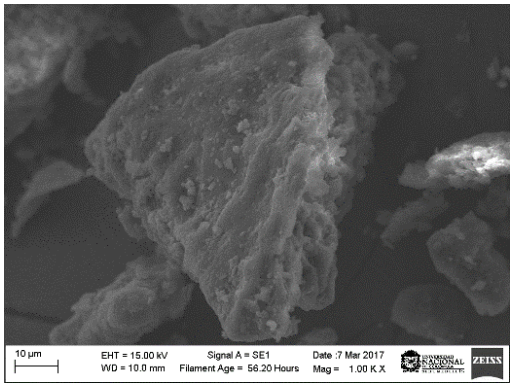


Figura 13. Titulación potenciométrica para grupos fenólicos, PCM

5.2.3 Análisis SEM





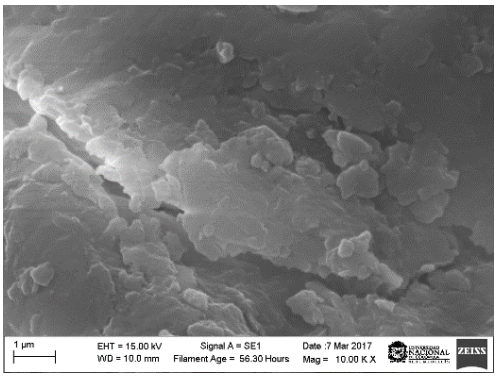


Figura 14. Análisis SEM PCSM

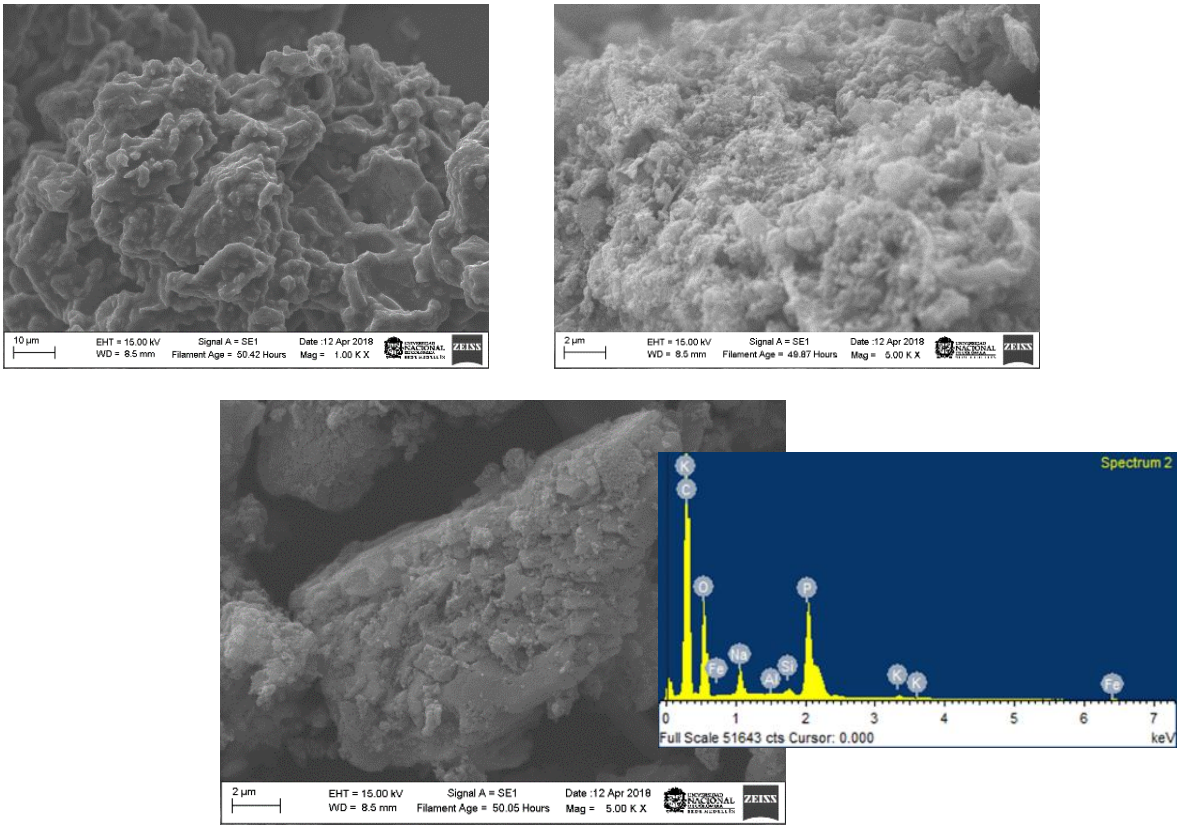


Figura 15. Análisis SEM PCM

La Figura 14 evidencia que no es posible observar a simple vista los poros y estructura hueca de la PCSM, típica de los residuos vegetales, situación que puede atribuirse a la presencia de metales y de lignina, los cuales cubren los poros impidiendo su fácil observación. Con relación a la Figura 15, se aprecian con más facilidad los poros de la pulpa, lo cual obedece a la modificación química y térmica aplicada, por tanto, se puede establecer que dicho tratamiento se convierte en un mecanismo óptimo para la formación de nuevos poros que garanticen la adsorción de metales pesados sobre la superficie del adsorbente.

Algo similar sucedió en el estudio de remoción de metales pesados con cáscaras de algorrobo, en el cual no se apreciaron los poros en la superficie a través del análisis SEM antes la modificación química, pero una vez aplicado NaOH los poros se observaron en diferentes formas y tamaños [56]

Tabla 4. Análisis elemental de la pulpa de café

Elemento	PCSM	PCM
C	69,39	65,05
O	13,37	27,27
Mg	0,41	
Al	0,25	0,05
Si	0,26	0,24
P	0,21	5,35
Cl	2,13	----
K	12,80	0,25
Ca	1,17	----
Fe	----	0,21
Na	----	1,57
Total	100	100

La Tabla 4 y la Figura 15 muestran los principales componentes de la pulpa de café modificada y sin modificar. Se evidencia que el mayor componente es el carbono con el 69,39 y 65,05%, seguido del oxígeno con el 13,37 y 27,27% para la PCSM y la PCM, respectivamente. Los demás metales están en menor proporción en ambos casos, sólo que para la PCM se aprecia mayor cantidad de fósforo y de sodio, toda vez que la modificación química se realizó con ácido fosfórico e hidróxido de sodio. Dichos resultados son coherentes con lo reportado por muchos autores que han trabajado con adsorbentes de origen vegetal, encontrado que la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina los hace ricos en grupos funcionales, cuya composición principal es el carbono, oxígeno y otros metales en menor proporción, que se convierten en intercambiadores con los metales presentes en los lixiviados.

En la Tabla 5 se presenta la composición elemental de algunos residuos de origen vegetal utilizados como materiales sorbentes, cuyos valores son similares a los encontrados en el presente estudio.

Tabla 5. Contenido de carbono y oxígeno de sorbentes de origen vegetal

Sorbente	Carbono	Oxígeno	Fuente
Cáscara de piña	46,81	45,43	[57]
Cáscaras de naranja	45,41	46,20	[58]
Maracuyá	48,10	43,00	
Bagazo de caña	56,00	41,00	
Hojas de Persimmon	57,80	---	[55]
Cáscaras de algarrobo	44,02	47,35	[56]

Comparando los valores de carbono y oxígeno de la PCSM y la PCM con los reportados por otros autores con residuos de origen vegetal, se puede concluir que la cantidad de carbono en la pulpa de café es mucho mayor, situación que puede obedecer a que los grupos funcionales identificados en mayor proporción son los carboxilos y carbonilos, mientras que las lactonas o grupos fenólicos que tienen oxígeno están en menor proporción, lo que podría generar que el oxígeno sea menor. En la PCM se evidencia un incremento en el porcentaje de oxígeno y de fósforo, esto podría atribuirse a la modificación química con ácido fosfórico (H_3PO_4).

5.2.4 Análisis bromatológico

En la Tabla 6 se presenta el porcentaje de lignina, celulosa y hemicelulosa en base seca para la pulpa de café modificada y sin modificar. Es importante aclarar que el método usado para determinar dichos compuestos arroja resultados confiables para la PCSM, toda vez que este se usa en forrajes y/o en materiales de origen vegetal. El laboratorio donde se realizó la prueba afirma que para la PCM no se puede determinar la confiabilidad de los resultados, debido a que, aunque el residuo es de origen vegetal, fue alterado por un proceso químico y térmico.

La literatura reporta por ejemplo que los grupos funcionales más significativos en la lignina en compuestos de origen vegetal son los grupos metoxílicos (OCH_3), hidroxílicos (OH) y carboxílicos (COOH) [59]. Los primeros grupos representan alrededor del 16% de su peso, los segundos el 10%, y los terceros el 0,1%. Es importante recordar que los grupos hidroxílicos y carboxílicos fueron identificados y cuantificados en la PCM y PCSM a través del análisis infrarrojo FTIR y de las titulaciones potenciométricas. Se evidencia entonces que los porcentajes de lignina, celulosa y hemicelulosa obtenidas en el presente estudio para la PCSM no difieren considerablemente de los obtenidos por otros autores (Tabla 7), siendo la borra y la pulpa de café los valores más cercanos.

Como se mencionó previamente, los valores para la PCM son muy diferentes a los reportados por la literatura, razón que podría obedecer al tratamiento aplicado, cambiando considerablemente la composición porcentual de los compuestos lignocelulósicos.

Tabla 6. Análisis bromatológico en base seca pulpa de café

Item	PCSM	PCM
Lignina	23,90%	10,80%
Celulosa	35,10%	4,90%
Hemicelulosa	3,50%	1,30%

Tabla 7. Análisis bromatológico sorbentes de origen vegetal

Sorbente	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Fuente
Residuos de café gastado (Cuncho)	9,10	34,60	46,10	[5]
Borra de café	27,42	38,83		[60]
Tallos de café	10-25	40-60	20-40	[61]
Pulpa de café	17,50	17,70	2,3	[62]

5.2.5 Área superficial

Tabla 8. Área superficial y tamaño de poro PCSM y PCM

Item	PCSM	PCM
Área superficial	1,14m^2/g	0,427 m^2/g
Tamaño de poro	48,43 Å	220,302 Å
Volumen de poro	0,000546 cm^3/g	0,0002205 cm^3/g
Categoría	Mesoporo	Mesoporo

Como puede apreciarse en la Tabla 8 , el área superficial de la PCM es 2.7 veces menor a la PCSM pese al tratamiento químico y térmico aplicado. Dicha situación puede obedecer a factores como:

- La presencia de iones como el fosfato y sodio, producto de la modificación química de la pulpa de café, provocaron posiblemente el taponamiento de la estructura.
- El tiempo de activación térmica posiblemente no fue suficiente para incrementar el área superficial y apertura de poros.
- La estructura de la PCM se suavizó, es decir, las cadenas alifáticas se pierden en el pretratamiento aplicado, quedando solamente las cadenas aromáticas de los alquitranes, las cuales se van juntando y formando planos lineales [63].
- La ausencia de un gasificante y un reductor en la activación térmica, como son el nitrógeno y el vapor de agua, pudo ocasionar que la estructura colapsara y no se lograran los resultados esperados.
- Los alquitranes como los elementos volátiles (aromáticos y cíclicos) presentes en la pulpa de café, posiblemente se condesaron y quedaron inmersos en la estructura de la misma, ocasionando el taponamiento y sellamiento de poros [63] [64].

- Una de las características de los alquitranes es que confieren a las biomasas carbonizadas una textura oleosa y bituminosa [65], que se comprueba en la pulpa de café modificada al frotarse consecutivamente.
- El método químico y térmico aplicado para incrementar el área superficial en la pulpa de café no fue efectivo a pesar de que se desarrolló el procedimiento acorde a lo establecido por la literatura para biomasas de origen vegetal.

Tabla 9. Área superficial de sorbentes de origen vegetal

Sorbente	Área Superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro cm^3/g	Fuente
Carbón activado a partir de cascarilla de café	1263	10-20	0,54	[25]
Residuos de café gastado (Cuncho) pretratado alcalinamente	0,36			[66][6]
Residuos de café gastado (Cuncho) sin tratamiento	0,084			[66][6]
Raspo de UVA	0,13			[31]
Cáscara de piña	0,77	78,25	0,0015	[57]
Cáscaras de naranja	1,62			[58]
Maracuyá	1,41			
Bagazo de caña	1,19			
Hojas de persimmon	0,8530	14,75	0,054	[55]

El área superficial reportada por la literatura con diferentes biomasas y con residuales de café se presenta en la Tabla 9. De esta se puede constatar que las áreas superficiales para materiales sin modificación o tratamiento químico o térmico, no distan de la pulpa de café virgen usada en el presente estudio. Sólo en el caso de la cascarilla de café modificada térmicamente por [25], se encontraron áreas superficiales altas, las cuales se equiparan con carbones activados de origen comercial.

Es importante precisar que los ensayos de cinéticas, isotermas de adsorción y curva de ruptura, se realizaron con PCM y no con PCSM. Los resultados sobre la caracterización de la pulpa de café después de la modificación química y térmica mejoraron las condiciones de ésta en cuanto a la cantidad de grupos funcionales y composición química, excepto en la determinación de área superficial. La PCSM

tiene mayor área superficial que la PCM, no obstante, la razón de su utilización obedece a que la determinación de dicho parámetro para la PCM no pudo ser realizada previo a la realización de ensayos por temas logísticos, específicamente, ya que no se disponía del equipo con atmósfera inerte y vapor de agua para activar térmicamente la pulpa de café en la universidad donde se realizaron todos los ensayos (Chico State). Se optó entonces por activar la pulpa con un tratamiento térmico convencional, bajo un método recomendado por diferentes autores en la literatura. Con la modificación química y térmica realizada, se presumió que el área iba a aumentar, descartando el uso de PCSM. Sólo hasta después de haber realizado toda la experimentación, se determinó el área superficial en la Universidad Nacional de Colombia, por las razones ya expuestas, encontrándose que el área superficial de la PCM se redujo, en lugar de incrementarse. Es por esta razón que se descartó el uso de la PCSM, y en lugar de ésta, todos los ensayos se realizaron con PCM.

5.3 Caracterización de lixiviados

En la Tabla 10 puede apreciarse la caracterización de los principales parámetros del lixiviado del relleno sanitario Neil Road de la ciudad de Chico, California. De aquí se resalta que las concentraciones de los metales pesados objeto de estudio fueron tan bajas que no se detectaron en el espectrofotómetro, razón por la cual se requirió preparar soluciones a partir de estándares de 1000 mg/L y adicionarlas al lixiviado hasta obtener las concentraciones objeto de estudio. Al comparar estos valores con los que se tienen en otros rellenos sanitarios como La Pradera (Medellín, Colombia) con 0,073 y 0,128 mg/L para el Cu y Pb, respectivamente, y Doña Juana (Bogotá, Colombia) con 0,06 y 0,148mg/L, para el Cu y Pb respectivamente, se puede deducir que en Colombia la presencia de metales pesados en rellenos sanitarios podría obedecer a la disposición inadecuada de residuos peligrosos como pilas, baterías e incluso algunos provenientes del sector industrial, mezclados con los residuos ordinarios; de esta manera los generadores se evitan el respectivo pago con los gestores encargados de la recolección. En California, la ausencia de metales pesados en los lixiviados se debe a las exigencias normativas y al avance en la gestión de residuos peligrosos.

Con relación a la DQO, el valor encontrado es muy bajo con relación a la Pradera y a Doña Juana, que tienen concentraciones de 8308 y 19905 mg/L, respectivamente. Una de las razones por la cual la DQO es tan baja puede atribuirse a la escasa presencia de residuos de naturaleza orgánica que se disponen en el relleno, ya que los planes de separación en la fuente son de obligatorio cumplimiento en la ciudad. Otros parámetros como el pH, iones y aniones, no distan de las concentraciones de los rellenos en mención. La Figura 16 muestra la apariencia física de los lixiviados analizados. Estos tienen un color amarillo-pardo, que si se compara con lixiviados de alta carga orgánica su color será marrón con tendencia a negro, lo cual corrobora

que las concentraciones de materia orgánica son bajas en comparación con las de nuestra región.

Tabla 10. Caracterización de lixiviados del Relleno Sanitario Neil Road-Chico California

Parámetro	Valor
pH	7,39
DQO (mg/L)	860
NO_2^- (mg/L)	2,3
NO_3^- (mg/L)	13,6
F^-	0,74
Alcalinidad con $CaCO_3$ (mg/L)	2270
$NaHCO_3$	2760
Cl^-(mg/L)	958
SO_4^{2-}(mg/L)	415
Ca^{2+}(mg/L)	140
Mg^{2+}(mg/L)	339
K^+(mg/L)	82
Na^+(mg/L)	496
Cu (mg/L)	No detectable
Pb(mg/L)	No detectable

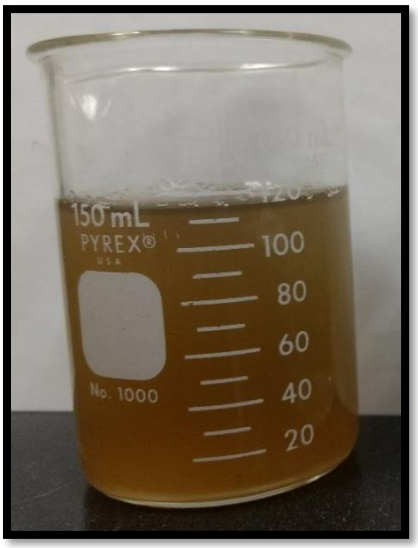


Figura 16. Apariencia física de los lixiviados Relleno sanitario Neil Road. Chico-CA

5.4 Diseño de Experimentos

5.4.1 Solución individual de cobre

El diagrama de dispersión de los resultados (Figura 17) evidencia que la cantidad removida de cobre no tiene una tendencia clara respecto al tiempo de contacto. Con relación a la concentración inicial, se observa mayor remoción en concentraciones iniciales superiores a 1,5 ppm y pH entre 3,5 y 4,5.

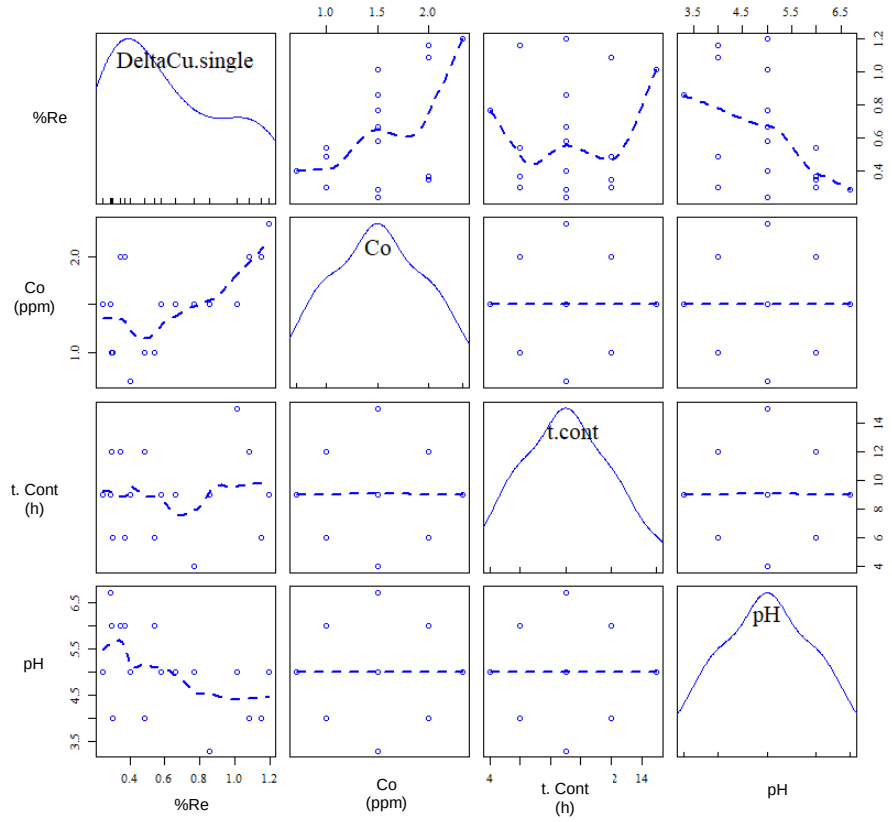


Figura 17. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de cobre en solución individual (Delta.Cu.single), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t.cont) y el pH.

La cantidad de cobre removida se estimó con el siguiente modelo:

$$\hat{Y}_1 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_3 X_3 + \beta_{13} X_1 X_3$$

Tabla 11. Parámetros del modelo para el Cu individual

Coeficiente	Valor estimado	Error estándar	t	$p-valor$
β_0	0,62	0,046	13,47	5,19E^{-09}
β_1	0,20	0,052	3,80	0,0022
β_3	-0,18	0,051	-3,44	0,0044
β_{13}	-0,20	0,067	-2,92	0,0120
R^2	0,73			
R^2_{Adj}	0,67			

La Figura 18 presenta la superficie de respuesta para la remoción del cobre individual. En esta puede apreciarse que la región donde se presentó mayor remoción corresponde a los colores azules y fucsia, es decir a pH menor de 4,5 y concentración inicial entre 1 y 1,5 ppm. La gráfica de la derecha (curvas de nivel), corrobora la gráfica de superficie de respuesta, ya que en la región naranja-amarilla es donde se presentaron mayores tasas de remoción, con valores de concentración inicial en el rango 1-1 y 1,5 ppm y pH entre 3,5 y 4,5.

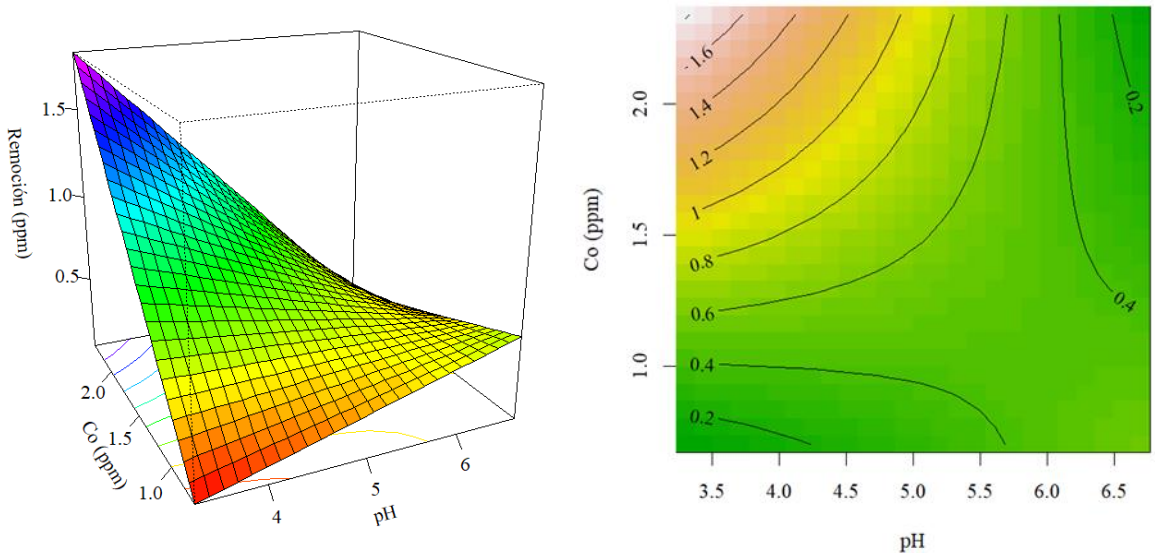


Figura 18. Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para Cu individual

Los datos cumplen con la homocedasticidad y normalidad, debido a que se cumplen los supuestos. En este caso, se observa que el tiempo de contacto no fue significativo. En la Tabla 12¸ se presentan el *valor–p*, del cual puede mencionarse que:

(i) La prueba de Shapiro-Wilk tiene como hipótesis nula la normalidad de los residuales. Un *valor–p* de 0,4738 implica que existe evidencia suficiente para aceptar la hipótesis como verdadera. Por esta razón, el supuesto de normalidad se cumple.

(ii) La prueba de Breusch-Pagan define homocedasticidad en la hipótesis nula. Un *valor–p* de 0,1423 indica que hay evidencia para afirmar que esta hipótesis es verdadera, y por lo tanto el modelo exhibe homocedasticidad.

Tabla 12. Validación del modelo del Cu individual

Prueba	Estadístico	$p-valor$
Breusch-Pagan	$BP = 2{,}15$	0,14
Shapiro-Wilk	$W = 0{,}95$	0,47

En este experimento el tiempo de contacto no fue significativo, por lo que no se reporta en el modelo definitivo. La concentración inicial y el pH afectaron significativamente la cantidad de metal pesado removido (*valores-p* de 0,0022 y 0,0044, respectivamente). Los coeficientes estimados muestran que un aumento en 1 ppm de cobre inicial genera un aumento de 0,20 ppm en la cantidad removida, mientras que el aumento del pH en 1 unidad produce un descenso 0,18 ppm en la cantidad removida de cobre. El R^2 de 0,7279 indica que el modelo es aceptable, ya que explica la variabilidad mostrada por los datos en un 72,79%.

5.4.2 Solución individual de plomo

La Figura 19 muestra el diagrama de dispersión que permite evaluar el porcentaje de remoción como variable respuesta en función del pH, tiempo de contacto y concentración inicial, en el que se evidencia que el plomo tiene una alta variabilidad en la región experimental. El tiempo de contacto no tiene incidencia en la variable respuesta (% de remoción), mientas que la concentración inicial y pH sí. La región óptima para concentración inicial es entre 1,5 y 2 y pH entre 3 y 3,5. La cantidad de plomo removido se modela con la siguiente ecuación:

$$\hat{Y}_2 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3$$

Tabla 13. Parámetros del modelo del Pb Individual

Coeficiente	Valor estimado	Error estándar	t	$p-valor$
β_0	0,75	0,048	15,61	8,46E-10
β_1	-0,045	0,051	-0,88	0,39
β_2	0,16	0,054	2,94	0,011

Coeficiente	Valor estimado	Error estándar	t	$p-valor$
β_3	0,031	0,053	0,59	0,56
R^2	0,43			
R^2_{Adj}	0,30			

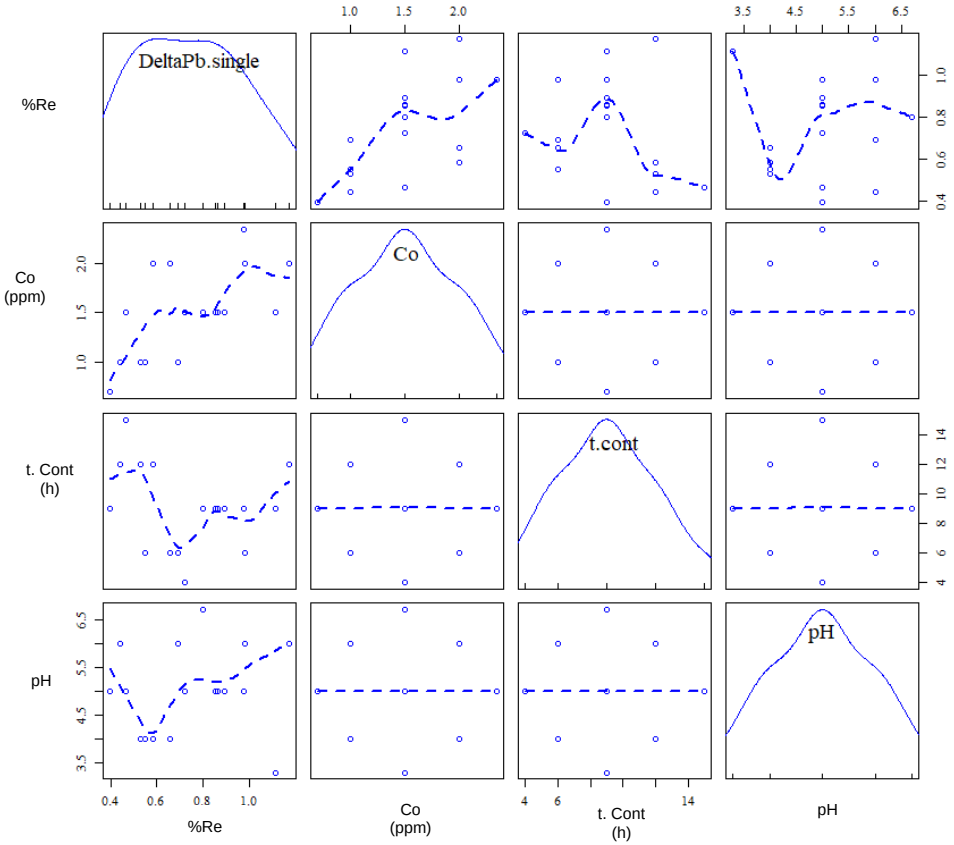


Figura 19. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de plomo en solución individual (Delta,Pb,single), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH.

Se acepta homocedasticidad y normalidad, obteniendo un modelo válido (de manera análoga al caso anterior. Como el *valor–p* es mayor a 0,05, no se rechaza las hipótesis de normalidad y homocedasticidad).

Tabla 14. Validación del modelo del Pb Individual

Prueba	Estadístico	$p-valor$
Breusch-Pagan	$BP = 0{,}17$	0,68
Shapiro-Wilk	$W = 0{,}96$	0,58

El modelo lineal es válido, sin embargo, el coeficiente R^2 evidencia la falta de ajuste. De acuerdo con la Figura 20, se evidencia que la cantidad removida es la única variable correlacionada con la concentración inicial, y que la cantidad de metal removida aumenta a medida que se incrementa la concentración inicial. A partir de esta, se observa que entre 1,5 ppm y 2 ppm no hay diferencia significativa aparente. El modelo se ajusta medianamente toda vez que el R^2≥0.7 [67]. A partir de un gráfico descriptivo se evidencia que entre 1,5 ppm y 2 ppm no hay diferencia significativa aparente.

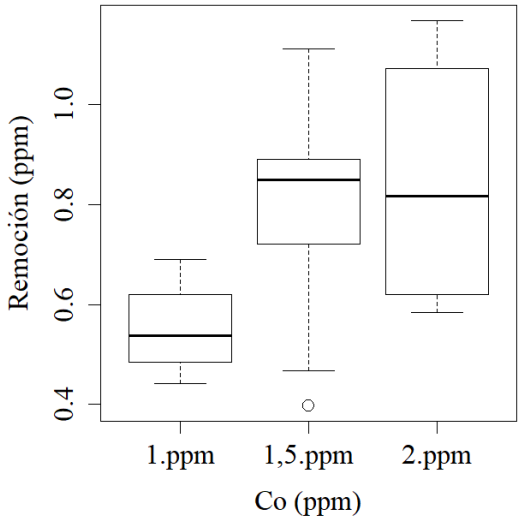


Figura 20 Diagrama de cajas y bigotes para la remoción de plomo según la concentración inicial**.**

5.4.3 Solución binaria de cobre

La Figura 21 muestra que el porcentaje de remoción de cobre en la solución binaria se correlaciona moderadamente con la concentración inicial, y presenta una correlación baja con el tiempo de contacto y el pH. La siguiente presenta el modelo ajustado.

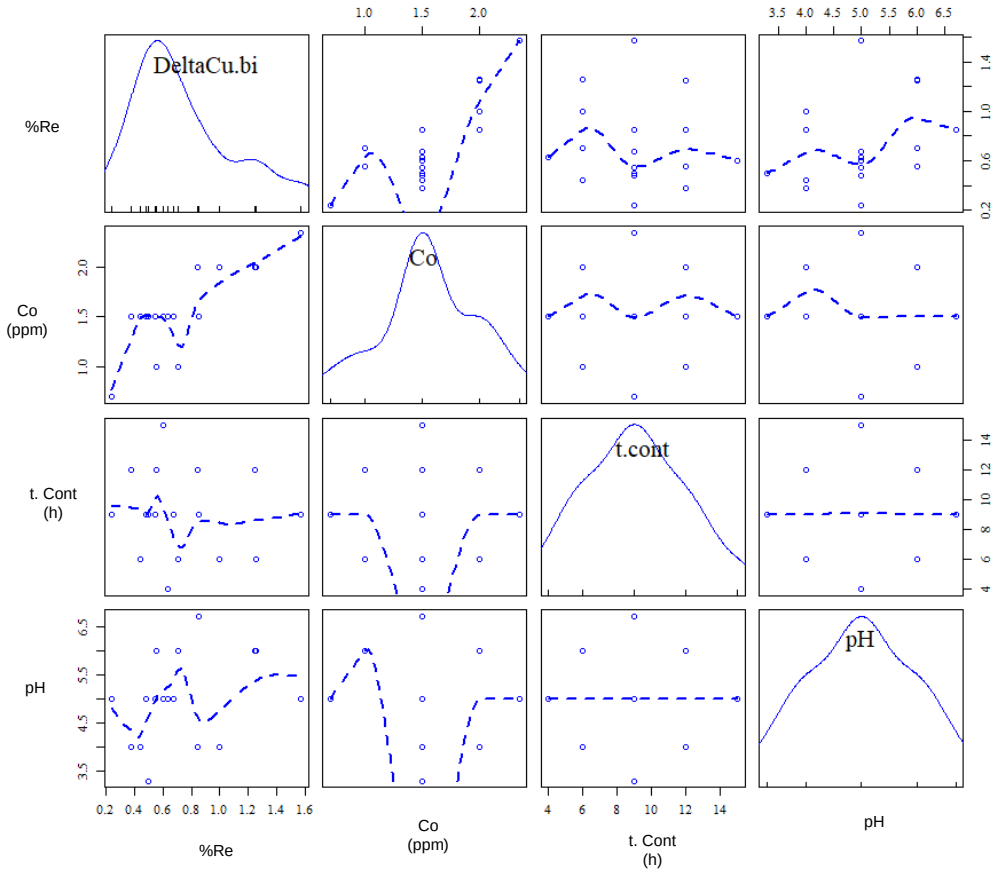


Figura 21. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de cobre en solución binaria (Delta,Cu,bi), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH.

$$\hat{Y}_3 = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2$$

Tabla 15. Parámetros del modelo del Cu en solución binaria

Coeficiente	Valor estimado	Error estándar	t	$p - valor$
β_0	0,61	0,028	21,82	1,26E-11
β_1	0,36	0,028	12,74	1,02E-08
β_3	0,16	0,025	6,23	3,05E-05
β_{11}	0,12	0,026	4,48	0,0006
R^2	0,95			
R^2_{Adj}	0,93			

Se acepta la homocedasticidad y normalidad, por lo tanto, se obtiene un modelo válido. Se observa que en la región experimental el tiempo de contacto no fue significativo en la remoción obtenida.

Tabla 16. Validación del modelo para el Cu en solución binaria

Prueba	Estadístico	$p-valor$
Breusch-Pagan	$BP = 2{,}90$	0,089
Shapiro-Wilk	$W = 0{,}96$	0,55

En la Figura 22 se observa que tanto en la superficie de respuesta como en la curva de nivel, la región en la que se presentó mayor tasa de remoción de cobre en una solución binaria con plomo corresponde a concentraciones de 2 y pH entre 5 y 6.

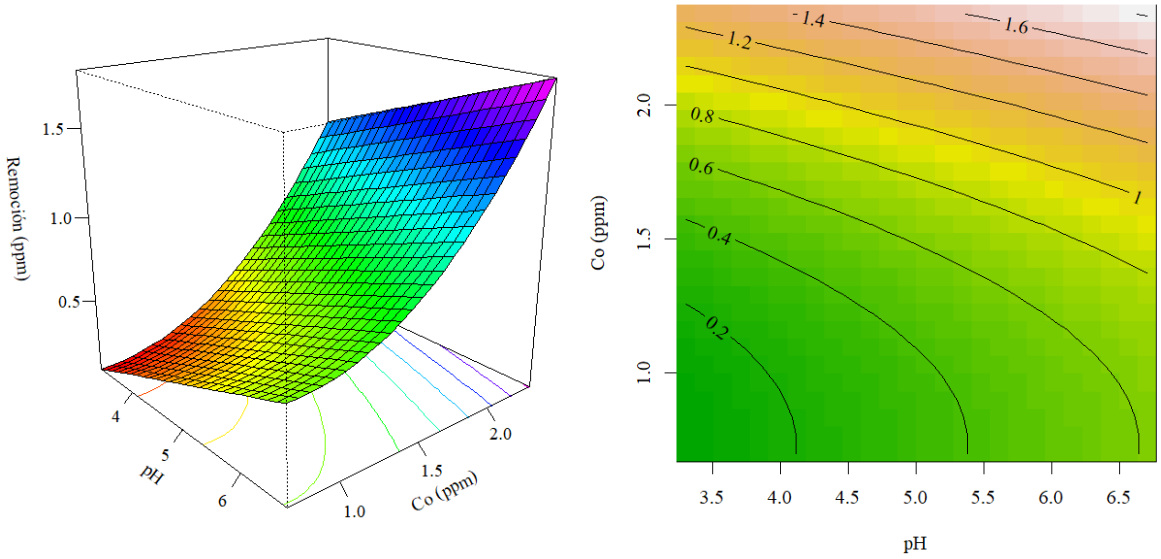


Figura 22. Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para el modelo Cu en solución binaria.

En este experimento, el tiempo de contacto no fue significativo, mientras que la concentración inicial y el pH afectaron significativamente la cantidad de metal removida. (En la Tabla 15 se presentan los *valores-p* de 1,02E^{-08} y 3,05E^{-05} respectivamente, los cuales permiten aceptar la homocedasticidad y normalidad). Los coeficientes estimados revelan que un aumento en 1 ppm de cobre inicial genera un aumento de 0,20 ppm en la cantidad removida, mientras que el aumento del pH en 1 unidad produce un descenso 0,18 ppm en la cantidad removida de cobre. El R^2de 0,9456 indica que el modelo es aceptable, ya que el 94,56% tiene el comportamiento que presenta la ecuación 4. Adicionalmente, se tiene un $R^2_{Adj} = 0{,}9330$; este valor es cercano al del R^2, lo cual indica que la inclusión de los

predictores antes mencionados para explicar la remoción de cobre en solución binaria no aumentan artificialmente el ajuste.

5.4.4 Solución binaria de plomo

El diagrama de dispersión del plomo en solución binaria (Figura 23) tiene un comportamiento similar al cobre. El porcentaje de remoción se mejoró cuando la concentración inicial está en el rango de 1,5 y 2 ppm, y pH entre 6,0 y 6,5. La cantidad de plomo removida en el experimento realizado con soluciones binarias se estimó con el siguiente modelo:

$$\log(\hat{Y}_4) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_3 X_3$$

Tabla 17. Parámetros del modelo para Pb en solución binaria

Coeficiente	Valor estimado	Error estándar	t	$p - valor$
β_0	-0,13	0,065	-1,98	0,068
β_1	0,40	0,080	4,96	0,0002
β_3	0,25	0,072	3,51	0,0034
R^2	0,70			
R^2_{Adj}	0,65			

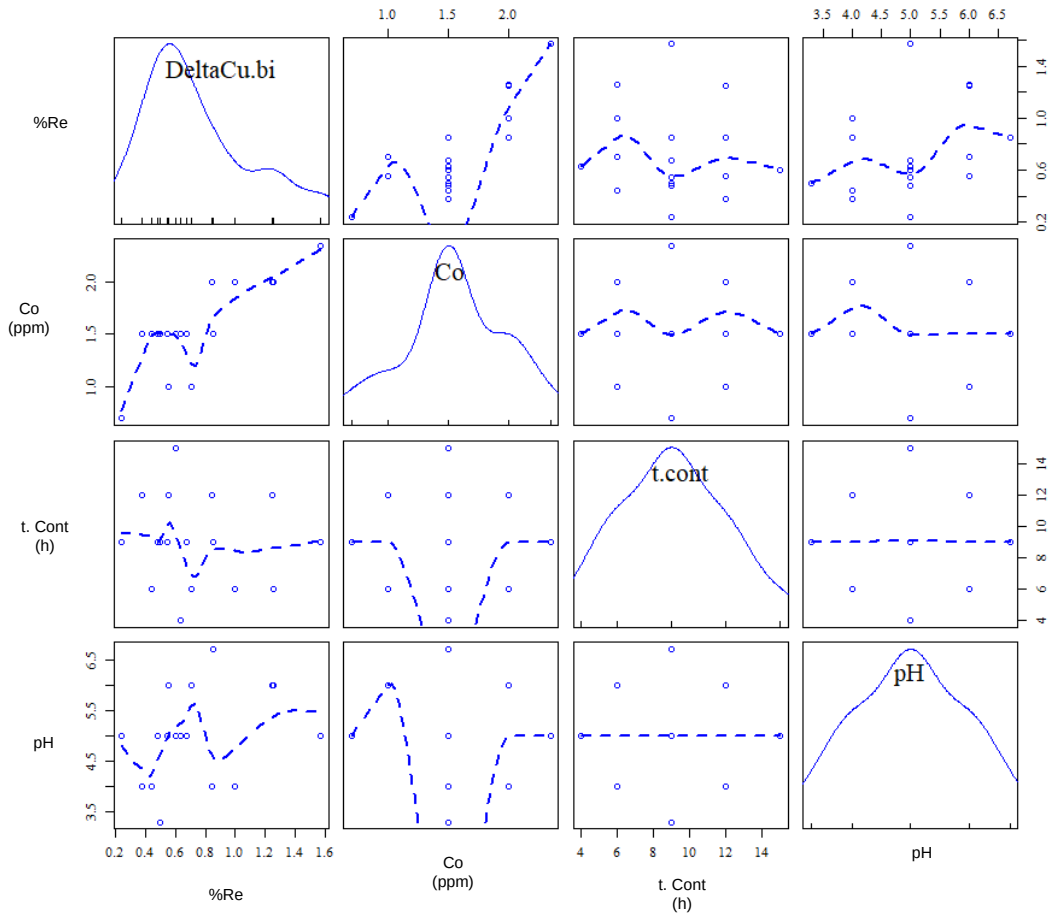


Figura 23. Diagrama de dispersión para la cantidad removida de plomo en solución binaria (Delta,Pb,bi), la concentración inicial (Co), el tiempo de contacto en horas (t,cont) y el pH.

Se acepta la homocedasticidad y normalidad, por lo tanto, el modelo es válido.

Tabla 18. Validación del modelo para Pb en solución binaria

Prueba	Estadístico	$p-valor$
Breusch-Pagan	$BP = 0{,}0002$	0,99
Shapiro-Wilk	$W = 0{,}95$	0,38

Como se puede observar en la ecuación del plomo en solución binaria, la variable de respuesta está transformada (transformación logaritmo natural). Esta transformación ayuda a estabilizar la varianza y mejora el ajuste. Finalmente, se puede mencionar que el modelo es aceptable debido a que el R^2 es muy cercano a 0,7 y R^2_{Adj} cercano al R^2 [67].

La Figura 24 presenta la optimización de las variables pH, tiempo de contacto y concentración inicial en la remoción de plomo en una solución binaria. De esta puede observarse que las concentraciones de 2 pmm y pH entre 5,5 y 6,5 son las que presentan las mayores tasas de remoción.

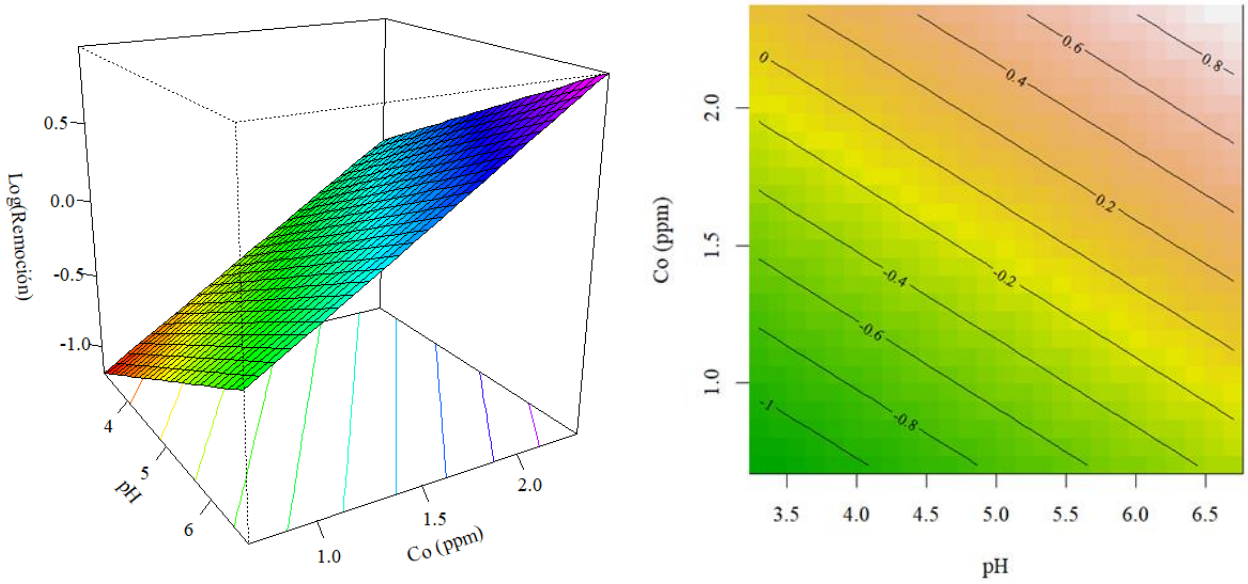


Figura 24. Superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) para el modelo la ecuación (5).

De acuerdo con lo análisis anteriores, los valores de las variables que presentan mayor tasa de remoción en soluciones individuales o en mezcla se muestran en la Tabla 19. A partir de estos valores se realizarán los ensayos de isotermas en lotes y en columna.

Tabla 19. Niveles de los factores seleccionados

Solución	Tiempo de contacto (h)	pH	Concentración Inicial (ppm ó mg/L)
Binaria	12	6,5 - 6,8	1
Cobre Individual	15	4,0	2,0
Plomo Individual	9	3,3	1,5

5.5 Cinéticas químicas

En las siguientes tablas se presentan los resultados de las cinéticas del cobre en soluciones individuales y en mezcla, tomando como referencia diferentes valores de concentración, tiempo de contacto y pH. En cada corrida hay un valor para cada variable, el cual se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores de las variables en cada corrida cinética de Cu y Pb

Corrida	Tiempo (h)	Concentración inicial mg/L o ppm	pH
1	6	1	6
2	12	1	6
3	6	2	6
4	12	2	6
5	6	1	4
6	12	1	4
7	12	2	4
8	9	1,5	5
9	9	1,5	3,3
10	9	1,5	6,7
11	4	1,5	5
12	9	2,34	5
13	9	0,7	5
14	15	1,5	5

En importante precisar que el análisis de las cinéticas químicas se no se realiza tomando todo el tiempo en el que se hicieron los ensayos, sino que se analizan por tramos o intervalos de tiempo, toda vez que en cada uno de ellos se observa un comportamiento u orden diferente, en comparación con todo el tiempo de reacción.

De acuerdo con los resultados, se destaca que, en las soluciones individuales, el mayor porcentaje de remoción de cobre (67,40%) se logró en la corrida 14. Dicha corrida corresponde a 15 horas de tiempo de contacto, pH de 5, y 1,5 de concentración inicial. Dicho pH es superior al punto de carga cero, evidenciando que este parámetro sí influye en la tasa de adsorción, debido a que la superficie de la pulpa de café está cargada negativamente, por lo tanto, atrae a cationes, como es el caso del Cu^{2+}. Los valores más bajos de la tasa de adsorción fueron de 18,50% y 17,36% a pH de 6, en las corridas 3 y 4, respectivamente. La literatura señala que la adsorción puede incrementarse a pH superiores al punto de carga cero, debido a que hay poca presencia y competencia de iones H^+ y especies catiónicas con los metales pesados, por los sitios de captura para ser removidos del lixiviado, situación que se comprueba con lo sucedido en los ensayos de soluciones individuales. Se puede deducir que, en este caso, aunque el pH sí tiene incidencia en el proceso, la presencia de otras especies en solución y de grupos funcionales con carga negativa

(hidroxilos, carboxilos y carbonilos), también podrían ocasionar el intercambio del cobre en la superficie de la pulpa de café. Para la solución en mezcla, la mayor tasa de adsorción (70,42%) se alcanzó en la corrida 1, que corresponde a 6 horas, pH de 6 y concentración inicial de 1 pmm. De este ensayo puede concluirse que la presencia simultánea de cobre y plomo sí influyó en la cantidad de metal removido, debido a que el tiempo de equilibrio fue menor (6 horas), comparado con la solución individual (15 Horas), lo cual podría obedecer a que la superficie se satura más rápidamente por la presencia de ambos metales en la solución.

También se deduce que la concentración inicial juega un papel importante en el proceso, ya que, a mayores concentraciones, la tasa de adsorción es menor. Esto puede evidenciarse cuando la concentración es 0,7 ppm, ya que la tasa de adsorción es de 57,17% en la solución individual y 34,36% en mezcla. Mientras que a una concentración de 2,34 ppm las tasas de adsorción fueron 51,12% en solución individual y 67,32% para la mezcla.

Con relación al orden de la reacción, para el caso de la solución individual y en mezcla, la mayoría de ensayos obedecen a reacciones de segundo orden, lo que significa que el cobre desapareció con una tasa proporcional al cuadrado de su concentración. Dicho modelo también supone que el paso limitante de la velocidad puede ser la quimisorción promovido por las fuerzas de valencia, a través del intercambio de electrones entre sorbente y sorbato, o fuerzas covalentes, por medio del intercambio de electrones entre las partes involucradas [68] [69].

Tabla 21. Cinéticas de Cu para soluciones individuales y en mezcla

(a) Individual

Corrida	Orden Tramo 1	R^2	Orden Tramo 2	R^2	Orden Tramo 3	R^2	%Remoción
1	Cero	0,94	Segundo	0,94	Segundo	0,97	54,22
2	Primero	1	Segundo	0,69	Cero	0,86	29,78
3	Segundo	0,77	Segundo	0,76	Cero	0,97	18,50
4	Segundo	0,83	Segundo	0,99	Segundo	0,92	17,36
5	Segundo	0,92	Cero	0,84	Primero	0,96	30,20
6	Segundo	0,94	Cero	0,94	Segundo	0,70	48,69
7	Primero	0,99	Cero	0,95	Segundo	0,95	48,69
8	Primero	0,79	Cero	0,99	Segundo	0,83	44,23
9	Segundo	0,87	Cero	0,99	Cero	0,94	57,05
10	Cero	0,99	Segundo	0,99	Cero	0,78	27,91
11[1]	Segundo	0.99	Segundo	0.99	Segundo	0.99	51,22
12	Segundo	0,93	Segundo	0,96	Cero	0,90	51,12
13	Segundo	0,98	Segundo	0,99	Primero	0,98	57,17
14	Cero	0,99	Segundo	0,94	Segundo	0,97	67,40

(b) mezcla

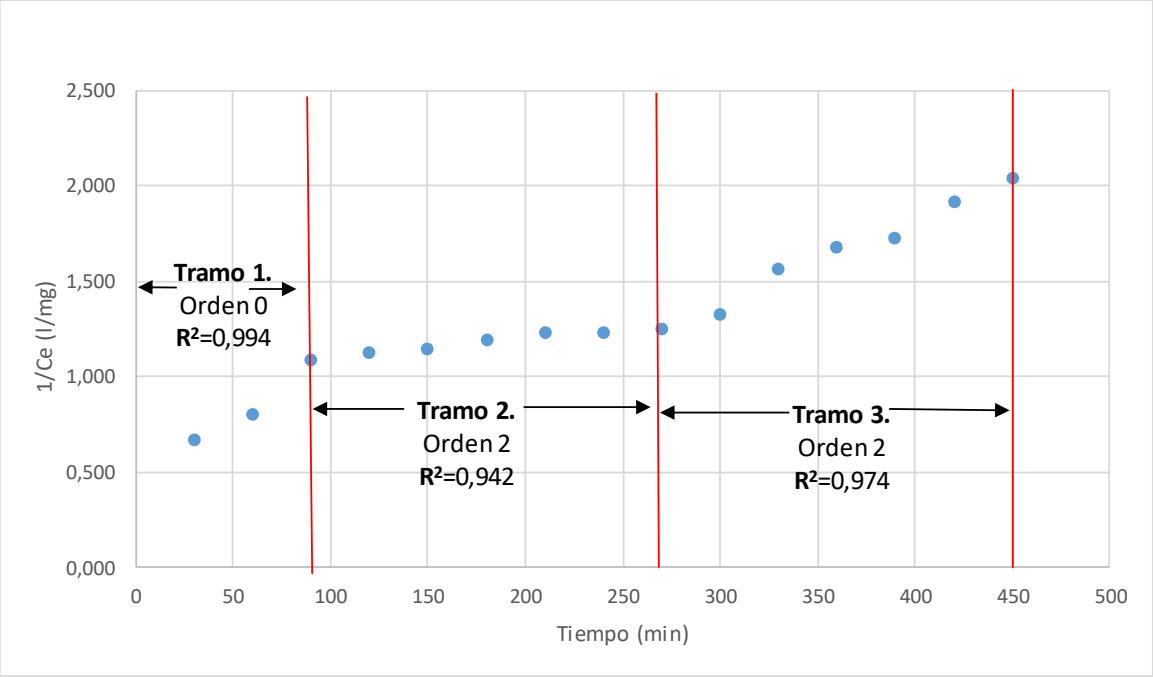
Corrida	Orden Tramo 1	R^2	Orden Tramo 2	R^2	Orden Tramo 3	R^2	%Remoción
1	Segundo	0,93	Segundo	0,976	Cero	0,87	70,42
2	Segundo	0,99	Cero	0,88	Segundo	0,92	55,26
3	Segundo	0,99	Cero	0,74	Primero	0,94	62,63
4	segundo	0,99	Cero	0,91	Cero	0,93	62,44
5	Segundo	1	Cero	0,94	Cero	0,90	44,17
6	Segundo	0,99	Primero	0,75	Segundo	0,60	37,92
7	Primero	1	Segundo	0,95	Segundo	0,80	37,92
8	Segundo	0,96	Cero	0,97	Cero	0,94	32,11
9	Primero	0,99	Cero	0,97	Cero	0,93	33,12
10	Segundo	0,81	Cero	0,91	Primero	0,99	56,61
11[1]	Segundo	0,96	Segundo	0,96	Segundo	0,95	42,09
12	Segundo	0,77	Segundo	0,95	Cero	0,99	67,06
13	Cero	0,88	Primero	1	Primero	0,99	34,36
14	Segundo	0,93	Segundo	0,97	Cero	0,87	40,0

La Figura 25 presenta las cinéticas de adsorción por tramos para el cobre individual y en mezcla. Si bien el análisis estadístico y los resultados de los ensayos experimentales concluyeron que el tiempo de contacto no es un factor decisivo para incrementar la adsorción, se puede establecer que en dichos tiempos se alcanzó el equilibrio. Para la solución individual fue mucho mayor el tiempo de equilibrio, debido a que no había competencia con el plomo por lo sitios activos de la superficie, contrario a lo que sucedió en la mezcla, ya que el tiempo en alcanzar el equilibrio fue mucho menor, debido a la presencia simultánea de ambos metales. En la Figura 25a se observa que entre 30 y 90 minutos el orden de la reacción es cero, de 120 a 270 y de 300 a 450 minutos es orden 2. La Figura 25b muestra que para el cobre en mezcla, de 30 a 90 minutos la cinética corresponde a orden 2, de 120 a 240 minutos a orden 1 y de 270 a 360 a orden 2.

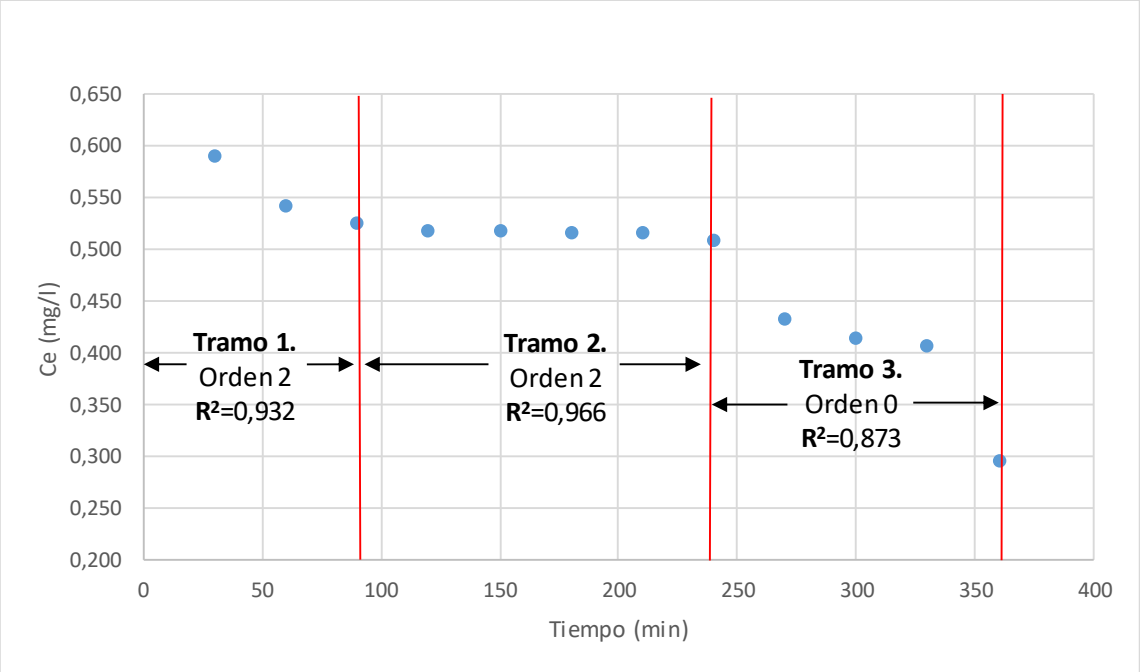
La literatura menciona que las cinéticas no obedecen a un sólo orden, sino que por el contrario, se puede observar un comportamiento diferente a lo largo de toda la reacción. Por ejemplo, en la primera etapa, la tasa de adsorción podría ser más rápida, debido a la sorción externa ocasionada por la atracción electrostática entre la carga positiva de los cationes y la negativa de la superficie del adsorbente. En una segunda etapa se produce la difusión intrapartícula, en la cual los iones metálicos migran a los poros de la superficie y se adsorben en los sitios activos internos. En una tercera etapa se logra el equilibrio y se produce una disminución de las concentraciones del adsorbato y de los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente [70].

[1] El orden de reacción de esta corrida no se hará por tramos, toda vez que el tiempo del ensayo es 4 horas, y no se dispone de datos suficientes para hacerlo por tramos.

Las fases o etapas anteriormente descritas pueden observarse en la Figura 25, para el cobre individual y en mezcla, ya que durante los primeros 90 minutos se observa una pendiente pronunciada y mayor velocidad debido a la trasferencia de cationes a la superficie del adsorbente; en un segundo intervalo baja la velocidad, tendiendo a ser un poco constante la trasferencia de cationes, y en una tercera fase, posiblemente por el efecto de la agitación, se incrementa la velocidad y tasa de trasferencia, hasta alcanzar el equilibrio en un tiempo de 450 y 350 minutos para el cobre individual y en mezcla, respectivamente. Una conclusión similar a la que se llegó en el estudio de remoción de Pb con residuos de semillas de ciruela, fue que la cinética se da por secciones o etapas; la primera se conoce como la etapa de adsorción externa o adsorción instantánea; la segunda se atribuye a la etapa de adsorción gradual, donde la difusión intrapartícula está controlada por la velocidad, y la tercera es la etapa de equilibrio. La adsorción de iones metálicos es una combinación compleja de procesos de quimisorción de superficie donde los pasos de control de velocidad más importantes son la difusión de la capa límite y la difusión intrapartícula [52]. Un resultado similar del estudio anterior se encontró en la remoción del Cu, Pb y Cd con un adsorbente preparado a partir de hojas de Persimmon. De esta investigación se estableció que la cinética de dichos iones representa un mecanismo complejo debido a la transferencia de masa externa y a la difusión interna de partículas. Por lo tanto, la transferencia de masa tiene lugar en la región inicial y en la región lineal posterior se produce el proceso de adsorción por difusión interna de partículas [55].



(a). Individual



(b) Mezcla

Figura 25. Cinética de reacción del Cu

Los valores de las constantes cinéticas, que fueron calculados a partir de la pendiente de la recta, la dosis de PCM usada y el volumen de la muestra, se presentan en la Tabla 22. Los valores encontrados para dichas constantes revelan que estas tienen una magnitud baja, en comparación con otras reportadas por diferentes autores con residuos de origen vegetal y con café, poniendo de manifiesto que dichas constantes se vieron influenciadas por la rapidez con la que se logró la adsorción y la concentración de los metales en la solución.

La importancia de las constantes de velocidad reside en la rápida eliminación del metal de la solución. Una constante cinética más alta significa una eliminación más rápida del ion metálico de la solución y una mejor adsorción; además, una rápida adsorción es atractiva para las industrias, ya que minimiza los costos de operación, el número de empleados y la energía consumida [71].

Tabla 22. Constantes cinéticas del cobre individual y en mezcla

Corrida	Individual K (g/mg-min)			Mezcla K (g/mg-min)		
	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3
1	$1{,}88 * 10^{-9}$	$4{,}5 * 10^{-3}$	0,0225	0,0175	$2 * 10^{-4}$	$1{,}4 * 10^{-10}$
2	$9{,}98 * 10^{-9}$	$1 * 10^{-3}$	$8 * 10^{-11}$	0,1084	$1{,}6 * 10^{-11}$	$2{,}5 * 10^{-3}$

Corrida	Individual K (g/mg-min)			Mezcla K (g/mg-min)		
	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3
3	$4*10^{-3}$	$1*10^{-3}$	$3*10^{-6}$	$1*10^{-3}$	$2,6*10^{-10}$	$0,18*10^{-3}$
4	$2,5*10^{-3}$	$2*10^{-4}$	$3*10^{-4}$	$5,5*10^{-3}$	$6*10^{-11}$	$2*10^{-10}$
5	$2,0*10^{-3}$	$2*10^{-11}$	$5,6*10^{-10}$	$5,0*10^{-3}$	$1,2*10^{-10}$	$8*10^{-11}$
6	0,0215	$4*10^{-11}$	0,0445	$1,4*10^{-10}$	$6*10^{-11}$	$2,510^{-11}$
7	$2,32*10^{-8}$	$5,24*10^{-9}$	0,053	$3,14*10^{-9}$	0,079	0,031
8	$1,24*10^{-6}$	$9,8*10^{-6}$	0,01785	0,0965	$2,072*10^{-8}$	$6,5*10^{-9}$
9	0,0805	$1,78*10^{-8}$	$1,32*10^{-8}$	$5,6*10^{-9}$	$9,32*10^{-9}$	$2,31*10^{-8}$
10	$1,25*10^{-8}$	0,0185	$1,29*10^{-8}$	0,095	$3,46*10^{-9}$	$1,23*10^{-8}$
11[2]	0,019	0,019	0,019	$3,5*10^{-3}$	$3,5*10^{-3}$	$3,5*10^{-3}$
12	0,10	0,384	0,35	0,092	0,113	$2,42*10^{-8}$
13	0,013	0,017	$1,4*10^{-10}$	$8*10^{-11}$	$1*10^{-11}$	$1,2*10^{-10}$
14	$1,9*10^{-9}$	$4,5*10^{-3}$	0.0022	0,017	$2*10^{-4}$	$7,5*10^{-6}$

En la Tabla 23 se presentan las cinéticas químicas para el plomo en soluciones individuales y en mezcla, tomando las mismas variables y valores usados con el cobre en las diferentes corridas, las cuales fueron presentadas en la Tabla 20.

Así mismo, en la Tabla 23 se corrobora que, al igual que el cobre, en soluciones individuales el plomo presenta una tasa de adsorción mucho mayor cuando existe menor concentración inicial y menor pH. En este caso se obtuvo una eficiencia de 74,17% a un pH de 3,3 y concentración de 1,5 ppm. Las menores eficiencias fueron de 41,67% a pH de 5 y concentración inicial de 2,34% y 44,15% a pH de 6 y concentración inicial de 1 ppm.

Cuando la solución está en mezcla ocurre una situación contraria con relación al pH. De esta manera, el mayor porcentaje de remoción del plomo fue de 95,53% y 97,91% a pH 6, para las concentraciones de 1 y 2 ppm, respectivamente. Aunque en todos los casos el pH óptimo se encuentra por encima del PZC.

El tiempo en el que se alcanzó el equilibrio en la solución individual fue de 9 horas y para la solución en mezcla fue de 6 horas, comprobándose nuevamente que cuando hay presencia simultánea de ambos metales la superficie de la pulpa de café se satura más rápidamente. Si se compara el tiempo en el que se alcanza el equilibrio con la pulpa de café, con el obtenido por Bustamante Alcántara [3] con cuncho de café, se puede apreciar que este no difiere considerablemente, debido a que el último se saturó a las 8 horas, lo cual puede obedecer, como ya se mencionó, a los tratamientos realizados al material adsorbente con diferentes ácidos, generando la presencia de diversos grupos funcionales en la superficie de ambos residuos de origen vegetal.

[2] Ídem

Haciendo referencia a los órdenes de la reacción, para la solución de plomo individual y en mezcla el orden predominante en los diferentes ensayos es el segundo, concluyéndose que las fuerzas intermoleculares o covalentes gobiernan el proceso, promoviendo el intercambio de cationes entre la película líquida y la superficie de la pulpa de café.

Tabla 23. Cinéticas de Pb para soluciones individuales y mezcla

(Individuales)

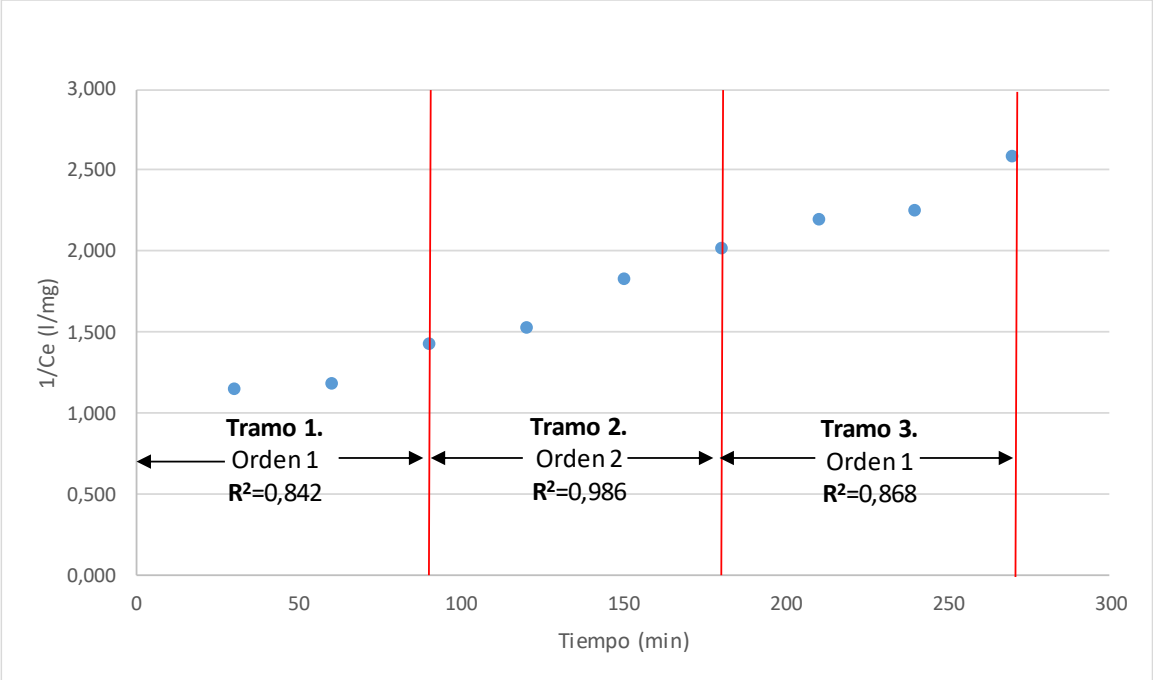
Corrida	Orden Tramo 1	R^2=	Orden Tramo 2	R^2	Orden Tramo 3	R^2	%Remoción
1	Segundo	0,90	Cero	0,97	Cero	0,64	69,04
2	Segundo	0,82	Cero	0,86	Cero	0,96	44,15
3	Primero	0,94	Cero	0,81	Cero	0,94	48,91
4	Segundo	0,96	Segundo	0,99	Segundo	082	58,42
5	Cero	0,99	Cero	0,96	Cero	0,99	54,97
6	Segundo	0,99	Cero	0,92	Segundo	0,98	52,72
7	Segundo	0,90	Segundo	0,88	Segundo	0,85	29,23
8	Segundo	0,94	Cero	0,99	Segundo	0,95	56,67
9	Primero	0,84	Segundo	0,99	Primero	0,87	74,17
10	Cero	0,99	Cero	0,99	Segundo	0,89	53,35
11[3]	Cero	0,92	Cero	0,92	Cero	0,92	48,12
12	Segundo	0,84	Segundo	0,99	Cero	0,85	41,67
13	Segundo	0,94	Segundo	0,77	Cero	0,83	56,66
14	Segundo	0,97	Cero	0,87	Primero	0,97	31,17

(Mezcla)

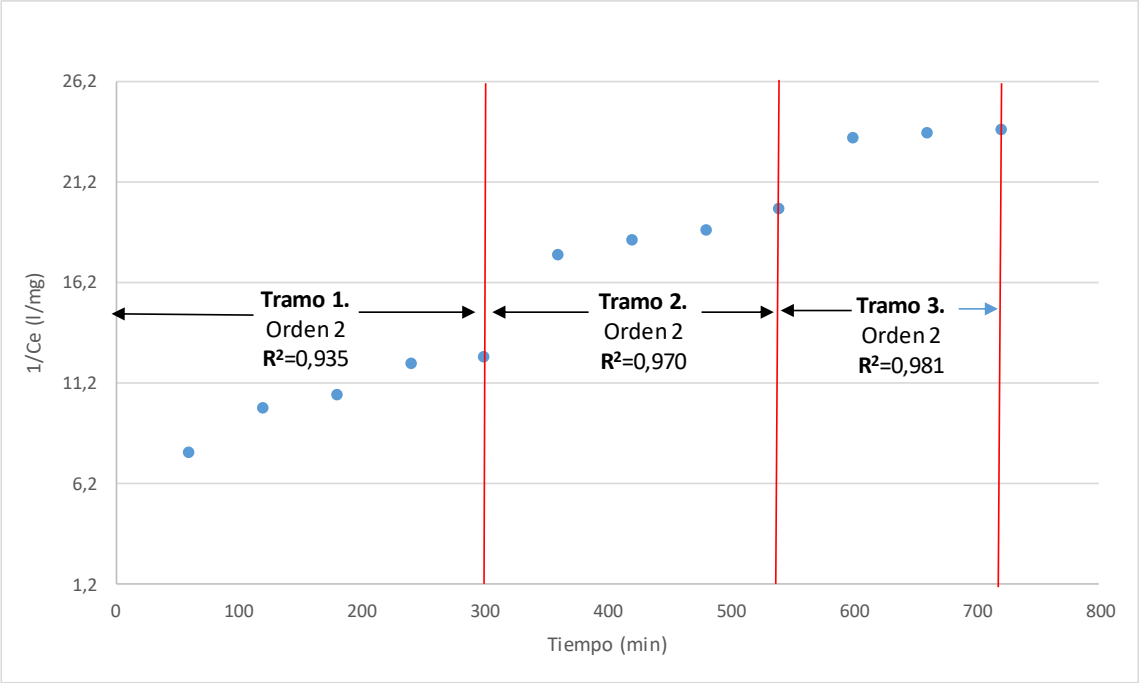
Corrida	Orden Tramo 1	R^2=	Orden Tramo 2	R^2	Orden Tramo 3	R^2	%Remoción
1	Segundo	0,92	Cero	0,92	Cero	0,88	95,53
2	Segundo	0,93	Cero	0,97	Segundo	0,98	97,91
3	Segundo	0,93	Cero	0,85	Cero	0,83	88,38
4	Segundo	0,75	Cero	0,95	Cero	0,95	91,89
5	Cero	1	Cero	0,99	Cero	0,89	48,91
6	Segundo	0,75	Segundo	0,60	Segundo	0,50	43,48
7	Segundo	0,93	Segundo	0,93	Segundo	0,85	61,49
8	Segundo	0,96	Cero	0,89	Cero	0,83	53,20
9	Segundo	0,52	Segundo	0,53	Segundo	0,52	49,02
10	Cero	0,89	Cero	0,89	Cero	0,89	68,63
11[2]	Primero	0,89	Primero	0,90	Primero	0,90	64,71
12	Primero	0,75	Primero	0,75	Primero	0,75	67,32
13	Primero	0,75	Primero	0,75	Primero	0,75	66,39
14	Segundo	0,83	Segundo	0,77	Cero	0,95	87,22

[3] El orden de reacción de esta corrida no se hará por tramos, toda vez que el tiempo del ensayo son 4 horas, razón por la cual se disponen de pocos puntos para dividir a cinética en tramo

La Figura 26 presenta la cinética de reacción para el plomo de manera individual y en mezcla por tramos o intervalos de tiempo. En ambos casos se observa que durante las primeras horas de reacción la tasa de trasferencia a la superficie de la pulpa es rápida, debido a la disponibilidad de sitios activos en la superficie para la trasferencia de electrones. Luego, como la disponibilidad de los sitios de intercambio se reduce, la velocidad de transferencia se vuelve más constante, logrando remover otro porcentaje significativo de cationes, y en una tercera etapa, la velocidad se incrementa nuevamente hasta alcanzar el equilibrio y la posible saturación de la superficie de la pulpa.



(a). Plomo individual



(b) Plomo en mezcla

Figura 26. Cinética de reacción del Pb

La Tabla 24 presenta las constantes cinéticas del plomo individual y en mezcla en cada uno de los tramos analizados. Al igual que el cobre, la magnitud de dichas constantes es muy baja, lo cual permite inferir que, aunque el equilibrio se alcanza en pocas horas, la velocidad de transferencia de los iones metálicos a la superficie del sólido es baja, condicionando la reacción e influyendo directamente en las tasas de adsorción que en muchas de las corridas fueron inferiores al 50%.

Tabla 24. Constantes cinéticas del plomo individual y en mezcla

Corrida	Individual K (g/mg-min)			Mezcla K (g/mg-min)		
	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3
1	$4*10^{-3}$	$1,6*10^{-10}$	$7,6*10^{-4}$	0,91	$2,5*10^{-6}$	$6,2*10^{-9}$
2	$6*10^{-3}$	$4*10^{-11}$	$4*10^{-12}$	0,0975	$1*10^{-10}$	$1,6*10^{-5}$
3	$3*10^{-9}$	$2*10^{-10}$	$2,4*10^{-10}$	0,0215	$4*10^{-10}$	$1,2\text{-}10^{-10}$
4	0,075	0,161	0,057	0,143	$4,01*10^{-9}$	$5*10^{-10}$
5	$1,4*10^{-3}$	$4*10^{-11}$	$6*10^{-11}$	$9*10^{-3}$	$8*10^{-10}$	$2,6*10^{-4}$
6	0,331	$9,4*10^{-10}$	0,031	0,227	0,195	0,155
7	0,0575	0,0310	0,0105	0,086	0,086	0,086
8	0,214	$2,30*10^{-8}$	0,161	0,185	$4,82*10^{-9}$	0,0178
9	$7,2*10^{-10}$	0,0405	$5,4*10^{-10}$	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$	$7*10^{-3}$
10	$9,7*10^{-9}$	$8,76*10^{-9}$	0,3385	5,64*10-7	5,64*10-7	5,64*10-7

Corrida	Individual K (g/mg-min)			Mezcla K (g/mg-min)		
	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3	Tramo 1	Tramo 2	Tramo 3
11[4]	$3,96*10^{-8}$	$3,96*10^{-8}$	$3,96*10^{-8}$	$3,76*10^{-8}$	$3,76*10^{-8}$	$3,76*10^{-8}$
12	0,048	0,082	$2,61*10^{-8}$	$1,65*10^{-8}$	$2,45*10^{-8}$	$3,25*10^{-8}$
13	0,2485	0,840	$1,17*10^{-8}$	$4,6*10^{-9}$	$2,41*10^{-8}$	$2,23*10^{-8}$
14	0,137	$2,7*10^{-8}$	$4,9*10^{-9}$	1,39	0,085	$8*10^{-9}$

En la Tabla 25 , se presentan algunos órdenes de reacción y valores de constantes cinéticas para diferentes iones metálicos y residuos de origen vegetal, entre ellos el café. De manera general, la cinética con dichos residuos obedece a una reacción de segundo orden cuando los iones metálicos se encuentran de manera individual en solución, y constantes cinéticas del orden de 10^{-4} g/mg-min o de menor magnitud, situación que es muy similar a la que se presenta con la pulpa de café.

Al contrastar el tiempo de equilibrio del Cu de una solución individual logrado en el presente estudio, con el obtenido por cuncho de café, del estudio realizado por [3], se puede deducir que el cuncho de café se saturó en un tiempo menor (4 horas) comparado con las 15 horas de la pulpa de café, situación que podría obedecer a las modificaciones químicas aplicadas a ambos residuos, lo cual logró la presencia de diferentes tipos y cantidad de grupos funcionales que sirven de intercambio en la superficie de ambos materiales, para lograr la remoción del Cu. Con cascarilla de café y carbón activado a partir de café gastado, se encontró que el tiempo de equilibrio es de 4 horas y la reacción es de segundo orden, situación que se debe a las fuerzas de valencia producidas por el intercambio de electrones entre los iones de adsorbente y el níquel, o por fuerzas covalentes, a través del intercambio de electrones [72]. En el estudio de remoción de plomo del agua potable con granos de café se encontró que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es de 2 horas cuando se adicionan 500 mg de adsorbente y se remueve el 95% del metal, y cuando se adicionan 50 mg de adsorbente el tiempo de equilibrio se alcanza en 8 horas y se remueve un 40% del plomo, concluyéndose entonces que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio es menor y se remueve mayor cantidad de metal cuando se incrementa la cantidad de adsorbente usado, situación contraria a lo sucedido en el presente estudio con pulpa de café [73].

En la remoción de metales pesados con café en polvo gastado, se encontró que las velocidades de adsorción iniciales para el arsénico son relativamente rápidas y se presentan dentro de los primeros 25 minutos, seguidas de una velocidad de reacción más lenta, hasta alcanzar la adsorción en el equilibrio a los 100 minutos. Para los iones de Cu (II), la velocidad de adsorción es mucho más rápida debido a la fuerte interacción entre los iones de cobre y las aminas en la superficie; la velocidad permanece constante durante un período de hasta 250 minutos y luego muestra una fase de equilibrio [74]. En la cinética de reacción del cobre y cromo con

[4] Ídem

residuos de café se apreciaron tres etapas: la primera de 0-20 min, que indica la adsorción instantánea de iones, lo que sugiere una rápida difusión externa y adsorción de superficie; la segunda de 2-180 min, mostrando un equilibrio gradual; y la tercera de 3-24 h, indicando el estado de equilibrio [75]. Los tiempos encontrados en los estudios anteriores demuestran una cinética muy rápida en comparación a la pulpa de café, aun así, el comportamiento presentado en cada una de las etapas sigue los mismos lineamientos.

Abordando el tema tipo de órdenes en la cinética, [69] encontró que la remoción de plomo con cascarilla de café sigue una reacción de segundo orden y, en consecuencia, la adsorción podría ser una quimisorción debido al intercambio de electrones entre el adsorbente sólido como es la cáscara de café. Con semillas de ciruelas modificadas químicamente también se llegó a esta conclusión, debido a que el plomo siguió una reacción de segundo orden, siendo la quimiosorción la que controla el proceso [52]. Con la nanopartícula magnética de residuos de café, también se encontró que el proceso se ajusta a una cinética de segundo orden, con una constante cuyo valor es de 0,200 g/mg-min, comprobando que la adsorción es química y la que controla la velocidad de adsorción del plomo [70]. En un estudio similar, pero con residuos de café usado, también se removió plomo de aguas residuales, encontrando que los ensayos se ajustan a una reacción de segundo orden y una constante cinética de 5,9268 g/mg-min [76]. Dicha constante tiene un valor muy superior, casi 100 veces mayor, al encontrado con la pulpa de café, e incluso con otros estudios de adsorbentes provenientes del café. En la remoción de Cu y Ni con residuos de café usado, se evidenció que la velocidad de reacción se presenta en dos etapas. En la primera se presentó una rápida velocidad de adsorción durante los primeros 20 minutos, debido a la gran cantidad de sitios disponibles en la superficie del adsorbente; en la segunda, se alcanza el equilibrio a los 60 minutos, en la que los sitios de adsorción ya han sido ocupados por el Ni y Cu, razón por la cual se alcanza el equilibrio. La cinética es de segundo orden y el valor de su respectiva constante es de 0,058 g/mg-min. Como los ensayos se realizaron con el agente quelante EDTA, se concluyó que la adsorción se vio favorecida debido a la formación de complejos con dicho agente [77].

En el estudio de adsorción de cadmio con granos de café se presentó una cinética de segundo orden y una constante de 0,1035 g/mg-min, a una temperatura de 50°C. El tiempo de equilibrio fue rápido, alcanzándose a los 120 minutos. En una investigación similar, con la misma biomasa pero para una solución de plomo y cadmio, se encontraron cinéticas de reacción de primer orden. La retención de Cd es menor que la obtenida con el Pb ocurriendo un proceso reversible, lo que puede estar relacionado a que el Cd tendría menor afinidad hacia el sólido adsorbente y que la interacción sólido-metal es más débil [13]. En la remoción de plomo con carbón activado se encontró que la reacción sigue una cinética de segundo orden, cuyo constante es de 0,013g/mg-min a 60°C. El proceso no se ajustó a una cinética de primer orden debido a la capa límite que controla el inicio del proceso [78]. En la remoción de cobre con granos de café gastado se encontró que la cinética que

representa el proceso es de segundo orden, y que la tasa de adsorción es proporcional a la cantidad de iones de cobre adsorbidos en la superficie de dicho residuo hasta alcanzar el equilibrio. La fracción disponible de los sitios activos es proporcional a la fuerza motriz o impulsora que genera la transferencia de masa [5].

Por las investigaciones previamente expuestas, puede concluirse que la cinética del cobre y el plomo en soluciones individuales, tiene el mismo orden que la mayoría de los estudios realizados con residuos de café y otros de origen vegetal, y tiempos de equilibrio variables en función de la naturaleza del adsorbente usado, área superficial y grupos funcionales presentes en la superficie. Del mismo modo, la quimisorción es el mecanismo por el que se presenta la trasferencia de electrones desde el seno del líquido hasta los sitios activos de la superficie de la pulpa de café.

Tabla 25. Orden de reacción y constantes cinéticas diferentes adsorbentes

Material adsorbente	Metal	Orden reacción	Constante cinética (g/mg-min)	Fuente
Cuncho de café	Cu	Segundo	0,00016	[3]
	Pb	Segundo	0,001	
biomasa residual del grano de café	Pb	Primer	0,40	[13]
	Cd	Primer	0,38	
Granos de café usados	Cu	Segundo	0,013	[5]
Cascarilla de café	Ni	Segundo	0,0016	[72]
Carbón Activado de café gastado			0,0014	
Cascarilla de café	Pb	Segundo	0,13	[69]
Nanopartícula magnética con residuos de café	Pb	Segundo	0,20	[70]
Residuos de café gastado	Pb	Segundo	5,93	[76]
Residuos de café gastado	Cu	Segundo	0,058	[77]

Material adsorbente	Metal	Orden reacción	Constante cinética (g/mg-min)	Fuente
Granos de café	Cd	Segundo	0,10	[79]
Carbón activado a partir de granos de café	Pb	Segundo	0,013	[78]
Granos de café gastado	Cu	Segundo	1,45	[80]
Semilla de ciruela	Pb	Segundo	0,024	[52]

5.6 Isotermas de adsorción

Una vez se encontraron las mejores tasas de adsorción con las cinéticas, se realizaron isotermas de adsorción en un sistema tipo lotes fijando los siguientes parámetros:

Metales en mezcla	Plomo individual	Cobre individual
Tiempo de contacto 12H	Tiempo de contacto 9H	Tiempo de contacto 15H
pH=6,5	pH=3,3	pH=4
Concentración 1ppm	Concentración 1,5ppm	Concentración 2ppm

Las isotermas se hicieron por triplicado variando la cantidad (dosis) del adsorbente en 1,3 y 5 gramos.

5.6.1 Isotermas en sistemas individuales

La Tabla 26, Tabla 27 y Tabla 28,presentan los valores de las capacidades máximas de adsorción, constantes y errores obtenidos a través del método de mínimos cuadrados (SSE) para los modelos de Langmuir y Freundlich con el Pb y Cu. El método de mínimos cuadrados permite determinar el menor error y cuál modelo se ajusta mejor a los datos experimentales.

Las constantes de los modelos de equilibrio de Langmuir $q_{máx}$ y K_{ads} y de Freundlich K_F y n, señalan las propiedades de la superficie del adsorbente y la afinidad por ciertos adsorbatos, lo cual permite comparar las capacidades de adsorción con diferentes adsorbentes. La constante de Langmuir, K_{ads}, cuanto menor sea su valor, mayor será la afinidad o atracción del sorbente por el sorbato. De otro lado, K_f representa la capacidad de saturación máxima de la superficie del adsorbente en el equilibro. Por su parte, n, representa la intensidad o afinidad del adsorbente por el adsorbato; cuando n=1 indica que la isoterma comienza a ser lineal y que todos los sitios en el adsorbente tiene la misma afinidad por el adsorbato. Valores de n>1 indican que la afinidad decrece con el incremento en la densidad de adsorción [81]. Entre más cercano sea n a cero, mayor será la afinidad de la superficie por el metal pesado [44].

De acuerdo con los resultados, el modelo de Freundlich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales del Cu para las dosis de 1 y 5 gramos de PCM y el modelo de Langmuir para la dosis de 3 g, toda vez que los errores son los que menor valor presentaron. Sin embargo, las capacidades máximas de adsorción ajustadas al modelo de Langmuir son mayores a las del modelo de Freundlich. Por ejemplo, para la isoterma con dosis de 1 gramo, q_{max} es 0,289 mg/g con el modelo de Langmuir y K_F es 0,104 mg/g con el modelo de Freudlich. Para la la isoterma con dosis de 3 gramos q_{max} es 0,120 mg/g con el modelo de Langmuir y K_F es 0,084 mg/g con el modelo de Freudlich. Para la isoterma con dosis de 5 gramos q_{max} es 0,059 mg/g con el modelo de Langmuir y K_F es 0,031 mg/g con el modelo de Freudlich. De dichos valores puede concluirse que aunque el error es menor con el modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción calculada con el modelo de Langmuir presenta un valor mucho mayor, lo cual representa que hay mas cantidad de cobre retenido en la superficie de la pulpa de café.

Con relación a las capacidades de adsorción máximas (K_f y q_{max}) obtenidas para las diferentes dosis, se puede deducir que los valores hallados para el Cu (0,104, 0,120, 0,031 mg/g) son bajos en comparación con otros reportados por literatura (Tabla 29), denotando que la superficie de la pulpa de café se satura facilmente y hay poca disponibilidad de sitios activos para lograr reterner mayor cantidad de metales pesados. Respecto a la velocidad de sorción o afinidad, para las dosis de 1 y 5, los valores de n son mayores a cero (0,715 y 0,385, respectivamente), concluyéndose que la superfice de la pulpa presenta una afinidad parcial por el Cu. Para la dosis de 3 g, la afinidad está reacionada con la constante de Langmuir, K_{ads}, cuyo valor es de 0,103, indicando que también hay relativa afinidad para que dicho metal sea retenido.

En el caso de las isotermas individuales de Pb, se puede apreciar que para las dosis de 1 y 3 gramos, los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich y para la dosis de 5g, se ajustan al modelo de Langmuir, sin embargo, como sucedió con el cobre, las capacidades máximas de adsorción son mayores con el modelo de Langmuir comparativamente con el de Freundlich.

Las máximas capacidades de adsorción (K_f) de acuerdo al modelo de Freundlich son de 0,012 y 0,002 mg g^{-1}, para las dosis de 1 y 3 respectivamente, y de 0,002 mg g^{-1}para la dosis de 5 g con el modelo de Langmuir (q_{max}). Al igual que el cobre, estas capacidades de adsorción son muy bajas en comparación con otros adsorbentes derivados de residuos de café (Tabla 29), mostrando que la capacidad de saturación de la PCM es alta y que los sitios activos para la captura de metales pesados son pocos en comparación con la cantidad de metal a retener, razón por la cual se pudieron presentar estos bajos valores. En el caso de la afinidad, los valores encontrados para la dosis de 1 y 3 gramos son superiores a 1, mostrando entonces que la afinidad de los metales a la superficie de la pulpa de café es menor en comparación con el Cu. Ocurre la misma situación para la dosis de 3 g, en la cual la constante de afinidad es baja con un valor de 0,103.

Tabla 26. Isoterma individual del Cu y Pb, dosis de PCM 1g

Cobre						**Plomo**					
Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich		
q_{max} **mg g^{-1}**	K_{ads}	SSE	N	K_F **mg g^{-1}**	SSE	q_{max} **mg g^{-1}**	K_{ads}	SSE	n	K_F **mg g^{-1}**	SSE
0,29	0,27	0,00016	0,71	0,10	0,000079	0,050	0,318	0,0000058	1,14	0,012	0,0000057

Tabla 27. Isoterma individual del Cu y Pb, dosis de PCM 3g

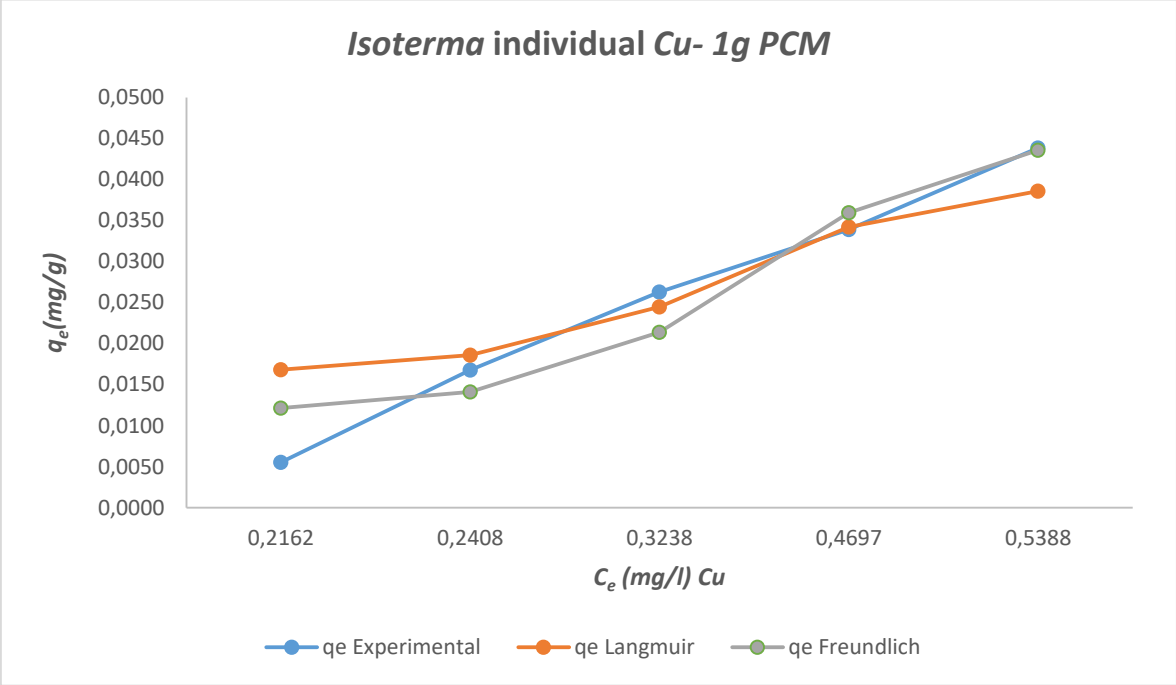
Cobre						**Plomo**					
Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich		
q_{max} **mg g^{-1}**	K_{ads}	SSE	n	K_F **mg g^{-1}**	SSE	q_{max} **mg g^{-1}**	K_{ads}	SSE	n	K_F **mg g^{-1}**	SSE
0,12	0,202	0,0000063	0,357	0,084	0,00004	0,02	0,103	0,00000031	0,93	0,002	0,00000029

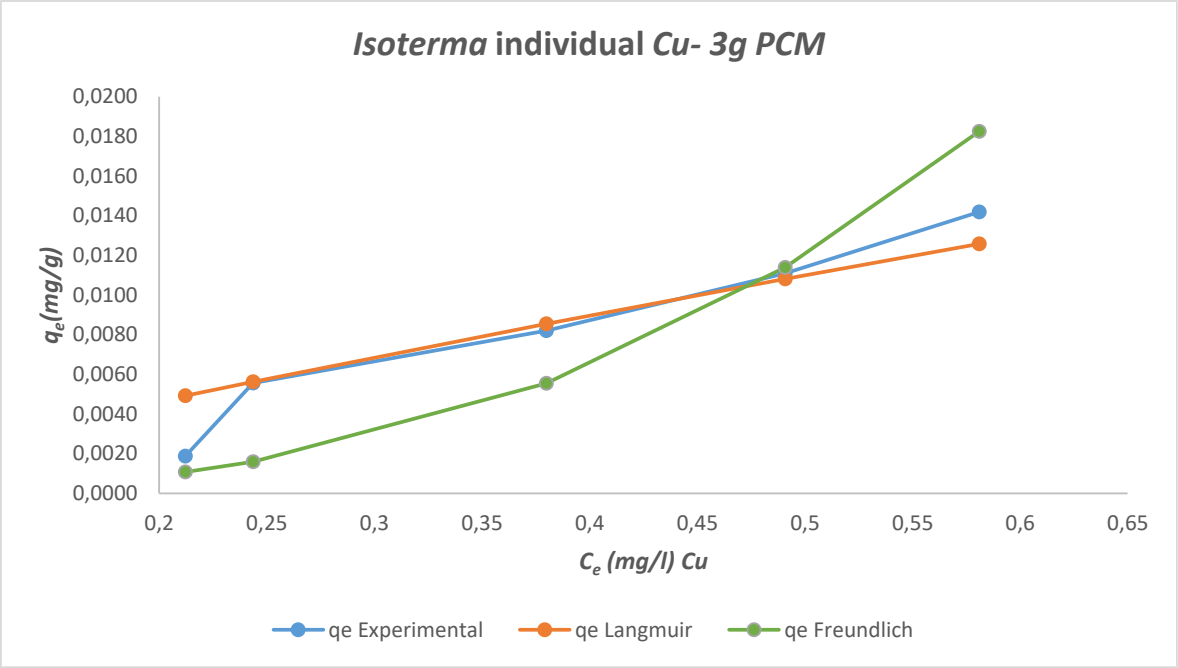
Tabla 28. Isotermas individual del Cuy Pb, dosis de PCM 5g

Cobre						**Plomo**					
Langmuir			Freundlich			Langmuir			Freundlich		
q_{max} **mg g^{-1}**	K_{ads}	SSE	n	K_F **mg g^{-1}**	SSE	q_{max} **mg g^{-1}**	K_{ads}	SSE	n	K_F **mg g^{-1}**	SSE
0,059	0,20	0,00001158	0,385	0,031	0,00000106	**0,020**	0,103	0,00000002	1,97	0,002	0,00000007

La Figura 27 presenta el ajuste de los datos experimentales a los modelos de Freundlich y Langmuir. Aunque visualmente los modelos no se ajustan en un 100% a los datos obtenidos a través de los ensayos, se tienen errores tolerables que permiten inferir cuál de estos tiene un mayor acercamiento. Para este caso particular y tal como se mencionó previamente, el modelo que mejor se ajusta a los datos

experimentales es el de Freundlich, no obstante, el modelo de Langmuir es el que arrojó mejores resultados en la estimación de la capacidad de adsorción máxima, tal como se evidencia en las tablas anteriormente presentadas. El modelo de Langmuir supone que la adsorción se produce en una superficie homogénea del adsorbente, lo que significa que todos los sitios de unión son igualmente interactivos, produciéndose una adsorción química. Por otro lado, el modelo de Freundlich, supone que la fuerza de todos los sitios de unión sobre el adsorbente es heterogénea, donde las moléculas adsorbidas interactúan entre sí, lo que apunta a una adsorción física [80] [52]. De acuerdo con las premisas de cada modelo y con la capacidad de adsorción máxima encontrada, se concluye que el modelo de Langmuir representa adecuadamente la adsorción del cobre y plomo con pulpa de café. Además, la cinética y parámetros termodinámicos hallados en el presente estudio determinaron que el mecanismo por el que se presenta la adsorción es de tipo químico, situación que es coherente con la premisa teórica del modelo de Langmuir.





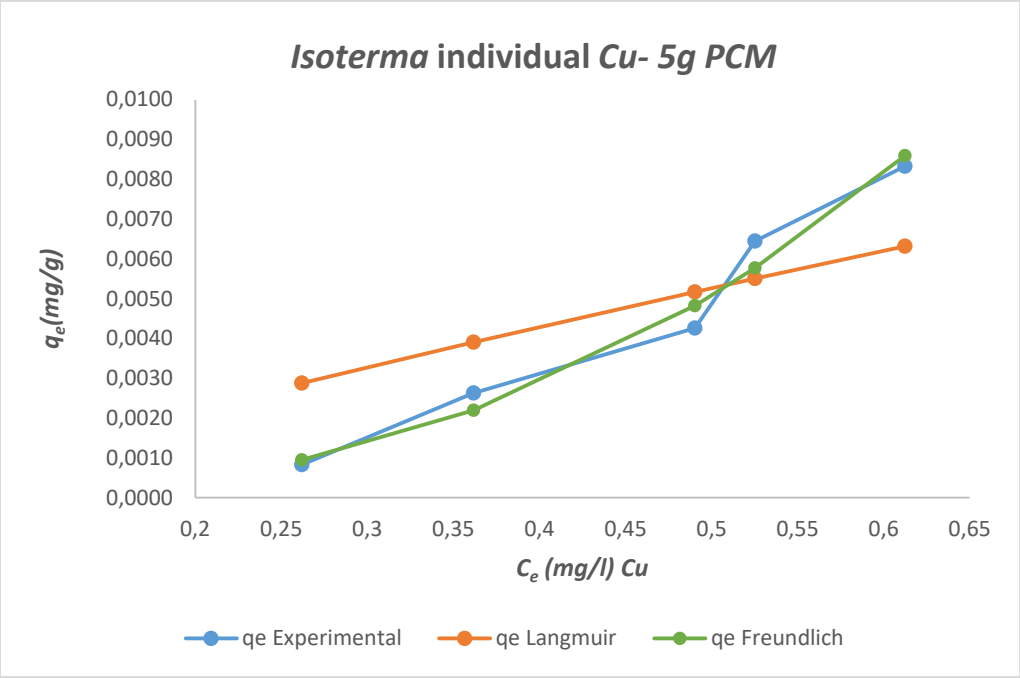
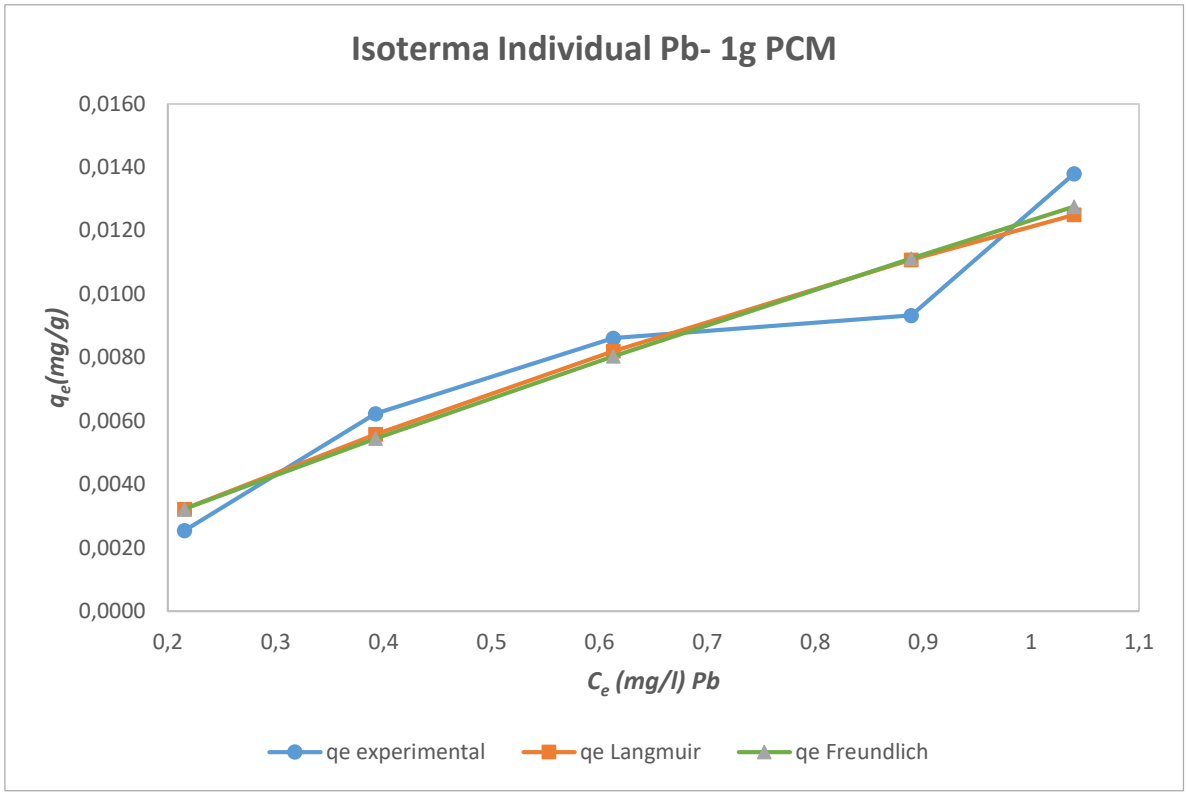
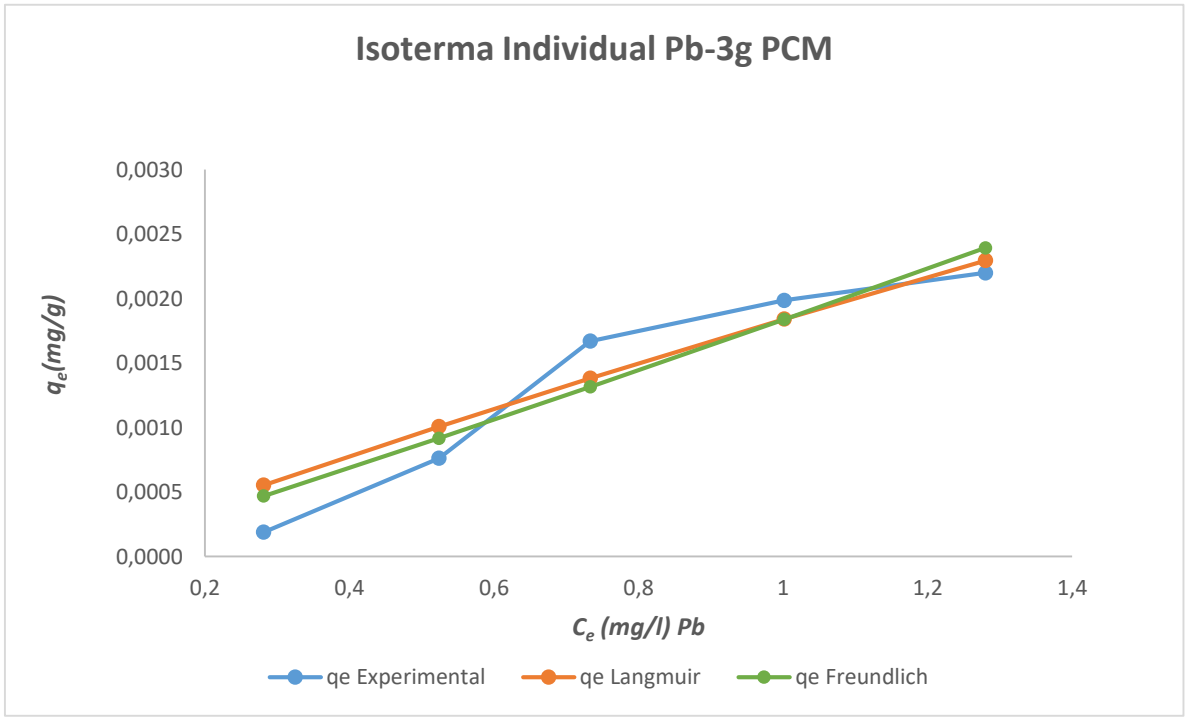


Figura 27. (a) Isotermas del Cu con diferentes dosificaciones de material adorbente


Isoterma Individual Pb- 1g PCM
0,0160
0,0140
0,0120
0,0100
0,0080
0,0060
0,0040
0,0020
0,0000
q_e(mg/g)
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
C_e (mg/l) Pb
qe experimental
qe Langmuir
qe Freundlich


Isoterma Individual Pb-3g PCM
0,0030
0,0025
0,0020
0,0015
0,0010
0,0005
0,0000
q_e(mg/g)
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
C_e (mg/l) Pb
qe Experimental
qe Langmuir
qe Freundlich

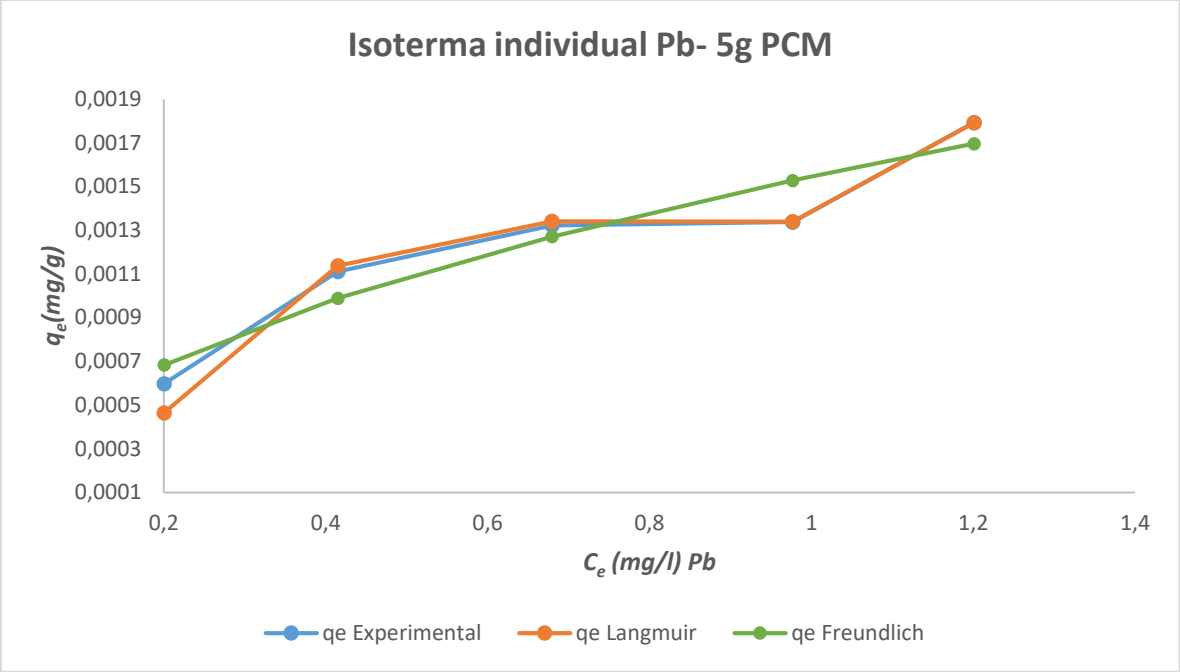


Figura 28. (b) Isotermas del Pb con diferentes dosificaciones de material adsorbente

Al comparar las capacidades de adsorción máximas del Pb y Cu con PCM, con otros residuos provenientes de café (Tabla 29), se puede concluir que dicho sorbente no presentó un buen rendimiento en la adsorción. Esta situación puede deberse principalmente a la baja área superficial encontrada y a que la pulpa no desarrolló satisfactoriamente una estructura porosa, pese al tratamiento aplicado en la literatura. La cantidad de metales removidos en el presente estudio podría deberse a los grupos funcionales (especialmente grupos carboxílicos) identificados en la superficie de la pulpa a través del FTIR, los cuales se cargaron negativamente debido a la desprotonación del pH en el que se desarrollaron los ensayos. [72] encontró capacidades de adsorción alrededor de 50-60mg/g de Ni, valores superiores a la PCM, situación debida a las áreas superficiales desarrolladas para la cascarilla de café y el carbón activado proveniente de café gastado, las cuales son de 383 y 464 m^2/g, respectivamente. Esta situación permite que haya mayor cantidad de sitos activos para que el metal se una a la superficie del adsorbente.

Del estudio con cascarilla de café realizado por [69], la remoción del plomo se ajustó al modelo de Freundlich, con una capacidad de adsorción de 9,18 mg/g, valor muy superior al encontrado en el presente estudio. Estos resultados sugieren que el mecanismo de adsorción es heterogéneo y en multicapa, debido a la buena distribución de los sitios activos en la superficie del adsorbente. [70] encontró que la isoterma de Langmuir es el modelo que mejor se ajusta a los ensayos de adsorción de plomo en un sistema tipo lotes, indicando que el proceso se presenta

a través de monocapas y que la energía de cada uno de sitios de adsorción es muy similar. Con residuos de café usado en la remoción de Pb, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 285,71mg/g a 333K, y un buen ajuste al modelo de Langmuir. evidenciando que el proceso fue de naturaleza homogénea y con una adsorción en monocapas [76]. Estos resultados son contrarios a los obtenidos con la pulpa de café, cuyos datos se ajustaron favorablemente al modelo de Freundlich con una capacidad de adsorción inferior a la encontrada en dicho estudio. En la remoción de Cu con residuos de café usados, los ensayos se ajustaron al modelo de Langmuir con una capacidad máxima de adsorción de 11,60 mg/g, lo cual indica que la sorción se presentó en una superficie heterogenea y cuando estuvo saturada se formó la monocapa [77].

El adsorbente compuesto por residuos de café y arcilla, utilizado en la remoción de diferentes metales, entre ellos el plomo, cobre, cadmio, zinc y níquel, mostró que el equilibrio se ajusta al modelo de Langmuir, con capacidades de adsorción para el cobre y el plomo de 31,2 y 19,5 mg/g, respectivamente. De manera general, la adsorción se presentó en el siguiente orden $Cd^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}$, lo cual se debe al grado de dureza, que a su vez depende de la carga y el radio de los cationes. Lo metales blandos tienden a interactuar más fácilmente con los aniones, razón por la cual se presentó la adsorción en el orden descrito [82].

Al usar granos de café en la remoción de Pb de soluciones acuosas, se encontró capacidad de adsorción de 22,5 mg/g a pH de 5 y ajuste a datos experimentales al modelo de Langmuir. Estos resultados se alcanzaron debido a que la superficie de los granos de café se cargaron, incrementándose la interacción electrostática entre estos y lo iones catiónicos del Pb [83] .

Con carbón activado a partir resiudos de café se estudió la remoción de Pb proveniente de soluciones acuosas. Dicho carbón fue modificado con cloruro de zinc, a fin de generar condiciones ácidas, reacciones de polimerización que conducen a la formación de grupos carboxílicos en su superficie y al incremento del área superficial. Se pudo confirmar que la remoción del plomo se incrementó por la modificación realizada al carbón activado. La concentración inicial mostró que cuando esta es de 10 mg/L la capacidad de adsorción es de 9,65 mg/g, y cuando es de 90 mg/L la capacidad de adsorción es de 62,5 mg/g. Este incremento en la capacidad de adsorción se le atribuyó a la fuerza motriz dada por la transferencia de masa, cuyo equilibrio fue encontrado a las 2 horas. El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich, situación que posiblemente se presentó por la distribución heterogénea de los sitios activos en la superficie de carbón activado.

Tabla 29. Capacidades máximas de adsorción con residuos de café

Metal	Isoterma	q_{max}(mg/g)	Material adsorbente	Fuente
Pb	Langmuir	158,70	Residuos de café bebida de café	[3]
Cu		97,10		
Cu	Freundlich	13,60	Granos de café usados	[5]
Cr (VI)	Langmuir	4,27	Carbón activado preparado a partir de residuos de café	[24]
Ni	Langmuir	146,72	Carbón activado a partir de cascarilla de café	[25]
Ni (II)	Langmuir	57,14	Cascarilla de café	[72]
	Langmuir	51,91	Carbón activado de café gastado	
Pb	Freundlich	9,18	Cascarilla de café	[69]
Pb	Langmuir	41,15	Nanopartícula magnética con residuos de café	[70]
Pb	Langmuir	285,7	Residuos de café usados	[76]
Cu	Langmuir	11,60	Residuos de café usados	[77]
Cu	Langmuir	31,20	Residuos de café y arcilla	[82]
Pb		19,50		
Cd	Langmuir	15,65	Granos de café	[79]
Pb	Langmuir	22,50	Granos de café	[83]
Pb	Langmuir	49,48	Residuos de café usados	[19]
Cu	Langmuir	1,95		
Cd	Langmuir	6,73	Granos de café gastados y desengrasados	[84]
Pb	Freundlich	63,30	Carbón activado a partir de resiudos de café	[78]
Pb	Freundlich	9,88	Semillas de ciruela modificadas	[52]

En la Tabla 30 se observan los porcentajes de remoción del Cu y Pb en función de la dosis de pulpa de café usada. De esta puede deducirse que la remoción en ambos casos no cuenta con una dependencia lineal de la cantidad de sorbente usada, es decir, en este caso no puede afirmarse que a mayor dosis de sorbente mayor tasa de remoción de los metales. También se observa que, en los ensayos en sistemas individuales, el plomo tiene una tasa de remoción mucho menor en comparación con el cobre. Se ha mencionado que el cobre podría formar complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua; por ejemplo, forma complejos fuertes con el OH^- y CO_3^{2-} y complejos débiles con el Cl y SO_4^{2-}. Los complejos del Cu muestran una alta estabilidad con la materia orgánica, uniéndose a los ligandos orgánicos presentes en esta, lo cual puede afectar la complejación de otros metales presente en la solución [85]. Por las premisas expuestas, y debido a la presencia de iones OH^-, SO_4^{2-}, F^-, Cl^- y otros (Tabla 10), caracterizados no sólo en el lixiviado sino en la superficie de la pulpa de café, podría relacionarse que las tasas de remoción

sean mayores para el Cu en comparación con el Pb. [77] mencionó que en presencia de agentes quelantes como el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), el Cu forma complejos; sin embargo, al realizar ensayos de adsorción, se presentó una mejor capacidad de adsorción del Cu en ausencia de dicho quelante (11,6 mg/g) que cuando estuvo presente en la solución (10,52 mg/g).

En la investigación que realizó [19] para la remoción de metales pesados, entre ellos cobre y plomo, se encontró que el porcentaje de remoción oscila entre 75 y 90%, siendo 5 el pH y 20g/L la dosis de adsorbente (residuos de café) óptimos. Se concluyó que en concentraciones menores a 10 mg/L la tasa de adsorción es constante, pero cuando es superior a 100 mg/L esta se incrementa considerablemente. En el estudio realizado por [86], en el que se desarrollaron ensayos tipo lotes en el tratamiento de metales como el cobre y plomo con residuos de café gastados, se encontró que la cantidad removida depende de la dosis usada, ya que a mayor cantidad de material adsorbente, mayores serán los metales eliminados. También se encontró que la fracción de metales removidos se redujo a pH menor de 4, debido al efecto de competencia de los metales con los iones H^+.

En la remoción de plomo de agua potable con adsorbentes provenientes del café, se estudió el efecto de las proteínas (cafeína, ácido clorogénico, extractos) presentes en granos y residuos de café gastado, los cuales fueron analizados en presencia o en ausencia de estas, encontrando que tienen una relación directa en las tasas de adsorción de plomo ya que son las que realizan el intercambio de iones con dicho metal [73]. Con granos de café usados y desengrasados, se alcanzó una capacidad máxima de adsorción del cadmio de 6,73 mg/g, a través del modelo de Langmuir. El equilibrio se alcanzó en un rango de pH de 7,8 y 8,9. De este estudio se concluyó que el adsorbente usado es un gran intercambiador de metales, toda vez que la tasa de remoción fue del 100% [84].

Con granos de café gastado se removió el 85% de Cu y 87% Pb de soluciones acuosas, encontrando que el tiempo de contacto y la cantidad de café usado son las variables más importantes para alcanzar dichas tasas. También se evidenció que al usar mayor cantidad de adsorbente se dispone de mayor área superficial para realizar el intercambio de iones [87].

De acuerdo con las investigaciones presentadas previamente, y al establecer comparativos sobre los porcentajes de remoción encontrados, nuevamente se concluye que los porcentajes de adsorción alcanzados con la pulpa de café son bajos en comparación con otros materiales de origen vegetal o residuos provenientes de café, situación que se atribuye principalmente a la baja área superficial que tiene la pulpa de café, produciendo una baja porosidad y baja disponibilidad de sitios activos en la superficie, lo cual impide que mayor cantidad de cationes sean retenidos en esta.

Tabla 30. Porcentaje de remoción del Cu y Pb en soluciones monocomponentes

Metal	Dosis 1g	Dosis 3g	Dosis 5g
Cu	65,30%	71,00%	69,40%
Pb	30,30%	13,80%	25,40%

5.6.2 Isotermas en sistemas en mezcla

En la Tabla 31,Tabla 32 y Tabla 33, se presentan los valores de las constantes y errores obtenidos a través del método de mínimos cuadrados, para isotermas de cobre y plomo en mezcla, ajustados a los modelos de Langmuir extendido competitivo, Langmuir extendido modificado y Freundlich multicomponente.

Los datos experimentales del Cu en mezcla presentan un mejor ajuste al modelo de Freundlich multicomponente, toda vez que el error obtenido a través del método de mínimos cuadrados es el menor (Figura 29). De dicha información puede analizarse que las capacidades de adsorción máximas en mezcla se incrementaron con respecto a las individuales en todas las dosis de pulpa de café usadas, incrementando de 0,104 a 0,24 mg/g, de 0,120 a 0,413 mg/g y de 0,031 a 0,067 mg/g para las dosis de 1, 3 y 5 g, respectivamente. Llama la atención la capacidad máxima de adsorción hallada con el modelo Langmuir extendido modificado (1,7 mg/g) toda vez que es un valor muy superior al encontrado con los demás modelos en mezcla, e incluso a los valores hallados en las soluciones individuales, situación que pone de manifiesto que el modelo no aplica completamente al ensayo realizado.

La literatura menciona en diferentes estudios que cuando hay presencia de dos o más metales en solución podrían presentarse tres situaciones: a) que la adsorción de una de las especies se incremente debido a la presencia de otras especies (efecto sinérgico); b) que las otras especies no generen ningún efecto sobre la capacidad de adsorción de las otras especies (efecto de no interacción); y c) que la capacidad de adsorción de la especie i disminuya por la presencia de otras especies (efecto antagónico) [63] [88] [89] [90].

Por los planteamientos anteriores se puede evidenciar que en el caso del cobre en mezcla se produjo en efecto sinérgico, toda vez que las capacidades máximas de adsorción se incrementaron con respecto a las individuales, poniendo de manifiesto que la presencia del plomo generó dicha situación.

Tabla 31. Isotermas de Cu y Pb en mezcla, dosis de PCM 1g

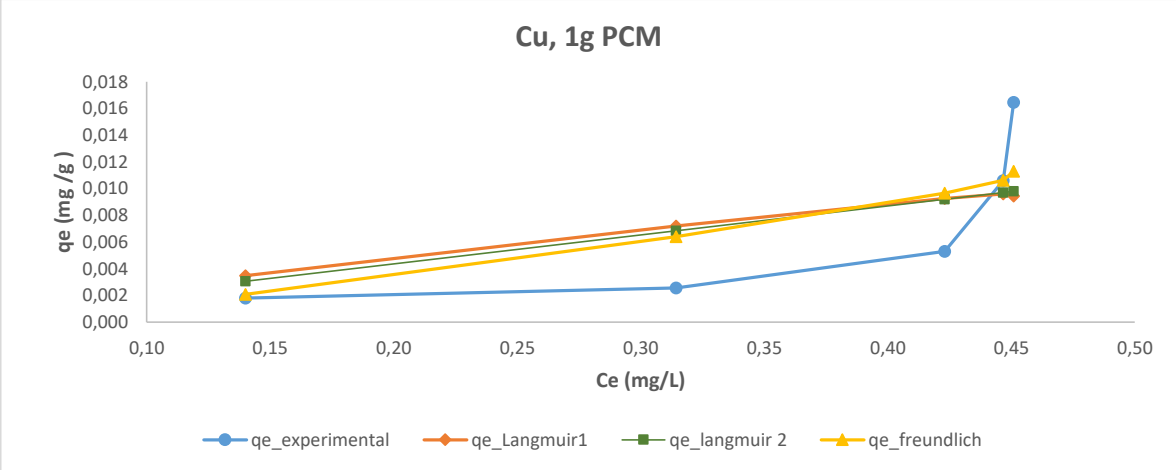
Langmuir Extendido competitivo			Langmuir Extendido Modificado					Freundlich Multicomponente				
$q_{max\,Cu}$ mg g^{-1}	$q_{max\,Pb}$ mg g-1	SSE	n_{Cu}	n_{Pb}	$q_{max\ Cu}$ mg g^{-1}	$q_{max\ Pb}$ mg g^{-1}	SSE	a_{Cu}	a_{Pb}	K_{fCu} mg g^{-1}	K_{fPb} mg g^{-1}	SSE
0,093	0,13	0,00009	22,18	199,02	1,7	21,14	0,00008	1,14	1,33	0,24	0,033	0,00006

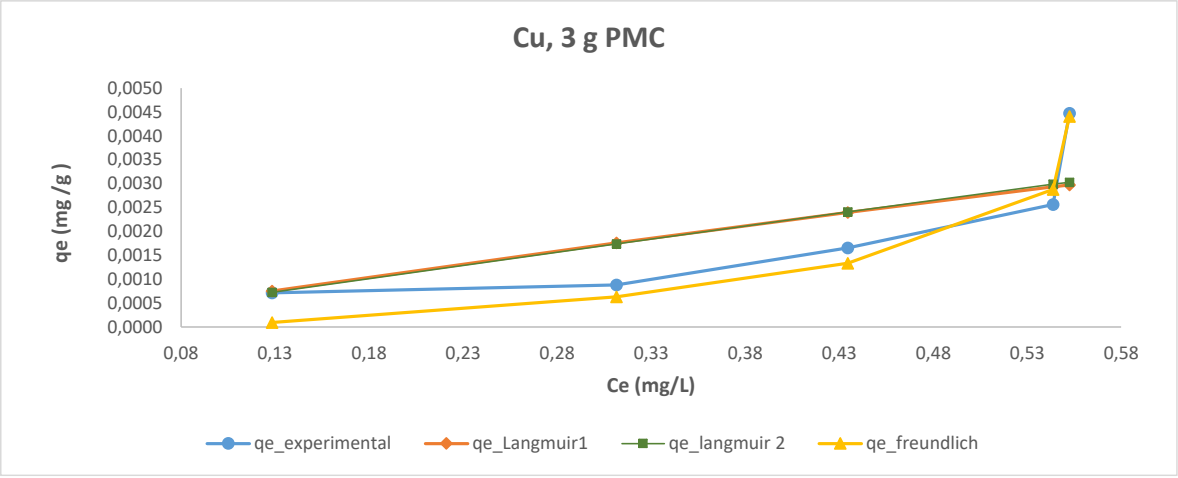
Tabla 32. Isotermas de Cu y Pb en mezcla, dosis de PCM 3g

Langmuir Extendido competitivo			Langmuir Extendido Modificado					Freundlich Multicomponente				
q_{max} Cu mg g^{-1}	$q_{max\,Pb}$ mg g-1	SSE	n_{Cu}	n_{Pb}	$q_{max\ Cu}$ mg g^{-1}	$q_{max\ Pb}$ mg g^{-1}	SSE	a_{Cu}	a_{Pb}	K_{fCu} mg g^{-1}	K_{fPb} mg g^{-1}	SSE
0,030	0,365	0,000004	3,100	8,908	0,088	0,588	0,000004	0,001	0,188	0,413	0,008	0,000001

Tabla 33. Isotermas de Cu y Pb en mezcla, dosis de PCM 5g

Langmuir Extendido competitivo			Langmuir Extendido Modificado					Freundlich Multicomponente				
$q_{max\,Cu}$ mg g^{-1}	$q_{max\,Pb}$ mg g-1	SSE	n_{Cu}	n_{Pb}	$q_{max\ Cu}$ mg g^{-1}	$q_{max\ Pb}$ mg g^{-1}	SSE	a_{Cu}	a_{Pb}	K_{fCu} mg g^{-1}	K_{fPb} mg g^{-1}	SSE
0,029	0,049	0,0000002	2,54	3,88	0,068	0,176	0,0000002	0,00	0,415	0,067	0,002	0,000001





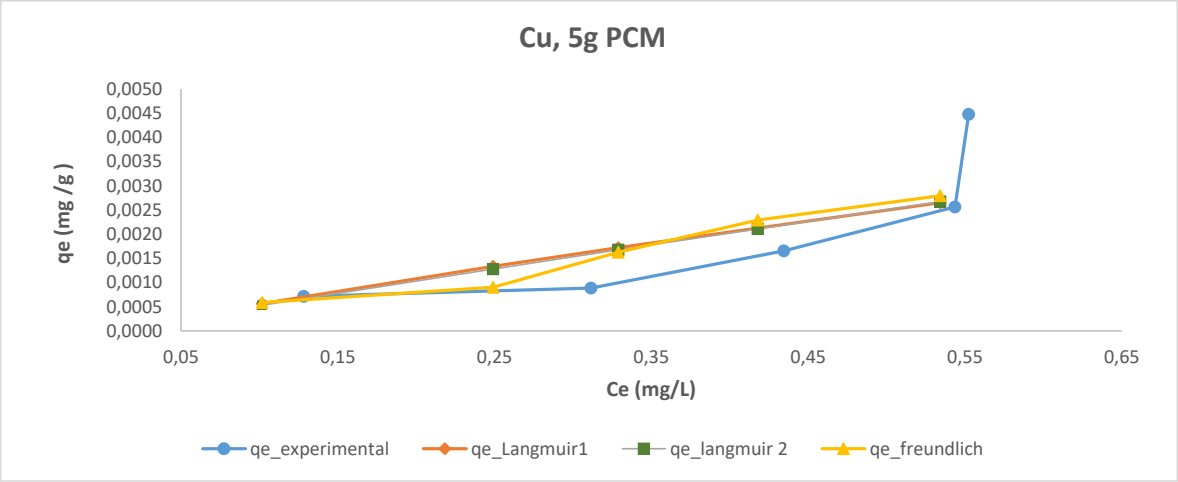


Figura 29. Isotermas mezcla del Cu, dosificaciones de PCM 1,3 y 5 gramos

Los datos experimentales para el plomo (Figura 30) presentan un mejor ajuste al modelo de Freundlich multicomponente para la dosis de pulpa de café de 1 y 5 gramos, y al modelo de Langmuir extendido modificado para la dosis de 3 gramos, debido a que el error calculado es menor en comparación con los demás modelos. Con relación a las capacidades máximas de adsorción en mezcla (qe_{max}), estas se incrementaron con respecto a las individuales para las dosis de 1 y 3 gramos, pasando de 0,012 a 0,033 mg/g y de 0,002 a 0,008 mg/g, respectivamente. Para la dosis de 5 gramos, la capacidad de adsorción máxima del plomo individual y en mezcla se mantuvo constante con un valor de 0,002 mg/g. Como se mencionó en el caso del cobre, la presencia simultánea de metales en solución generó un efecto sinérgico cuando las dosis de pulpa de café fueron de 1 y 3 gramos. Cuando se usó una dosis de 5 g no hubo efecto en la presencia simultánea del cobre y cromo,

situación que se vio comprobada debido a que la máxima capacidad de adsorción permaneció constante.

Otra conclusión a la que puede llegarse en presencia simultánea de los metales es que la eficiencia de remoción del plomo es mayor, aunque tuvo una capacidad máxima de adsorción menor respecto al cobre en las diferentes dosis de PCM usadas. Tal situación obedece a que la proporción de metal retenido (mg/g) es tres veces más grande cuando se encuentra en mezcla, que en solución individual. Dicha situación puede deberse a la electronegatividad del plomo, que es mucho mayor a la del cobre (2,33>1,9). De manera que los metales más electronegativos tienden a formar fuertes uniones covalentes con átomos de oxígeno presentes en la superficie de la pulpa de café, generando mayores eficiencias en las tasas de remoción. [88] y [91] en sus investigaciones de remoción de metales pesados en soluciones binarias, afirman que tanto la electronegatividad como el radio iónico determinan el orden de preferencia de la unión del metal al adsorbente, es decir, que a mayor valor de estos, la superficie del material adsorbente tendrá mayor preferencia por el catión que cumpla dicha condición. Del mismo modo, en la remoción simultanea de Pb y Cd con carbón activado preparado a partir de hojas de *P. africana,* se concluyó que los iones Pb tienen una mejor interacción electrostática con los grupos funcionales de dicho carbón activado, debido a su alta electronegatividad. El radio iónico del Cd (0,275 nm) es más alto que el del Pb (0,261 nm), lo cual podría causar una rápida saturación de los sitios de adsorción ocasionando un impedimento estérico. El radio iónico más pequeño de los iones Pb aumenta su densidad de carga, lo que podría mejorar la interacción electrostática entre el Pb y el carbón activado [92].

En las isoterma de sorción multimetal llevadas a cabo con carbón activado producido a partir de astillas de ajonjolí, se encontró que la selectividad de este por los metales pesados presenta el siguiente orden: Pb> Cu> Cr> Zn> Cd, lo cual es similar al resultado encontrado con la pulpa de café. Este orden podría deberse a las constantes de afinidad encontradas, siendo la del Pb la más alta. Otro factor influyente es el radio iónico del Pb (4,01 Å), cuyo valor es el menor en comparación con los demás metales de la solución, generando una mayor afinidad para la mayoría de los grupos funcionales como los carboxílicos y fenólicos, hallados en el carbón activado. La afinidad también se atribuye a la electronegatividad, ya que el plomo es el que presenta el valor más alto con relación a los demás, así como su pK_H, que es el más más bajo (7,71). Todos estos factores aseguran que el Pb se adsorba más favorablemente a través de la complejación en la superficie del carbón activado [93]. Con granos de café gastados y arcilla en la adsorción simultánea de iones de Cu, Zn, Pb, Ni y Cd, se encontró que la tasa de adsorción se presentó en el siguiente orden Cd> Cu> Pb>Zn> Ni, ajustándose al modelo de Langmuir. Esta tendencia de adsorción es debida al grado de dureza, la carga y el radio de los cationes. Un metal más suave es más fácil de interactuar con aniones. La suavidad de los metales estudiados tiene el siguiente orden Pb> Cd> Zn> Cu> Ni, por lo tanto,

los datos experimentales, con excepción del plomo, son consistentes con las premisas teóricas [82].

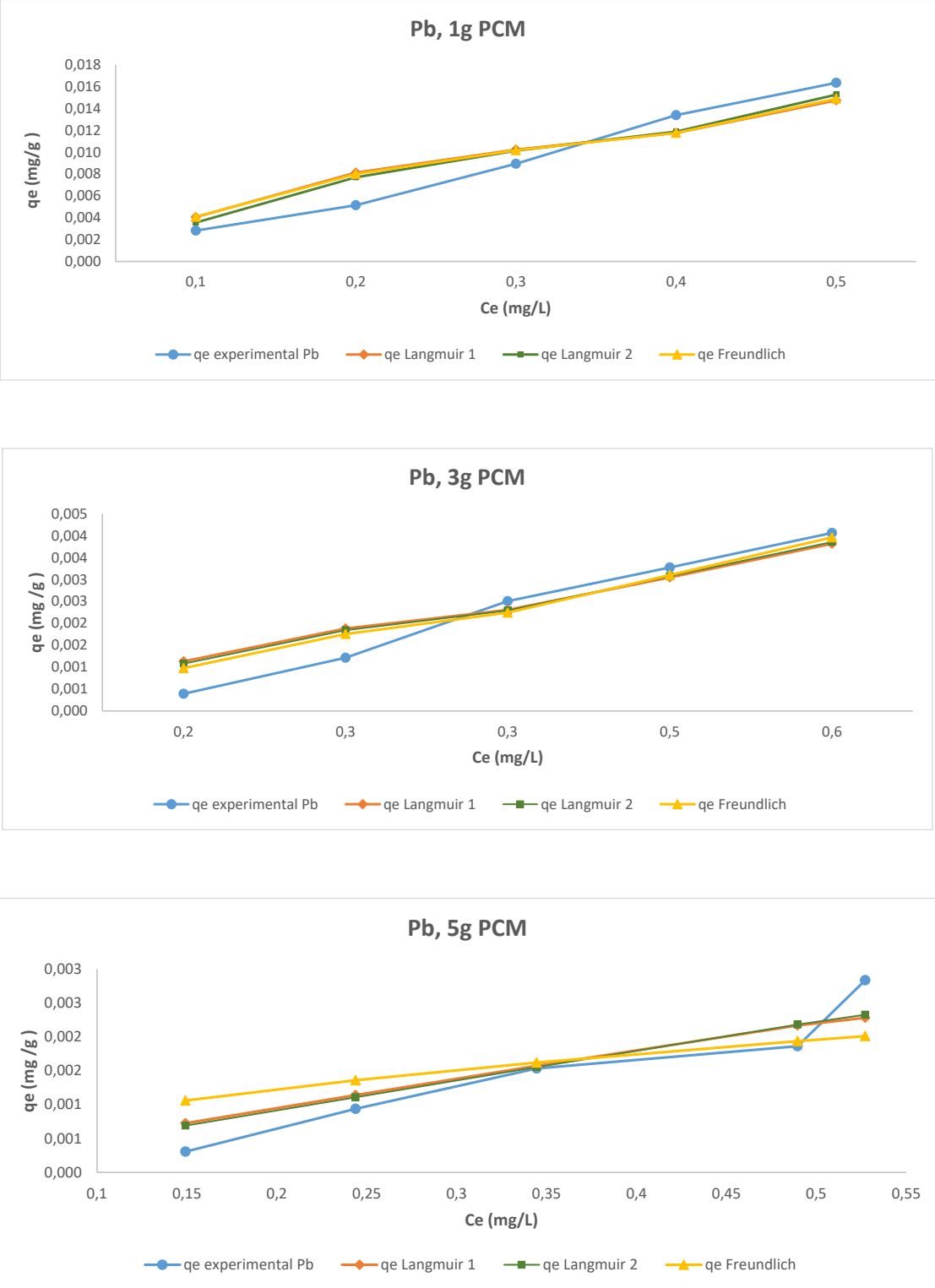


Figura 30. Isotermas en mezcla del Pb, dosificaciones de PCM 1,3 y 5 gramos

En el estudio de remoción de metales pesados con caña de azúcar se concluyó que hubo una clara disminución en la capacidad de biosorción en soluciones binarias, comparadas con las individuales. Esto puede atribuirse a la competencia entre los iones metálicos al ocupar los sitios activos de unión. En el caso del plomo, la remoción se disminuyó 3,8 veces, mientras que para el Cu, Zn y Mn, tres iones metálicos, estuvo en el rango de 2,5-2,8 veces. Esto implica claramente que cuatro iones de metal compiten por los mismos sitios de unión y, por lo tanto, disminuyen la capacidad de biosorción general de la biomasa de caña de azúcar [91]. En la investigación de remoción de metales pesados a partir de carbón activado, que se obtuvo a partir de cáscaras de nueces de pecan, se concluyó que, al igual que en la investigación anterior, la presencia simultánea de dos metales reduce la capacidad de adsorción debido a la competencia de estos. El efecto antagonista de la adsorción del metal *j* sobre el metal *i* depende en gran medida de la química de la superficie de los carbones activados usados [94].

Si se analiza el efecto de la presencia simultánea de metales en solución, [86] encontraron que, en soluciones en mezcla con presencia de metales divalentes como el Cu y el Pb en un sistema de adsorción con residuos de café, dichos metales por su naturaleza química, prefieren un ligando fuerte como es el oxígeno, el cual se encuentra presente en los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. Cuando las concentraciones de ambos metales no superan los 10mg/L, la adsorción es independiente y no está en función del otro metal, situación que se debe a la naturaleza química de cada uno de ellos, o porque la saturación de la superficie del material adsorbente no fue alcanzada. También se mencionó que ambos metales tienen una alta afinidad con el adsorbente, presumiblemente, por la presencia de los grupos funcionales que hay presentes en la superficie de este. Bajo las mismas premisas del estudio anterior, y con un carbón activado de cáscaras de nueces de pecan mencionado previamente, se encontró que los iones de metales pesados pueden interactuar con los grupos funcionales oxigenados de los adsorbentes, además de que el calcio presente en la superficie adsorbente puede intercambiarse con estos iones. En particular, los procedimientos de activación aumentaron las propiedades de intercambio iónico de los adsorbentes usados. Este mecanismo también explica la adsorción antagónica en soluciones multimetálicas donde las capacidades de adsorción disminuyen con los incrementos de las concentraciones iniciales de las soluciones binarias [94]. También se observó antagonismo o competencia en los ensayos de adsorción del Cd y Pb de soluciones acuosas con semillas de chile, mostrando que la capacidad de adsorción es mucho mayor en plomo que en el cadmio, así como su afinidad de ser capturado en la superficie de este adsorbente [95].

En un estudio similar, se analizó el efecto de la presencia simultánea de metales en soluciones acuosas (zinc, plomo, cobre, hierro y cadmio), y la selectividad de los granos de café por estos. Se encontró que la adsorción de los metales depende del pH de la solución, y que a valores superiores a 4, se logra eliminar el 100% de la concentración inicial, con excepción del hierro, concluyéndose que en el proceso se

presentó una reacción de intercambio iónico entre los granos de café y los metales estudiados. La velocidad de reacción fue más rápida en el cadmio que en los otros metales, razón por la cual se podría afirmar que existe mayor selectividad de los granos de café por este. También se determinó que el hierro forma hidróxidos a pH menores de 2 [84]. En una solución ternaria de Cu, Ni y Zn se encontraron capacidades máximas de adsorción de 18,68, 16,12 y 12,19 mg/g, para el Cu, Ni y Zn, respectivamente. Para soluciones individuales, las capacidades de adsorción tienen un valor casi dos veces mayor, corroborándose que el efecto de competencia reduce la capacidad de adsorción del adsorbente usado (carbón activado producido a partir de semillas del fruto de la palma *Phoenix dactylifera)* [89].

Tabla 34. Capacidades de adsorción con materiales vegetales

Metales	Isoterma	q_{max}(mg/g)	Material adsorbente	Fuente
Cu-Pb	Langmuir competitivo	421,9	Caña de azúcar	[88]
Cu-Ni-Zn	Langmuir	18,68	Semillas del fruto de la palma *Phoenix dactylifera*	[89]
Cu	Langmuir	31,10	Granos de café gastados y arcilla	[82]
Pb		19,50		
Cu	Langmuir	9,45	Residuos de repollo	[96]
Pb		**60,31**		

De acuerdo con los porcentajes de remoción del cobre y plomo en mezcla, que se presentan en la Tabla 35, obtenidos a partir de las concentraciones iniciales y en equilibrio, se constata que no hay dependencia lineal entre el metal removido y la cantidad de adsorbente usada, tal como sucedió en los ensayos de soluciones individuales. Aunque las concentraciones remanentes del Cu son menores que las del plomo, se observó que cuando el cobre está en presencia simultánea con el plomo se dio una reducción en el porcentaje de remoción en comparación con las soluciones individuales, pasando de 65,3 a 36%, de 71 a 32% y de 69 a 45% para 1,3 y 5 gramos de PCM.

En el presente estudio la concentracion inicial del cobre en las soluciones individuales fue de 2 mg/L y la del plomo de 1,5 mg/L, mientras que la concentración de ambos metales en mezcla fue de 1 mg/L, situación que podría haber influido en la rápida saturación de la superficie y en el hecho de que las capacidades de adsorción se incrementaran en las soluciones en mezcla con relación a las individuales.

En una solución binaria de Cu y Pb, se evidenció que cuando estos se encuentran conjuntamente, se reduce la capacidad de adsorción debido al efecto de competencia dado entre ellos [96] [97]. Para el plomo, los porcentajes de remoción

se incrementaron de 30,3 a 50%, de 13,8 a 35% y de 25,4 a 39%, valores que corroboran la premisa que el plomo se removió más eficientemente que el cobre en una solución en mezcla. Esto significa que, aunque haya mayor cantidad de Cu retenida en la pulpa de café, la tasa de retención de las soluciones individuales con relación a las de mezcla es más alta en el plomo que el cobre. Dicha situación podría obecer a la electronegatividad del plomo, tal como se mencionó anteriormente y a mayor afinidad de la pulpa por este. Esta situación se comprueba con las constantes de afinidad encontradas con el modelo de Freundlich, ya que sus valores son superiores a las del Cu.

En un estudio de remoción de metales pesados con granos de café gastados y carbón activado producido a partir de estos, se encontró que los porcentajes de remoción fueron 91% y 99% para el Cd, 58% y 88% para el Cu, 99% en ambos casos para el Pb y 82% y 99% para el Zn. La alta sorción de Pb podría atribuirse a su electronegatividad, que es la mayor de los cationes. La adsorción sobre dichos materiales se debe en gran medida a los grupos funcionales orgánicos y aniónicos allí presentes (por ejemplo, O-H, C-H, CO, C-O). Por lo tanto, los metales pesados pueden ser adsorbidos en sus superficies a través de la atracción electrostática entre los metales pesados y los grupos funcionales, así como mecanismos como la quimisorción, complejación, intercambio iónico, microprecipitación y precipitación de hidróxidos [98].

Otra de las razones que pudo influir en el aumento de las capacidades de adsorción para ambos metales en mezcla, es el efecto de las concentraciones iniciales. Diferentes autores plantean que cuando la concentración inicial es alta, la capacidad de adsorción se reduce ya que hay menos puntos activos para la adsorcion debido a la rápida saturación de la superficie [17] [18]. En un estudio relacionado con la remoción de Pb y Cu con granos de café, se encontró que el porcentaje de remoción del primero es de 85,9% y del 87,2% para el segundo, a concentraciones de 0,5 mg/L. Si se incrementa la concentracón de ambos metales a 3 mg/L, los porcentajes de remoción se reducen a 71,76% y 86,76%, respectivamente, tal como sucedió en el presente estudio.

Tabla 35. Porcentaje de remoción del Cu y Pb en soluciones multicomponentes (mezcla)

Metal	Dosis 1g	Dosis 3g	Dosis 5g
Cu	36,0%	32,0%	45,0%
Pb	50,0%	35,0%	39,0%

5.7 Parámetros termodinámicos

En el presente ítem se presentan los parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía, en la adsorción de metales objeto de estudio. Estos parámetros se calcularon a partir de la temperatura usada en los ensayos y la de condiciones estándar (25°C). Dicha información permite establecer la espontaneidad del proceso, el mecanismo por el cual se presenta la sorción (química o física) y si el proceso es exotérmico o endotérmico, es decir, si se requiere o no energía para se logre la adsorción. La deducción matemática de las ecuaciones de parámetros termodinámicos se presenta en la sección de anexos.

El cambio en la energía libre ΔG indica el grado de espontaneidad del proceso, valores negativos denotan que la reacción se presenta espontáneamente, tal cual como está escrita. Si los valores son positivos, denotan que la reacción no es espontánea y se da en la dirección opuesta a la planteada. El cambio en la energía libre de Gibss se calcula a partir de la siguiente ecuación, cuya deducción se encuentra en el Anexo 3:

$$\Delta G^0 = -RTlnK_{eq}$$

Como es una constante adimensional, debe afectarse por el volumen y dosis del adsorbente usado.

$$K_{eq} = \frac{q_e}{C_e} * \frac{dosis\ PCM}{Vol\ Sln}$$

La entalpia de formación se calculó a partir de la ecuación de Van´t Hoff (Anexo 3), tomando como referencia la constante (K_1) y la tempertura (T_1) a condiciones estándar (25°C). K_2 y T_2, corresponden a la temperatura en la cual se hicieron los ensayos (23°C). Valores negativos significan que la reacción es exotérmica, y los positivos que es endotérmica. En la Tabla 36 se presentan los parámetros termodinámicos en condiciones estándar para el cobre y plomo, así como la constante de equilibrio para dicha temperatura.

$$lnK_1 - lnK_2 = \frac{\Delta H^0}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0$$

Así mismo, la entalpía determina el tipo de adsorción que se presenta en el proceso, ya sea física o química. Cuando la entalpía es menor a 40 kJ/mol se presenta la adsorción física, es decir, una adsorción multicapa que hace que el metal mantenga su identidad ya que la energía es insuficiente para romper los enlaces. Cuando es

superior a 200 kJ/mol es adsorción química, es decir, una adsorción en monocapa, en la que forman enlaces fuertes localizados en los centros activos de la superficie adsorbente [99] [100].

Con relación al ΔS, cuando los valores son positivos, significa que se incrementa la aleatoriedad o desorden en la interfase sólido/líquido. Cuando son negativos, indican que la interacción del adsorbente con el metal en la interfase sólido/líquido, se presenta de manera ordenada. A medida que la temperatura aumenta, la movilidad de los iones metálicos aumenta y hace que los iones salgan de la fase sólida a la fase líquida, por lo tanto la cantidad de metales que pueden ser adsorbidos disminuirá [101] [79].

Tabla 36. Parámetros termodinámicos de cobre y plomo en soluciones acuosas en condiciones estándar

Metal	ΔG^0 kJ/mol	ΔH^0 kJ/mol	ΔS^0 kJ/mol.K	k_1
Cu^{2+}	64,98	64,39	-98,70	$4.07*10^{-12}$
Pb^{2+}	1,60	-24,30	21,30	18178,40

Las siguientes tablas presentan los valores de la energía libre de Gibss, entalpías y entropías del cobre y plomo en soluciones individuales y en mezcla. Con relación al primer parámetro, se observa que cuando el cobre se encuentra de manera individual en todas las dosis y en la dosis de 1 g de la solución en mezcla, este reacciona espontáneamente y es termodinámicamente favorable ya que los valores de ΔG son negativos, pero en las dosis de 3 y 5 gramos de la solución en mezcla, la reacción no es espontánea debido a los valores positivos.

La entalpía de formación del cobre y del plomo en mezcla e individual determinaron que el proceso se da a través de quimiosorción, toda vez que los valores en todas las dosis son superiores a 400 kJ/mol [99], lo cual significa que hay una fuerte unión entre dichos metales y los poros de la superficie de la pulpa de café. Para el caso del cobre el proceso es exotérmico debido a que los valores de ΔH son negativos, y para el plomo es endotérmico debido a los valores de ΔH positivos. En el primer caso se puede concluir que el proceso libera energía, y que, en el evento de escalarse, la energía requerida para que se dé el proceso es baja, lo cual constituye un proceso eficiente y posiblemente rentable, al no requerir un suministro energético adicional. En el caso del plomo, al ser un proceso endotérmico, se requiere una fuente adicional de energía, que, en caso de implementarse a escala mayor, podría generar un costo adicional. Una ventaja de suministrar energía es que podría generarse un aumento en el tamaño de los poros y su ensanchamiento, creando más superficie en el adsorbente, lo que conduce a un incremento en las tasas de adsorción. Los procesos endotérmicos pueden atribuirse al aumento en la movilidad y difusión del adsorbato, ya que un aumento en el número de moléculas podría

adquirir la suficiente energía para experimentar una interacción con los sitios activos en la superficie del adsorbente [92] [70].

Con relación a los valores de entropía, se observa que para el caso del cobre los valores son negativos, lo que significa que hay mayor desorden en la interfase líquido-sólido. Esta situación podría generar menor afinidad del adsorbente al cobre, situación que se reflejó en el estudio, toda vez que las tasas de adsorción de este fueron menores en comparación con el plomo. En los ensayos individuales y en mezcla para el plomo la entropía fue positiva, situación que favoreció la adsorción toda vez que se presentó mayor afinidad de la pulpa de café por dicho metal.

Tabla 37. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del cobre en solución individual

Dosis PCM (g)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	V(l)	q_e (mg/g)	K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
1	2	0,54	0,03	0,044	2,71	0,99	-2,46	-9982,9	-33,72
3	2	0,58	0,03	0,014	2,44	0,89	-2,19	-9944,5	-33,59
5	2	0,61	0,03	0,0083	2,26	0,82	-2,012	-9916,9	-33,50

Tabla 38. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del cobre en mezcla

Dosis PCM (g)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	V(l)	q_e (mg/g)	K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
1	1	0,45	0,03	0,016	1,217	0,20	-0,48	-9689,2	-32,73
3	1	0,55	0,03	0,0045	0,810	-0,21	0,52	-9539,8	-32,23
5	1	0,53	0,03	0,0028	0,871	-0,14	0,40	-9566,5	-32,32

Tabla 39. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del plomo individual

Dosis PCM (g)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	V(l)	q_e (mg/g)	K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
1	2	1,04	0,03	0,014	0,44	-0,82	2,00	3895,5	13,15
3	2	1,28	0,03	0,0022	0,17	-1,76	4,33	4242,1	14,32
5	2	1,20	0,03	0,0018	0,25	-1,40	3,42	4106,6	13,86

Tabla 40. Energía libre de Gibss (ΔG) y entalpía (ΔH) del plomo en mezcla

Dosis PCM (g)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	V(l)	q_e (mg/g)	K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)
1	1	0,455	0,03	0,016	1,197	0,18	-0,44	3530,51	11,93
3	1	0,594	0,03	0,0041	0,69	-0,38	0,93	3735,17	12,62
5	1	0,527	0,03	0,0028	0,90	-0,11	0,27	3636,48	12,28

Si se comparan los resultados de los parámetros termodinámicos del presente estudio con otros encontrados con adsorbentes de origen vegetal (Tabla 41), se observa que no es posible tipificar o generalizar la espontaneidad, tipo de adsorción y reacción, ya que cada sorbente y proceso tiene sus peculiaridades de acuerdo a su naturaleza, temperatura usada, tratamiento aplicado y tipos de ensayos realizados; sin embargo, en algunos estudios con adsorbentes derivados del café, sí se presentan algunas similitudes, especialmente en el comportamiento presentado por el plomo.

Por ejemplo, en el estudio de los granos de café [79] en el que se removió cadmio, la adsorción fue física y la reacción fue exotérmica y no espontánea, mientras que en el presente estudio con PCM, la adsorción para ambos metales fue química, espontánea y exotérmica en el caso del cobre, y no espontánea y endotérmica en el caso del plomo.

En el estudio [72] con cascarilla de café y carbón activado producido a partir de café gastado, se concluyó que el mecanismo por el que ocurre la adsorción es de tipo físico, endotérmica y no espontánea y que la temperatura afecta el equilibrio; a temperaturas más altas se tiende a mejorar la capacidad de adsorción y se facilita la difusión en los poros de los adsorbentes. [70] encontró valores negativos de la energía libre de Gibbs a temperatura entre 298 y 318K, por lo tanto, el proceso es favorable y espontáneo. Con relación a la entalpía y entropía, los valores positivos mostraron que el sistema es endotérmico. Dichos parámetros permitieron concluir que un incremento de la temperatura favorece la adsorción del Pb con la nanoparticula magnética con resiudos de café. En la remoción de plomo con resiudos de café usado se encontró que la naturaleza de la reacción es espontánea, y que el calor de adsorción encontrado permite establecer que el proceso es de tipo físico y endotérmico [76]. Por su parte, [82], al experimentar con un material adsorbente compuesto de residuos de café y arcilla, determinó que la reacción con diferentes metales pesados como el cobre y el plomo es de tipo física y exotérmica, ya que los valores del calor de adsorción son negativos.

Valores negativos en la entalpía demuestran que la adsorción de cadmio con granos de café es de tipo exotérmica. La energía libre de Gibbs es positiva, por lo tanto, la reacción es no espontánea. Con relación a la entropía, su valor negativo indica que el cadmio en la fase acuosa tuvo una distrubución mas caótica si se compara con la estabilidad y el estado relativamente ordenado alcanzado en la superfice del adsorbente [79]. Con el carbón activado preparado a partir de las hojas de *P. Africana*, se encontró que la remoción de Pb y Cd es espontánea y termodinámicamente favorable. Los valores de ΔH^o están en el rango de 5-10 kJ mol^{-1}, indicando una unión relativamente débil entre los iones y el adsorbente. El proceso es endotérmico y se presenta la quimiosorción. Los valores positivos de ΔS

indicaron un aumento en la aleatoriedad de la interfase sólido/líquido, mostrando una buena afinidad de los adsorbentes por las especies adsorbidas [92].

Tabla 41. Parámetros termodinámicos sorbentes de origen vegetal

Adsorbente	Metal	Tipo de adsorción	Espontaneidad	Tipo de reacción	Fuente
Cáscara de pimienta	Pb	Quimiosorción	Espontánea	endotérmica	[32]
Cáscaras de maní	Cu	Quimiosorción	No espontánea	Endotérmica	[101]
Tallos de ajonjolí	Ni	Fisiosorción	Espontánea	Exotérmico	[102]
	Zn	Fisiosorción	Espontánea	Endotermico	
Granos de café	Cd	Fisiosorción	No espontánea	Exotérmica	[79]
Carbón activado y cáscara de café	Ni	Fisiosorción	No espontánea	Endotérmico	[72]
Nanoparticulas magnéticas a partir de residuos de café	Pb	Fisiosorición	Espontánea	Endotérmica	[70]
Residuos de café usado	Pb	Fisiosorción	Espontánea	Endotermico	[76]
Resiudos de café y arcilla	Pb y Cu	Fisiosorción	----	Exotérmica	[82]
Granos de café	Cd	Fisiosorción	No espontánea	Exotérmica	[79]
Hojas de persimmon	Pb	Quimiosorción	Espontánea	Endotérmica	[55]
Hojas de *P. Africana*	Pb	Quimiosorción	Espontánea	Endotérmica	[92]
	Cd				
Cascarilla del árbol del té	Pb, Cd, Cu	Quimiosorción	Espontánea	Endotérmica	[103]

5.8 Curva de ruptura

Como se mencionó previamente, para conocer el cambio dinámico en la concentración del plomo y el cobre, se desarrolló una columna con un lecho empacado de pulpa de café a 1,5 y 3 cm. La columna se alimentó con lixiviado cuyas concentraciones de plomo y cobre, así como el pH, se definieron a partir del diseño experimental (Tabla 19). La columna también se operó con lixiviados que contenían metales en solución individual y en mezcla. En la Tabla 42 se observan los parámetros de diseño de la columna usada y en la Figura 31 el montaje real de la columna de adsorción.

Figura 31. Columna con lecho empacado de pulpa de café

Tabla 42. Parámetros de diseño de la columna (ensayos en continuo)

Parámetro	Unidades	Valor
Área trasversal	cm^2	7,07
Diámetro	m^2	3
Altura	cm	23
Velocidad	cm/min	1
Caudal	cm^3/min	1
Porosidad	-	0,7
Altura del lecho	cm	1,5 y 3
Volumen total	cm^3	162,6
Masa adsorbente (g) con altura de 1,5 y 3	g	20 y 40

La siguiente formula permite calcular la capacidad de adsorción en el tiempo de ruptura y el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, cuya deducción se presenta en el Anexo 4.

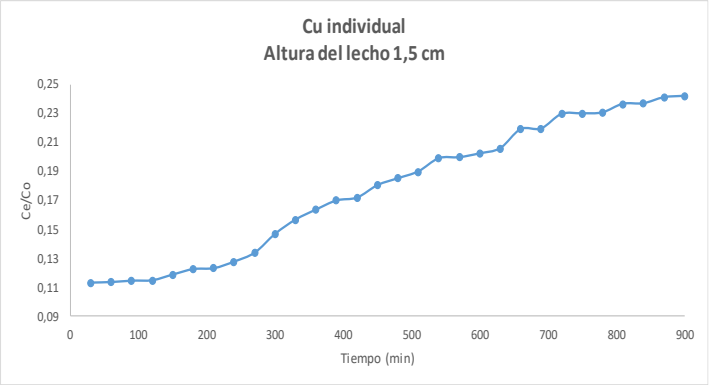
$$q_{e=}\frac{Qt_{10\%}C_o}{1000m}$$

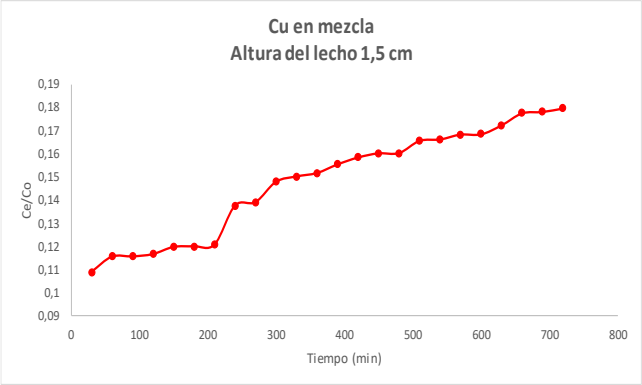
En la Figura 32 se presentan las curvas de ruptura del cobre individual y en mezcla para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm. Se evidencia que para el cobre individual, de acuerdo con la Tabla 43, el tiempo de ruptura se alcanza a los 30 minutos para ambas alturas de lecho, con una capacidad de adsorción de 0,00227 y 0,00112 mg/g y porcentajes de remoción en el tiempo de ruptura de 11,31% y 10,11% para alturas de lecho de 1,5 y 3cm, respectivamente. El tiempo de saturación se alcanza a los 870 y 840 minutos, la capacidad de adsorción en el tiempo de saturación es

de 0,0659 y 0,0314 mg/g y los porcentajes de remoción son de 75,93% y 85,19% para alturas de lecho de 1,5 y 3cm, respectivamente. Para el cobre en mezcla, el tiempo de ruptura también se alcanza a los 30 minutos para ambas alturas de lecho, con una capacidad de adsorción de 0,0015 y 0,00075 mg/g y porcentajes de remoción en el tiempo de ruptura de 10,9% y 9,63% para alturas de lecho de 1,5 y 3cm, respectivamente. El tiempo de saturación se alcanza a los 660 minutos para ambas alturas de lecho, la capacidad de adsorción en el tiempo de saturación es de 0,033 y 0,0165 mg/g y los porcentajes de remoción son de 82,24 y 82,14% para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm.

De los resultados anteriores puede apreciarse que las capacidades de adsorción para el cobre individual son mayores que cuando se encuentra en mezcla, lo cual podría obedecer a que, en el último caso al contar con presencia simultánea de plomo, se presenta competencia de ambos metales por ser retenidos en los sitios activos del lecho (Pulpa de café modificada- PCM). Para una altura de lecho de 1,5 cm, la capacidad de adsorción en cobre individual es 1,8 veces mayor que en mezcla, y para una altura de lecho de 3 cm es 1,5 mayor de forma individual, comparada con la mezcla.

Al igual que en los ensayos en lotes, se apreció que, en cantidades menores de pulpa de café en el lecho, la capacidad de adsorción es mayor, contrario a lo reportado en la literatura. Por ejemplo, la capacidad de adsorción del cobre en el punto de saturación de la solución individual y en mezcla es dos veces más alta cuando la altura del lecho es de 1,5 cm comparada con una altura de 3 cm.





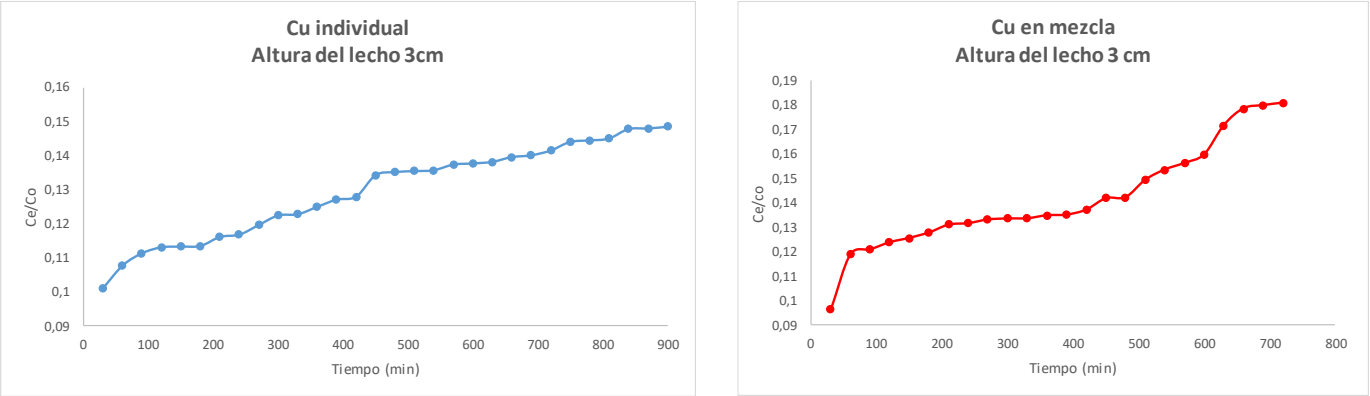


Figura 32. Curva de ruptura del cobre individual y en mezcla con altura del lecho 1,5 y 3cm.

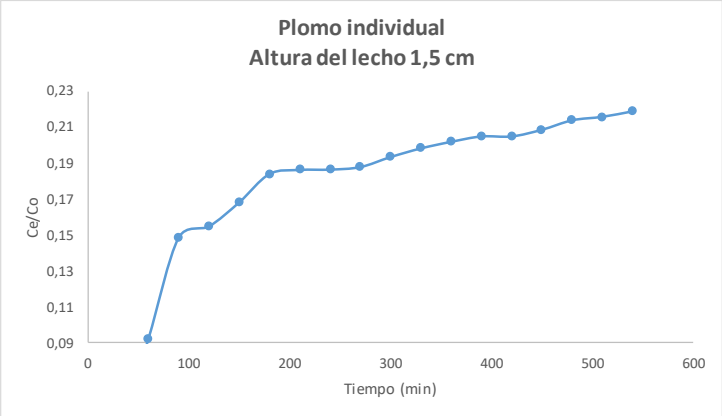
Tabla 43. Tiempo, capacidad de adsorción y porcentaje de remoción en el punto de ruptura y de saturación del cobre individual y en mezcla

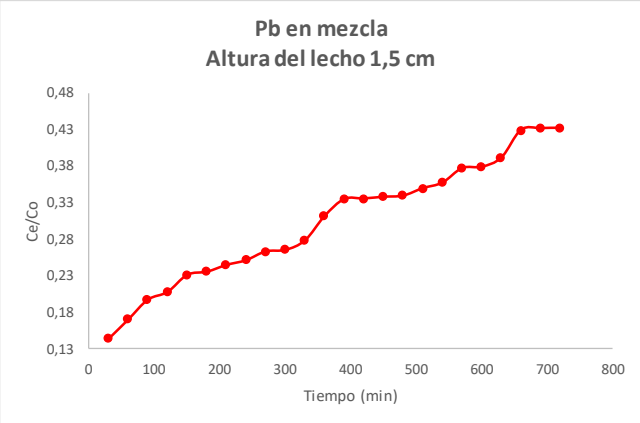
Parámetro	Cobre Individual		Cobre en mezcla	
	Altura del lecho 1,5 cm	Altura del lecho 3 cm	Altura del lecho 1,5 cm	Altura del lecho 3 cm
t_r(min)	30	30	30	30
q_r (mg/g)	0,0023	0,0011	0,0015	0,00075
$\%R_r$	11,31	10,11	10,9	9,63
t_{sat} (min)	870	840	660	660
q_{sat} (mg/g)	0,065	0,031	0,033	0,016
$\%R_{sat}$	75,93	85,21	82,24	82,14

Con respecto al plomo, en la Figura 33 se presentan las curvas de ruptura individual y en mezcla para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm. Según la Tabla 44, el tiempo de ruptura se alcanza a los 60 minutos para ambas alturas de lecho, con una capacidad de adsorción de 0,0045 y 0,00225 mg/g y porcentajes de remoción en el tiempo de ruptura de 9,22% y 10,77% para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm, respectivamente. El tiempo de saturación se alcanza a los 480 y 450 minutos, la capacidad de adsorción en el tiempo de saturación es de 0,036 y 0,0169 mg/g y los porcentajes de remoción son de 78,59% y 86,57% para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm, respectivamente. Para el cobre en mezcla el tiempo de ruptura también se alcanza a los 30 y 60 minutos, la capacidad de adsorción es de 0,00225 mg/g y porcentajes de remoción en el tiempo de ruptura de 14,45% y 13,98% para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm, respectivamente. El tiempo de saturación se alcanza a los 660 minutos para ambas alturas de lecho, la capacidad de adsorción en el tiempo de saturación es de 0,0495 y 0,0248 mg/g y los porcentajes de remoción son de 57,08% y 60,81% para alturas de lecho de 1,5 y 3 cm, respectivamente.

Al igual que el cobre, las capacidades de adsorción del plomo para alturas de lecho de 1,5 cm son el doble, comparadas con la de altura de lecho de 3 cm, tanto en solución individual como en mezcla. Los porcentajes de remoción también se disminuyen cuando en el proceso hay presencia simultánea de ambos metales. Por ejemplo, el porcentaje de remoción en el punto de saturación se redujo en un 21% en la solución de mezcla con relación a la solución individual para una altura de lecho de 1,5 cm, y en la altura del lecho de 3 cm se redujo en un 25,76%.

Con relación al efecto de la concentración inicial en el comportamiento de la capacidad de adsorción de la PCM en la columna, puede concluirse que la cantidad de metal retenido fue mayor en las soluciones individuales con concentraciones iniciales de 2 mg/L para el cobre y de 1,5 para el plomo. Aunque la concentración de dichos metales fue de 1mg/L cuando se encontraban de manera simultánea, las capacidades de adsorción fueron menores. Dicha situación no necesariamente obedece a la concentración de ambos metales de manera simultánea, sino al efecto de competencia, ocasionando que la cantidad de metal removida sea menor en ambos casos.





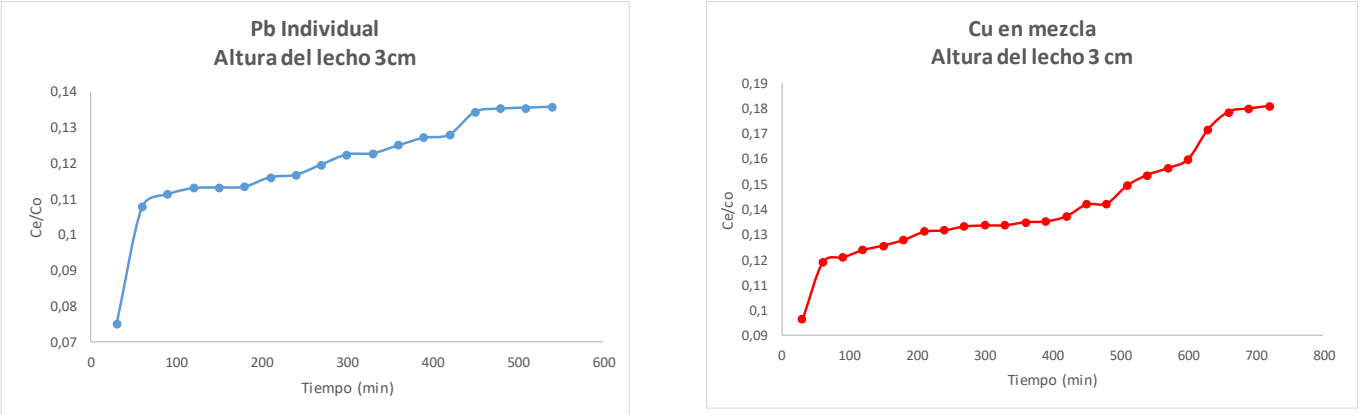


Figura 33. Curva de ruptura del plomo individual y en mezcla con altura del lecho 1,5 y 3 cm.

De las curvas de ruptura también se puede constatar que, en soluciones individuales, el plomo presenta mayor eficiencia de remoción en cada una de las dosis de lecho empacado usadas, en comparación con las eficiencias del cobre. El tiempo en el que se alcanza la saturación es menor (480 y 450 minutos), lo cual indica mayor velocidad de adsorción y que los sitios activos de la superficie son más afines por este metal en contraste con el cobre, cuyos tiempos de saturación son mayores. En el caso de las soluciones en mezcla, las eficiencias se reducen para el plomo y se incrementan para el cobre, situación que podría atribuirse al efecto de competencia entre ambos metales por los sitios activos. El tiempo de saturación en soluciones en mezcla para ambos metales se alcanzó a los 600 minutos, mostrando entonces que ambos metales podrían adsorberse en la superficie a la misma velocidad

Tabla 44. Tiempo, capacidad de adsorción y porcentaje de remoción en el punto de ruptura y de saturación del plomo individual y en mezcla

Parámetro	Plomo Individual		Plomo en mezcla	
	Altura del lecho 1,5 cm	Altura del lecho 3 cm	Altura del lecho 1,5 cm	Altura del lecho 3 cm
t_r(min)	60	60	30	60
q_r (mg/g)	0,0045	0,0022	0,0022	0,0022
$\%R_r$	9,22	10,77	14,45	13,98
t_{sat} (min)	480	450	660	660
q_{sat} (mg/g)	0,036	0,017	0,049	0,025
$\%R_{sat}$	78,59	86,57	57,08	60,81

Si se comparan las capacidades de adsorción de la PCM con otros adsorbentes de origen vegetal o de residuos de café, puede observarse que las del presente estudio son mucho menores a las encontradas por la literatura en diferentes estudios (Tabla 45).

En este caso, la PCM tiene capacidades de adsorción del orden de 10^{-2} en mg/g, tanto para el cobre, como para el plomo, concluyéndose, que dicho material adsorbente por su baja área superficial, posee pocos sitios activos para la retención de metales pesados. Las bajas capacidades de adsorción también podrían estar supeditadas a las condiciones operativas de la columna como son la altura del lecho, caudal de alimentación, concentración inicial de los metales, y a características físicas y químicas del material adsorbente que hacen que retengan menos cationes, comparadas con otros adsorbentes. También se puede evidenciar que los tiempos de ruptura en el presente estudio generalmente se alcanzan a los 30 y 60 minutos para soluciones individuales y en mezcla, respectivamente, tiempos menores comparados con otros adsorbentes, evidenciándose que la PCM comienza retener metales en los sitios activos más rápidamente, lo cual ocasiona que estos sean ocupados, saturándose en menor tiempo [111].

En el estudio de remoción de Cu con EDTA en una columna de lecho empacado con residuos de café, se encontró que en la salida de la columna no se detectó dicho metal sólo hasta las 22 horas de operación, obteniendo una capacidad de adsorción de 22,52 mg/g, valor superior al encontrado con la pulpa de café. Dicho valor podría atribuirse a la presencia del agente quelante y a la formación de complejos con el Cu [77]. En un estudio similar, pero sin agente quelante, se encontró que el cobre y el plomo presentan capacidades de adsorción de 63,54 y 207,2 mg/g, respectivamente. Se concluyó de esta investigación que la eliminación del 100% de iones se alcanza cuando se logra el punto de saturación del adsorbente, y están en función del pH, flujo, dosis del adsorbente y concentración de iones metálicos; en este caso también se comprueba que la capacidad de adsorción del plomo es superior a la del cobre, situación que podría obedecer a las características químicas del plomo como son la electronegatividad y radio iónico, que ocasionan mayor afinidad del adsorbente por dicho compuesto, tal como sucedió con la pulpa de café [19].

En la adsorción de iones de cobre en una columna de lecho empacado con granos de café gastado, se concluyó que proceso está controlado por 4 mecanismos: transporte en el bulto, trasferencia de masa a través de la película externa, difusión intrapartícula y reacción química; además, que la resistencia a la trasferencia de masa es dependiente de la trasferencia interna. Se encontró que el cobre forma un complejo cobre-amina, debido a que dicho grupo funcional se identificó en la superficie del adsorbente. El tiempo de ruptura fue de 540 minutos, valor muy superior al de la pulpa de café, lo cual indica que la tasa de retención del metal es

mucho más lenta que con la pulpa de café, logrando de esta manera que la superficie no se sature rápidamente [74].

En una columna de lecho empacado se encontró que la capacidad de adsorción de la plata con granos de café en polvo fue de 8,3 mg/g, valor inferior al encontrado en ensayos en discontinuo, con un valor de 36,3 mg/g. Se concluyó que esta situación se debe al menor tiempo de contacto bajo las condiciones de operación de la columna, comparado con el sistema en lotes [104].

Tabla 45. Capacidades de adsorción en columnas de lecho empacado con diferentes adsorbentes de origen vegetal

Metal	Material adsorbente	Caudal columna mL/min	Altura de lecho cm	Capacidad de adsorción mg/g	Tiempo de ruptura (min)	Fuente
Pb(II)	Cáscara de pimienta	20	8	11,6	117	[32]
		40	15	10	52	
Cu (II)	Corteza de pino	2	4,4	4,94	1	[29]
		6	13,4	5,93		
Pb(II)	Raspo de Uva	---	0,18	78,05	80	[31]
Pb(II)	Hueso de aceituna	6	8,9	1,74	45	[28]
Cu	Residuos de Café	0,5	8,5	22,52	----	[77]
Cu	Café gastado en polvo	10		6,25	540	[74]
Ag	Granos de café en polvo	0,5	--	8,3	340	[104]
Ni y Fe	Tallos de bambú	1	1,4	112,68	---	[109]

6. Modelación matemática

A continuación se desarrollará la metodología presentada en el ítem 4.7, con el fin de obtener el modelo semifísico de base fenomenológica (MSBF), que represente el proceso de sorción del cobre y plomo en una columna de lecho empacado con pulpa de café modificada química y térmicamente.

6.1 Descripción del proceso y objetivo del modelo

A los lixiviados provenientes del relleno sanitario Neil Road (Chico, California) se les adicionó estándares de plomo y cobre con concentraciones no superiores a 1 mg/mL, toda vez que sus concentraciones reales son muy bajas (por debajo del límite de detección del método usado en el espectrofotómetro de absorción atómica). Para ello se pasó el lixiviado por una columna cilíndrica que cuenta con un lecho empacado de pulpa de café previamente tratada química y térmicamente. La columna tiene un diámetro de 1,5 cm y altura de 23 cm. Sin embargo, se trabajó con alturas del lecho empacado de 1,5 y 3 cm, con lo que se obtiene un sistema con un volumen total de 162,6 cm^3, y un volumen del lecho empacado de 10,6 cm^3 y 21,2 cm^3 con el espacio restante de la columna ocupado por el lixiviado. La porosidad medida del lecho fue de 0,7.

La columna se purgó con agua desionizada antes de llevar a cabo el proceso de adsorción, con el fin de garantizar que la pulpa de café no tuviese contaminantes adheridos. Posteriormente, el lixiviado con un pH definido en el diseño experimental, se alimentó con un flujo de 1 mL/min mediante una bomba peristáltica, a través de la columna, que se mantiene a temperatura ambiente. Al lixiviado tratado en la columna se le midió la concentración cada 30 minutos tomando muestras de 1 mL. En la Figura 34 se muestra el diagrama de flujo del proceso llevado a cabo. La Tabla 42 y la Tabla 19 presentan las características de la columna de adsorción y del lixiviado con los metales pesados, respectivamente.

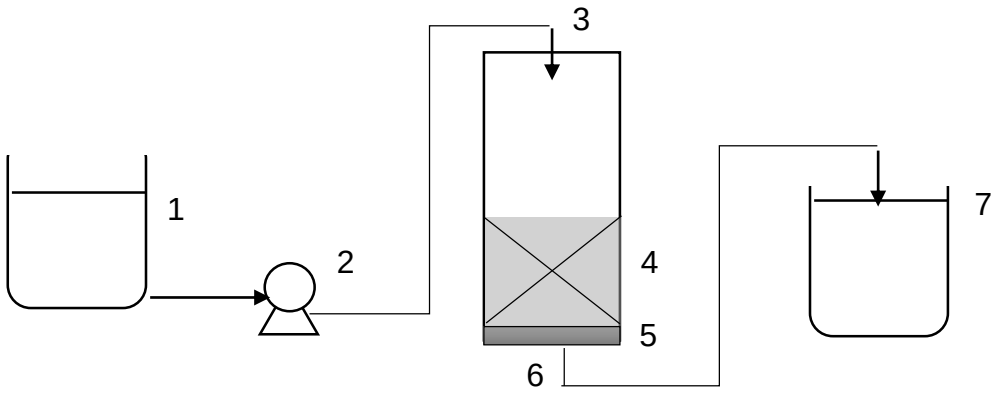


Figura 34. Diagrama de flujo general para el proceso de adsorción de metales pesados en columna de adsorción con lecho empacado. 1. Tanque de almacenamiento, 2. Bomba peristáltica, 3. Corriente de alimentación de la columna, 4. Material adsorbente (pulpa de café), 5. Soporte, 6. Corriente de salida de la columna de adsorción, 7. Tanque colector.

El modelo responderá la pregunta: *¿Cómo cambian las concentraciones de plomo y cobre en el tiempo de los lixiviados del relleno sanitario Neil Road en un proceso de sorción en columna, cuando está en función del flujo del proceso y de la dosis del material adsorbente usada?*

6.2 Hipótesis de modelado y nivel de detalle

En este proceso la transferencia de masa es el factor más importante ya que el objetivo principal es disminuir la concentración de metales pesados en el lixiviado. La temperatura será la ambiental y el pH se mantendrá constante en el valor óptimo encontrado previamente en el diseño de experimentos.

Este modelo será una herramienta que permita representar el sistema y tener una mejor comprensión del proceso a nivel macroscópico, donde se determinen parámetros para el fenómeno de transferencia, así como la interacción entre los sistemas involucrados.

A pesar de que el fluido se distribuye de una manera irregular en el lecho empacado a través del área transversal del cilindro, no se tendrá en cuenta la variación de concentración radial o angular, únicamente el cambio de concentración en la dirección axial.

La trasferencia de masa se presenta de la siguiente manera: en la columna con el lecho empacado con pulpa de café, el lixiviado con los metales pesados entra y sale constantemente debido a las condiciones dinámicas de operación. Si el metal pesado entra a la columna con una concentración inicial conocida (Co), pasa a través de lecho, cuya superficie se encuentra en un principio libre de soluto. Si la parte alta del lecho es la que primero entra en contacto con la solución, habrá una adsorción rápida del metal pesado, quedando retenido la mayor parte en esta sección, adsorbiéndose las moléculas de metal que hayan escapado en las capas siguientes del lecho. Al inicio, la concentración del metal en la salida de la columna (Cf) se encontrará libre de soluto; sin embargo, esto sólo ocurre durante un breve periodo de tiempo, puesto que a medida que el metal sigue ingresando a la columna, las capas subsiguientes se irán saturando con este hasta alcanzar el equilibro. En consecuencia, la zona de trasferencia de masa se va desplazando a lo largo de la columna a una velocidad menor que la velocidad con la que el lixiviado la atraviesa, llegando un instante en el cual la zona de adsorción o trasferencia de masa alcanza el fondo de la columna, provocando un repentino aumento de la concentración del metal en la solución de la salida, momento que se conoce como punto de ruptura.

6.3 Definición de los sistemas de proceso

Debido a que el modelo que se construirá es macroscópico, el sistema de proceso principal es el lecho empacado de la columna donde se da la transferencia de masa para los metales estudiados. Sin embargo, este sistema se puede dividir en dos subsistemas. El primer sistema de proceso (SdeP I) será el lixiviado, que en adelante será llamado sistema líquido. El segundo sistema de procesos (SdeP II) será el material adsorbente (pulpa de café), al que llamaremos sistema sólido.

Como se muestra en el diagrama de proceso, el sistema es abierto ya que puede intercambiar materia y energía con el medio. Debido a que el proceso es isotérmico, no hay una fuerza impulsora que genere transferencia de energía térmica. El fenómeno de mayor importancia en este caso es la transferencia de masa. El sistema líquido interactúa con los alrededores del sistema ya que tiene una corriente de entrada y una corriente de salida, además de tener transferencia con el sistema sólido. Este último por su parte tiene únicamente intercambio de materia con el sistema líquido. La Figura 35 muestra estas interacciones de los dos SdePs en un diagrama de bloques.

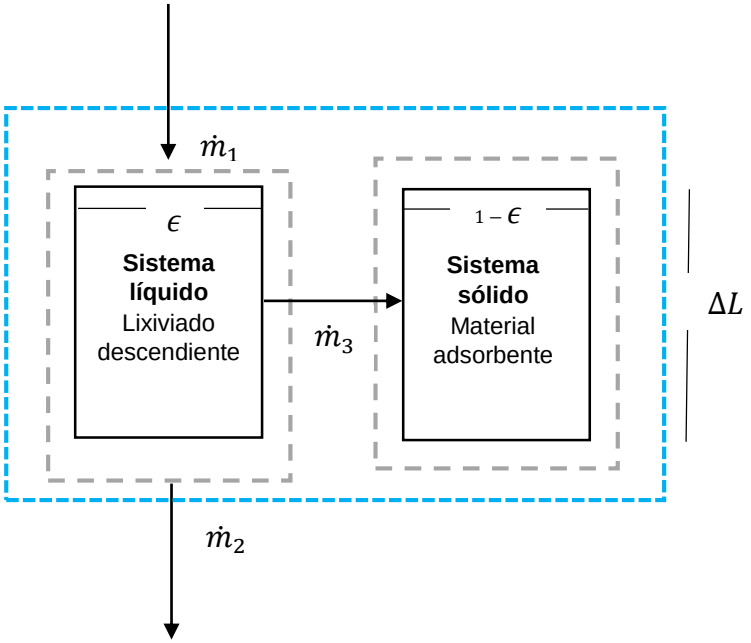


Figura 35. Diagrama de bloques mostrando los sistemas de proceso secundario, líquido y sólido, con sus respectivas corrientes de intercambio de materia

6.4 Aplicación de la ley de conservación

No se analizará la conservación de energía, pues como se mencionó no es un fenómeno relevante en el proceso, además no es objetivo del modelo. Por el contrario, la conservación de materia se analizará tanto para el sistema líquido como para el sistema sólido. El balance de masa se hará para cada uno de los metales del sistema multicomponente (o en mezcla) cobre y plomo.

Se tendrá en cuenta que la concentración de los sistemas cambia en el tiempo por ser un proceso dinámico, así como en el espacio.

6.4.1 Balance sistema de proceso total, SdeP Total

- **Balance Total**

Se aplicó la ley de conservación de masa sobre el volumen del sistema general. En este caso el balance de masa total es:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

Donde M es la masa contenida en el volumen total del sistema, $\dot{m}_i$ es el flujo másico en cada una de las corrientes del sistema ($\dot{m}_1$ la de entrada y $\dot{m}_2$ la de salida). La

masa total puede a su vez reemplazarse por el producto del volumen y la densidad, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$M = V\,\rho_{mix}$$

Donde ρ_{mix} representa la densidad de la mezcla formada por la fase líquida y la sólida. Reemplazando se obtiene:

$$\frac{d(V\rho_{mix})}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

Si se aplica la derivada de un producto, se obtiene como resultado dos términos que varían respecto al tiempo. Sin embargo, el volumen del sistema completo no cambia en el tiempo, por lo que la derivada es cero y este término desaparece:

$$\rho_{mix}\frac{dV}{dt} + V\frac{d\rho_{mix}}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

$$V\frac{d\rho_{mix}}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

El volumen de la columna puede expresarse como el producto del área transversal y la altura de la columna. Este se reemplaza en la ecuación diferencial y se despeja el término de acumulación, como se muestra a continuación:

$$V = A_{Columna} * L$$

$$\frac{d\rho_{mix}}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}L}(\dot{m}_1 - \dot{m}_2)$$

De igual manera, el flujo másico puede expresarse en términos del flujo volumétrico, con el fin de obtener una ecuación en términos conocidos como se muestra en la siguiente expresión, que posteriormente se reemplaza en el balance de masa total:

$$\dot{m}_i = \rho_{mix,i}\dot{V}_i$$

$$\frac{d\rho_{mix}}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}L}(\rho_{mix,1}\dot{V}_1 - \rho_{mix,2}\dot{V}_2)$$

Finalmente, asumiendo que el sistema es homogéneo, la concentración de salida es la misma dentro de la columna. No obstante, esto aplica únicamente a sistemas homogéneos, por lo que se debe hacer el balance sobre deltas de volumen pequeños y que esta afirmación tenga validez.

$$\frac{d\rho_{mix}}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}\Delta L}(\rho_{mix,1}\dot{V}_1 - \rho_{mix}\dot{V}_2)$$

- **Balance por componentes**

Se deberían realizar balances de agua y de sólidos, sin embargo, se toman *n−1* balances, siendo n el número de sustancias a balancear. Dado que el último componente, usualmente es el agua, se deduce por la definición de fracción molar. El balance expresado en unidades másicas es:

$$\frac{dM_m}{dt} = w_{m,1}\dot{m}_1 - w_{m,2}\dot{m}_2$$

Mm es la masa total del componente m y $w_{m,i}$ son las fracciones másicas de cada componente m en la corriente i, donde $j=1$ es la entrada y 2 la salida. El flujo másico puede expresarse en términos del flujo volumétrico y la densidad, así:

$$\dot{m} = \dot{V}\rho$$

$$\frac{dM_m}{dt} = \rho_{mix}w_{m,1}\dot{V}_1 - \rho_{mix}w_{m,2}\dot{V}_2$$

Si se reemplaza $\rho_{mix}w_{m,i}$ por la concentración másica de cada sustancia

$$C_m = \rho_{mix}w_m$$

$$\frac{dM_m}{dt} = C_{m,1}\dot{V}_1 - C_{m,2}\dot{V}_2$$

Usando el balance en unidades másicas:

$$M_m = M_T w_{metal}$$

$$M_m = V\rho_{mix}w_{metal}$$

$$M_m = VC_m$$

M_m es la masa de metal contenido en el lecho empacado y $C_{m,i}$ la concentración de cada componente en la corriente i. Substituyendo en el balance:

$$\frac{d(VC_m)}{dt} = C_{m,1}\dot{V}_1 - C_{m,2}\dot{V}_2$$

Si se aplica la derivada de un producto para separar el término del lado izquierdo de la ecuación, y si se elimina el segundo término debido a que el volumen no cambia en el tiempo, se obtiene el siguiente balance:

$$V\frac{dC_m}{dt} + C_m\frac{dV_L}{dt} = C_{m,1}\dot{V}_1 - C_{m,2}\dot{V}_2$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{V}(C_{m,1}\dot{V}_1 - C_{m,2}\dot{V}_2)$$

El volumen del sistema se calcula como se expuso anteriormente, como el producto del área transversal por la altura de la columna.

$$V_L = A_{Columna}L$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{(A_{Columna}L)}(C_{m,1}\dot{V}_1 - C_{m,2}\dot{V}_2)$$

Si se usa el supuesto de mezcla perfecta, se puede igualar la fracción másica del interior del tanque con la de la corriente de salida: $C_m = C_{m,2}$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esto sólo aplica si se hace el balance sobre rodajas o cortes muy pequeños, además, estas concentraciones son respecto a la mezcla sólido-líquido como un todo.

6.4.2 Sistema de proceso I, SdeP I (líquido)

- **Balance de masa total:**

Se debe tener en cuenta que además de la entrada y salida de líquido hay una corriente de salida debido a la transferencia de materia entre las dos fases. El balance de masa total se representa de la siguiente manera:

$$\frac{dM_L}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}_3$$

Donde M_L es la masa del sistema líquido, $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$ son las corrientes de entrada y salida de líquido y $\dot{m}_3$ es, como se mencionó anteriormente, la suma de la transferencia de masa debida a la adsorción. Puede tomarse como la transferencia de masa que va al líquido al sólido del sistema sólido, por eso se usa con el signo contrario.

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_{TdeM}$$

$$\frac{dM_L}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en sistema general y el sólido, se reemplaza la masa del líquido por la del producto del volumen y la densidad:

$$\frac{dV_L\rho_L}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

Donde V_L es el volumen de la fase líquida y ρ_L es la densidad del sistema líquido. El volumen V_L se puede calcular como el volumen total por la fracción de líquido, es decir la porosidad.

$$V_L = V_T\epsilon$$

Si se reemplaza el volumen total como el área transversal por la altura de la columna, se obtiene:

$$V_L = A_{Columna}L\epsilon$$

$$\rho_L\frac{dV_L}{dt} + V_L\frac{d\rho_L}{dt} = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

Debido a que el volumen no cambia en el tiempo, dicho diferencial se elimina, quedando entonces en siguiente balance:

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}L\,\epsilon}\dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

Debido a que la transferencia de masa y la velocidad de reacción son volumétricas, se multiplican por el volumen del sistema sólido, resultando la siguiente ecuación:

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{1}{A_{Columna} L\,\epsilon} * \left[(\dot{m}_1 - \dot{m}_2 - \left(A_{Columna} L(1-\epsilon)\right)\dot{m}_{TdeM}\right]$$

Simplificando la ecuación, el balance de masa queda de la siguiente manera:

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{1}{A_{Columna} L\,\epsilon}(\dot{m}_1 - \dot{m}_2) - \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon}\dot{m}_{TdeM}$$

El flujo másico puede expresarse en términos del flujo volumétrico, así:

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{1}{A_{Columna} L\,\epsilon}(\rho_{L,1}\dot{V}_1 - \rho_{L,2}V_2) - \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon}\dot{m}_{TdeM}$$

Siendo $\rho_{L,i}$ la concentración del líquido en la corriente *i.* Es posible suponer un sistema homogéneo si el balance se hace sobre un volumen muy pequeño. En este caso la ecuación de balance total queda de la siguiente manera:

$$\frac{d\rho_L}{dt} = \frac{1}{A_{Columna} L\,\epsilon}(\rho_{L,1}\dot{V}_1 - \rho_L\dot{V}_2) - \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon}\dot{m}_{TdeM}$$

- **Balance de masa por Componente**

$$\frac{dM_{mL}}{dt} = w_{mL,1}\dot{m}_1 + w_{mL,2}\dot{m}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

M_{mL} es la masa total del componente *m* en la fase líquida y $w_{m,i}$ las fracciones másicas de cada componente *m* en la corriente i y $\dot{m}_{TdeM.m}$ es la transferencia de masa.

El flujo másico puede expresarse en términos del flujo volumétrico y la densidad, obteniendo una expresión en términos conocidos.

$$\dot{m}_i = \dot{V}_i\rho_i$$

$$\frac{dM_{mL}}{dt} = \rho_{mix}w_{mL,1}\dot{V}_1 - \rho_{mix}w_{mL,2}\dot{V}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

También es posible reemplazar $\rho_{mix} w_{metal,1}$ por la concentración másica de cada sustancia y obtener una expresión más condensada.

$$C_m = \rho_{mix} w_{metal}$$

$$\frac{dM_{mL}}{dt} = C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL,2}\dot{V}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

$$M_m = V \rho_{mix} w_{metal}$$

$$M_m = V C_m$$

$M_{m,s}$ es la masa de metal contenido en la fase líquida y $C_{ms,i}$ la concentración del componente m de la fase líquida en la corriente i. Reemplazando la masa se obtiene:

$$\frac{d(V_L C_{mL})}{dt} = C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL,2}\dot{V}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

Aplicando la derivada de un producto y eliminado el diferencial de volumen, toda vez que este no cambia en el tiempo, se obtiene:

$$V_L \frac{dC_{mL}}{dt} + C_{mL} \frac{dV_L}{dt} = C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL,2}\dot{V}_2 - \dot{m}_{TdeM}$$

$$\frac{dC_{mL}}{dt} = \frac{1}{V_L}\left(C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL,2}\dot{V}_2 - \dot{m}_{TdeM}\right)$$

El volumen del líquido se puede calcular como el producto del volumen total del sistema y la porosidad, que fue medida experimentalmente.

$$V_L = V_T \epsilon$$

$$\frac{dC_{mL}}{dt} = \frac{1}{(A_{Columna} L)\epsilon}\left(C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL,2}\dot{V}_2 - \dot{m}_{TdeM}\right)$$

Si se usa el supuesto de mezcla perfecta se puede igualar la fracción másica del interior del tanque con la de la corriente de salida: $C_{mL} = C_{mL,2}$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esto aplica si se hace el balance sobre rodajas o cortes muy pequeños. Además, se multiplica la transferencia de masa y la adsorción por el volumen ya que son tasas volumétricas, posteriormente se simplifica la ecuación.

$$\frac{dC_{mL}}{dt} = \frac{1}{(A_{Columna}L)\epsilon}\left[(C_{mL,1}V\dot{1} - C_{mL}\dot{Q}_2 - (A_{Tanque}L(1-\epsilon)\dot{m}_{TdeM}\right]$$

$$\frac{dC_{mL}}{dt} = \frac{1}{(A_{Columna}L)\epsilon} * \left[(C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL}\dot{V}_2) - (1-\epsilon)\dot{m}_{TdeM}\right]$$

6.4.3 Sistema de Procesos II, SdeP II (sólido)

- **Balance total de masa**

Como se observa en el diagrama de flujo de proceso de la Figura 35, el sistema líquido tiene una corriente de entrada de materia y dos corrientes de salida, una de ellas debido a la transferencia de masa que hay entre las dos fases del sistema y la otra de descarga.

Al igual que en el sistema total (fase líquida + fase sólida), se aplica la ley de conservación. En este caso no hay corrientes de entrada y salida ya que el sólido permanece estático en la columna. No obstante, el cambio de concentración o acumulación se debe al fenómeno de adsorción por transferencia de masa, considerado el fenómeno principal del proceso. El balance de masa total queda de la siguiente manera:

$$\frac{dM_S}{dt} = \dot{m}_3$$

Donde $\dot{m}_3$ es como se mencionó, la suma de la transferencia de masa y la adsorción.

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_{TdeM}$$

Donde $\dot{m}_{TdeM}$ es la transferencia de masa y $\dot{R}$ es la velocidad de adsorción. Reemplazando este término, se obtiene el siguiente balance.

$$\frac{dM_S}{dt} = \dot{m}_{TdeM}$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en sistema general, se reemplaza la masa del sólido por la del producto del volumen y la densidad.

$$\frac{dV_S\rho_S}{dt} = \dot{m}_{TdeM}$$

Donde V_S es el volumen de la fase sólida y ρ_S es la densidad del sistema sólido. El volumen del sistema sólido se puede calcular como el volumen total por la fracción de sólido, o 1 menos la porosidad.

$$V_S = V_T(1-\epsilon)$$

$$V_S = A_{Columna}L(1-\epsilon)$$

$$\rho_S\frac{dV_S}{dt} + V_S\frac{d\rho_S}{dt} = \dot{m}_{TdeM}$$

$$\frac{d\rho_S}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}L(1-\epsilon)}\dot{m}_{TdeM}$$

Debido a que la transferencia de masa y la velocidad de reacción son volumétricas, se multiplican por el volumen del sistema sólido. Resultando la siguiente ecuación:

$$\frac{d\rho_S}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}L(1-\epsilon)}((A_{Columna}L(1-\epsilon))\dot{m}_{TdeM}$$

Simplificando la ecuación, el balance de masa queda de la siguiente manera:

$$\frac{d\rho_S}{dt} = \dot{m}_{TdeM}$$

- **Balance de masa por componentes (sólido)**

$$\frac{dM_{m,s}}{dt} = \dot{m}_{m,3}$$

Se reemplaza el término $\dot{m}_3$ por sus respectivos componentes y Mm,s que representa la masa del componente m en el sólido por el producto del volumen y la densidad del componente, como se hizo para el sistema general.

$$\frac{dV_SC_{m,s}}{dt} = \dot{m}_{TdeM}$$

Aplicando la derivada de un producto al término de acumulación, lado izquierdo de la ecuación y multiplicando el término de reacción y transferencia de masa por el volumen, se tiene:

$$V_S \frac{dC_{m,s}}{dt} + C_{m,s} \frac{dV_S}{dt} = \dot{m}_{TdeM}$$

$$\frac{dC_{m,s}}{dt} = \frac{1}{A_{Columna} L(1-\epsilon)} * (1-\epsilon))\dot{m}_{TdeM}$$

$$\frac{dC_{m,s}}{dt} = \frac{1}{A_{Columna} L} * \dot{m}_{TdeM}$$

$\dot{m}_{TdeM,m}$ son la transferencia de masa y la velocidad de adsorción de cada componente respectivamente, estas se deducen posteriormente.

6.5 Determinación de la estructura básica del modelo

A partir del paso anterior, los principales balances son:

SdeP I

$$\frac{dC_{mL}}{dt} = \frac{1}{(A_{Columna} L)\epsilon} * [(C_{mL,1}\dot{V}_1 - C_{mL}\dot{V}_2) - (1-\epsilon) * \dot{m}_{TdeM}]$$

SdeP II

$$\frac{dC_{ms}}{dt} = \frac{1}{A_{columna}\, L} * \dot{m}_{TdeM}$$

6.6 Variables, parámetros estructurales y constantes

Tabla 46. Variables de estado, parámetros funcionales y constantes

	$SdeP_I$ y $SdeP_{II}$	Total
Parámetro	$A_{Columna}$, $\dot{m}_{TdeM,m}$	2
Variables	C_{ms}, C_{mL}	2
Constantes	L, $\dot{V}$, ϵ	3

6.7 Ecuaciones constitutivas y parámetros funcionales

6.7.1 Coeficiente de transferencia de masa global

Existen diferentes modelos matemáticos para describir la transferencia de masa. Algunos de los más comunes son los dependientes del gradiente de concentración, representado en la ley de Fick, o mecanismos osmóticos que se afectan directamente por la difusividad de los componentes en el medio. La transferencia de masa para el modelo de la columna en continuo está dada por:

$$\dot{m}_{TdeM} = A_{sT} K_T (C_L - C_L^*)$$

Donde $\dot{m}_{TdeM}$ es el flujo del metal i en el medio, A_{sT} es el área superficial total de transferencia, K_T el coeficiente de transferencia de masa global para el metal i y $(C_L - C_L^*)$ es el gradiente de concentración o la fuerza impulsora. Debido a que esta definición surge de la combinación de la transferencia de masa en la fase líquida y sólida, es necesario describir la concentración del líquido en equilibrio, con una línea de operación.

El área superficial específica del material adsorbente se midió experimentalmente. Sin embargo, es necesario calcular el área de transferencia global, por lo que se multiplica por la masa total, expresada como el producto del volumen y la densidad del material adsorbente, también medido experimentalmente.

6.7.2 Línea de operación

La línea de operación se construyó a partir de las isotermas medidas en lotes a través de los diferentes modelos. Estas describen la concentración del líquido en equilibrio por cantidad de adsorbente en gramos, permitiendo calcular la carga o concentración en el sólido. En el caso de los sistemas en solución individual, el modelo de equilibrio usado corresponde al de Freundlich. Para los sistemas en mezcla, los datos del equilibrio entre el líquido y el material adsorbente, se ajustaron mediante una línea recta para simplificar la solución matemática de la línea de operación, debido a que las ecuaciones usadas en sistemas de mezcla hacían complejo el cálculo de las concentraciones en el sólido.

El modelo de Freundlich está representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_f C_L^{*1/n}$$

Como la carga se expresa en términos de la masa de adsorbente, se multiplica la expresión por la masa total, para que la indique la concentración, así:

$$C_s^* = (A_{Columna} L)\rho_s K_f C_L^{*1/n}$$

Luego se despeja la concentración del líquido en equilibrio, para reemplazarse en el término de transferencia de masa.

$$C_L^* = \left(\frac{C_s}{(A_{Columna} L)\rho_s K_f}\right)^n$$

Para cada uno de los componentes se definieron las constantes cinéticas y de transferencia de masa usando datos experimentales.

En sistemas de mezcla las rectas ajustadas son:

Para el cobre

$$C_S^* = 0.005 C_L^* - 0.0001$$

$$C_L^* = \frac{C_S^* + 0.0001}{0.005}$$

Para el Plomo

$$C_S^* = 0.0414 C_L^* - 0.0026$$

$$C_L^* = \frac{C_S^* + 0.0026}{0.0414}$$

C_S^* se asume como la concentración de sólido, ya que el equilibrio se da en la interfase del sólido y el líquido.

6.7.3 Ecuaciones constitutivas para resolver parámetros estructurales

Tabla 47. Ecuaciones para parámetros estructurales

Parámetro	Ecuación	Total
Área de la columna	$A_{Columna} = \frac{\pi D^2}{4}$	1
Transferencia de masa	$\dot{m}_{TdeM.m} = A_{sT} K_T * (C_L - C_L{}^*)$	1
	Total ecuaciones	**2**

6.7.4 Definición de parámetros funcionales:

Tabla 48.Parámetros Funcionales

Parámetros	Unidades	Convención	Nivel	Total
Diámetro de la columna	m	D	2	1
Área superficial	m^2/g	A_s	2	1
Área superficial total	m^2/g	A_{sT}	3	1
Densidad de la columna	kg/m^3	ρ_{Colum}	3	1
Área Transversal	m^2	A_T	3	1
Coeficiente de transferencia de masa global	---	K_T	2	1
Número de Reynolds	---	N_{Re}	3	1
Diámetro de partícula	m^2	D_p	4	1
Densidad del agua a 23°C	kg/m^3	ρ	4	1
Velocidad	m/s	v	4	1
Viscosidad del agua a 23°C	kg/ms	μ	4	1
Número de Schmidt	m^2/s	N_{Sc}	3	1
Difusividad del metal en el agua	---	D_{AB}	4	1
	Total parámetros funcionales			***13***

6.7.5 Ecuaciones constitutivas para resolver parámetros funcionales

Con el fin de estimar el coeficiente de transferencia de masa global se usaron correlaciones experimentales. De las reportadas por Perry [112], se seleccionó la más adecuada con base en el intervalo de número de Reynolds, bajo el cual el cálculo es confiable. Debido a que el número de Reynolds es muy bajo en las columnas de adsorción, de orden 10^{-2} , se eligió la correlación de Geankoplis [113], que aplica para líquidos en lechos empacados cuyo número de Reynolds oscila entre 0,0016 y 55.

Para la estimación se usó el factor adimensional J_D, el cual depende a su vez del número de Reynolds (N_{Re}), que determina el patrón de flujo, así como la porosidad o fracción de espacios vacíos (ϵ). En un lecho empacado ϵ, son los metros cúbicos de espacios huecos divididos entre el volumen total, es decir, el volumen de huecos sumado al volumen de sólido.

$$N_{Re} = \frac{\rho v D_p}{\mu}$$

Dónde ρ es la densidad del fluído, v es la velocidad superficial, D el diámetro de partícula y μ la viscosidad dinámica.

$$J_D = \frac{1.09}{\epsilon} N_{Re}^{-2/3}$$

Para obtener el coeficiente de transferencia de masa K_c , se calcula en primer lugar J_D. Debido a que se trabaja con una solución diluida, se emplean las propiedades físicas del agua a 23°C, temperatura usada para realizar los experimentos. Posteriormente, se iguala el resultado a la siguiente expresión de J_D con el fin de despejar el coeficiente.

$$J_D = \frac{K_c}{v} N_{Sc}^{2/3}$$

El número de Schmidt (N_{Sc}) relaciona tanto la transferencia de movimiento como la transferencia de masa. Para calcularlo es necesario, además de las propiedades físicas de sistema líquido, como son viscosidad y densidad, la difusividad de cada uno de los metales en la matriz líquida. Las difusividades se tomaron del reporte de Kariuki y Drwalp, 1996 [115]. Debido a que este artículo no reporta la misma concentración de metal usado en los ensayos, se tomaron las difusividades cuya concentración era la más cercana, verificando que la medición se realizara con el mismo electrolito ($NaClO_4$) que se implementó durante los experimentos para fijar

la fuerza iónica. Para el cobre, se tomó la difusividad medida en un sistema con concentración 0.116mM y para el plomo de 0.135mM.

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

Donde D_{AB} es la difusividad de A en el medio B.

Finalmente, se despeja K_c y se obtiene la siguiente expresión.

$$\frac{K_T}{v} N_{Sc}^{2/3} = J_D = \frac{1.09}{\epsilon} N_{Re}^{-2/3}$$

$$K_T = \frac{1.09v}{\epsilon} N_{Re}^{-2/3} N_{Sc}^{-2/3}$$

Cabe destacar que para la línea de operación se usaron los datos experimentales de las isotermas. Debido a que se realizaron corridas en lotes con diferentes cantidades de material adsorbente, se eligió la que mostró mayor porcentaje de remoción. En el caso de las columnas con sistemas individuales, se eligió la isoterma con 1 g de adsorbente para el plomo y 3 g de adsorbente para el cobre, usando el ajuste con isotermas de Freundlich. Para los sistemas multicomponentes los datos del equilibrio entre el líquido y el material adsorbente se ajustaron mediante una línea recta, para simplificar la solución matemática de la línea de operación.

Tabla 49. Ecuaciones para parámetros funcionales

Parámetro	Unidades	Ecuación	Total
$\boldsymbol{D}$	M	$\boldsymbol{D} = dato$	
$\boldsymbol{A_s}$	m^2/g	$A_s = dato$	1
$\boldsymbol{A_{sT}}$	m^2/g	$A_{sT} = A_s * \rho_{Colum} * A_T * L * 1000$	1
$\boldsymbol{\rho_{Colum}}$	kg/m^3	$\rho_{Colum} = dato$	1
$\boldsymbol{A_T}$	m^2	$A_T = dato$	1
$\boldsymbol{N_{Re}}$	---	$N_{Re} = \frac{\rho v D_p}{\mu}$	1
$\boldsymbol{N_{Sc}}$	---	$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$	1
$\boldsymbol{D_p}$	m^2	$D_p = dato$	1
$\boldsymbol{\rho}$	kg/m^3	$\rho = dato$	1
$\boldsymbol{v}$	m/s	$v = dato$	1
$\boldsymbol{\mu}$	kg/ms	$\mu = dato$	1
$\boldsymbol{D_{AB}}$	m^2/s	$D_{AB} = dato$	1
$\boldsymbol{K_T}$	---	$K_T = \frac{1.09v}{\epsilon} N_{Re}^{-2/3} N_{Sc}^{-2/3}$	1
		Total ecuaciones parámetros funcionales	*13*

6.8 Verificación de grados de libertad

- Ecuaciones de la estructura básica*: 2*
- Ecuaciones para parámetros estructurales*: 2*
- ***Total Ecuaciones: 4***

- Número de parámetros estructurales: 2
- Número de variables de estado: 2
- ***Total de incógnitas: 4***

Conteo de Grados de Libertad: Total Ecuaciones- Total de incógnitas

- ***GL***=4-4=0

Nuevamente se hace el conteo de los grados de libertad, toda vez que los parámetros constituyen ecuaciones y parámetros funcionales, así:

- Número de ecuaciones de balance: 2
- Número de ecuaciones de parámetros funcionales: 13
- ***Total Ecuaciones: 15***

- Número de Parámetros funcionales:13
- Número de variables de estado: 2
- ***Total de incógnitas: 15***

Conteo de Grados de Libertad: Total Ecuaciones- Total de incógnitas

- **GL**=15-15=0

Debido a que el conteo de grados de libertad es cero, el modelo computacional puede resolverse.

6.9 Construcción del modelo computacional

Las ecuaciones diferenciales y algebraicas se resolvieron en Matlab® usando el método ode15s para solución de ecuaciones diferenciales ordinarias. Para llevar a cabo la simulación se usaron todos los datos experimentales medidos que se reportan en la Tabla 50 y el coeficiente de transferencia de masa calculado con las correlaciones mostradas anteriormente.

Los balances de masa se escribieron en el modelo de la siguiente manera:

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}\, L \in} * \left[\dot{V}_1\, C_{in} - \dot{V}_2 C_L - (1-\in) * A_{sT} K_T * (C_L - C_L{}^*)\right]$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{1}{A_{Columna}\, L} * \left[A_{sT} K_T * (C_L - C_L{}^*)\right]$$

Tabla 50. Valores usados en la simulación del modelo para columnas de lecho empacado para adsorción de metales pesados

Ítem		*Valor*	*Unidades*
Diámetro de la columna	$\boldsymbol{D}$	0,03	m
Altura del lecho empacado	$\boldsymbol{H}$	0,015	m
Flujo volumétrico de lixiviado	$\dot{\boldsymbol{V}}$	1,67x10^{-8}	m^3/s
Área superficial específica	$\boldsymbol{A_s}$	0,42	m^2/g
Porosidad	$\boldsymbol{\epsilon}$	0,7	-
Densidad del agua (23°C)	$\boldsymbol{\rho}$	997,53	kg/m^3
Viscosidad del agua (23°C)	$\boldsymbol{\mu}$	0,00093	kg/ms
Densidad del lecho empacado	$\boldsymbol{\rho}$	1886	kg/m^3
Concentración de entrada del metal- sistema individual Cu	$\boldsymbol{C_{in}}$	2	ppm
Concentración de entrada del metal- sistema individual Pb	$\boldsymbol{C_{in}}$	1,5	ppm
Concentración de entrada del metal- sistema multicomponente	$\boldsymbol{C_{in}}$	1	ppm
Difusividad del cobre en agua	$\boldsymbol{D_{Cu-H_2O}}$	9,2e^{-10}	m^2/s
Difusividad del plomo en agua	$\boldsymbol{D_{Pb-H_2O}}$	6,8e^{-10}	m^2/s

La simulación se llevó a cabo con el sistema de proceso I (sistema líquido) como con el sistema de proceso II (sistema sólido). Sin embargo, sólo se cuenta con los datos experimentales de la concentración de entrada del lixiviado, el cual es constante, y la concentración de salida del líquido, que fue medida cada 30 minutos, como se describió con antelación. Por esta razón se usaron los datos del modelo líquido para comparar los resultados de la simulación que se llevó a cabo para las dos columnas de adsorción usadas, de altura de lecho igual a 1,5 cm y 3 cm.

Las siguientes figuras muestran los resultados de la simulación para las dos alturas del lecho en el sistema individual y en mezcla para el cobre y el plomo. Como se puede observar, el comportamiento de los sistemas líquido y sólido para el cobre y el plomo en solución individual es el esperado y es acorde al comportamiento reportado por la literatura. En el sistema sólido la concentración aumenta con el tiempo debido a que el material adsorbente acumula los metales, mientras que el sistema líquido tiene una concentración de salida baja al comenzar el proceso, la cual aumenta con el tiempo. Este comportamiento se debe a que, al comenzar la operación, la pulpa de café posee todos sus sitios activos disponibles para retener el metal. Debido a que la diferencia de concentración (gradiente) entre los dos sistemas es alta, hay una alta adsorción, lo que hace que la concentración de salida del líquido sea baja. Pese a esto, en el transcurso del experimento estos sitios activos se llenan. Puesto que la diferencia de concentraciones entre los dos sistemas es menor, la fuerza impulsora baja y la adsorción disminuye hasta que el material adsorbente se satura y la concentración de salida del lixiviado iguala la concentración de entrada.

Los mejores ajustes se presentaron en los sistemas individuales, especialmente con el cobre, debido a que el coeficiente de transferencias de masa no requirió ajuste. En el caso del plomo fue necesario multiplicar por un factor de corrección pequeño, con el fin de disminuir la adsorción, ya que el coeficiente estimado con las correlaciones generaba una sobreestimación de la transferencia de masa.

En los sistemas en mezcla se observa un ajuste mucho más pobre, debido a que no se tuvieron en cuenta factores como la interacción entre los metales, que puede generar efectos adversos, además de tener una línea de operación construida mediante un ajuste ordinario y no con los modelos reportados.

Al comparar los resultados del modelo con los valores reales, se puede mencionar que el primero sólo tomó dentro del balance de masa el mecanismo relacionado con el gradiente de concentración, mientras que el segundo además de este, también incluye la naturaleza, características fisicoquímicas de cada uno de los metales y las interacciones que se puedan presentar entre ellos, motivo por el cual el modelo puede presentar errores o desviaciones en sus resultados.

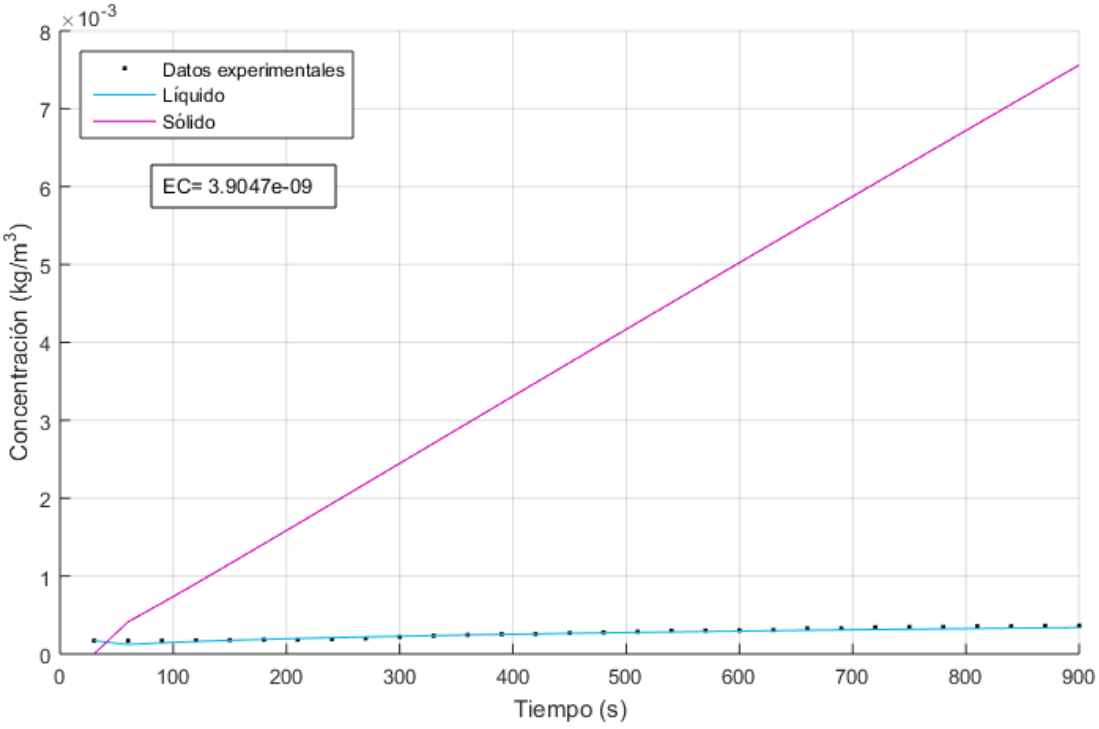


Figura 36. Simulación de adsorción de cobre en sistema individual, columna de adsorción de 1,5 cm de lecho empacado

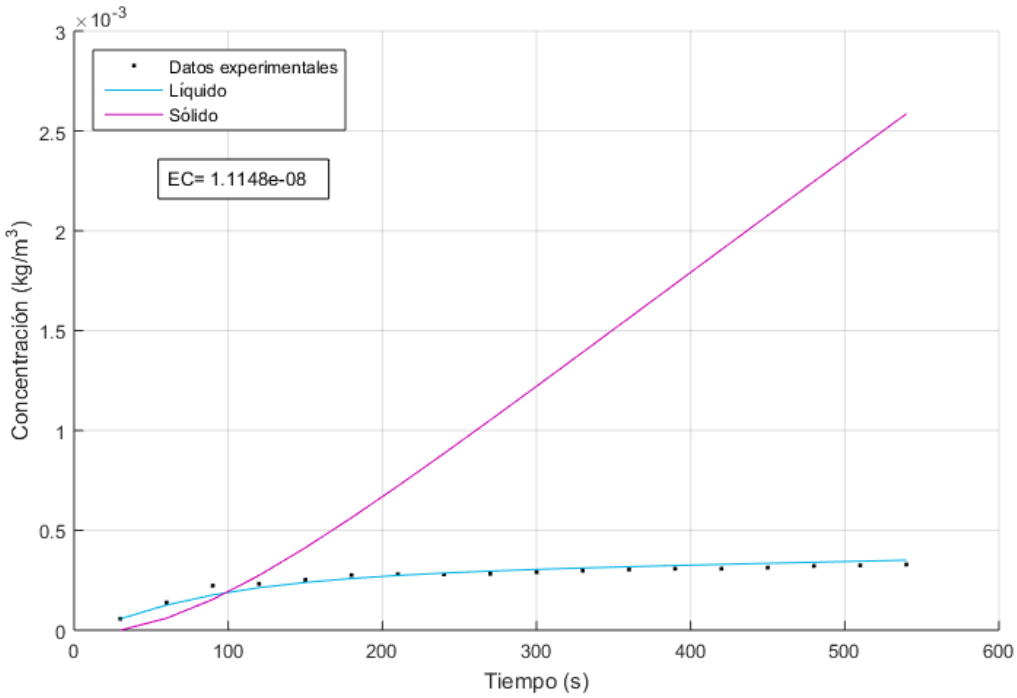


Figura 37. Simulación de adsorción de plomo en sistema individual, columna de adsorción de 1,5 cm de lecho empacado

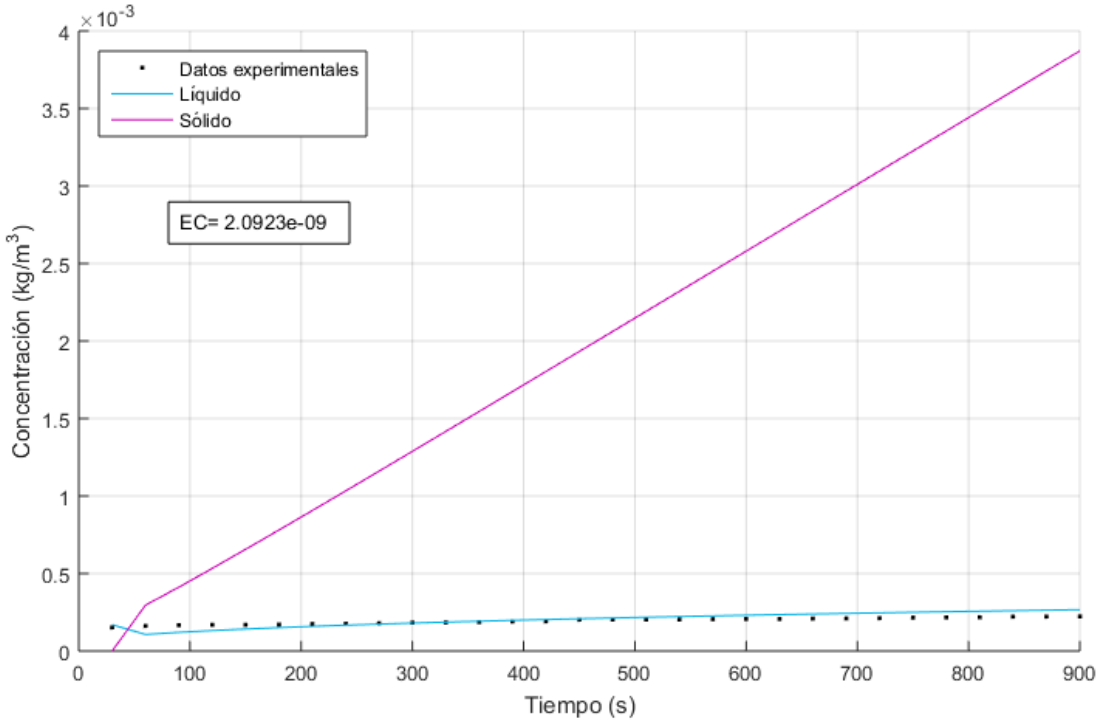


Figura 38. Simulación de adsorción de cobre en sistema individual, columna de adsorción de 3 cm de lecho empacado

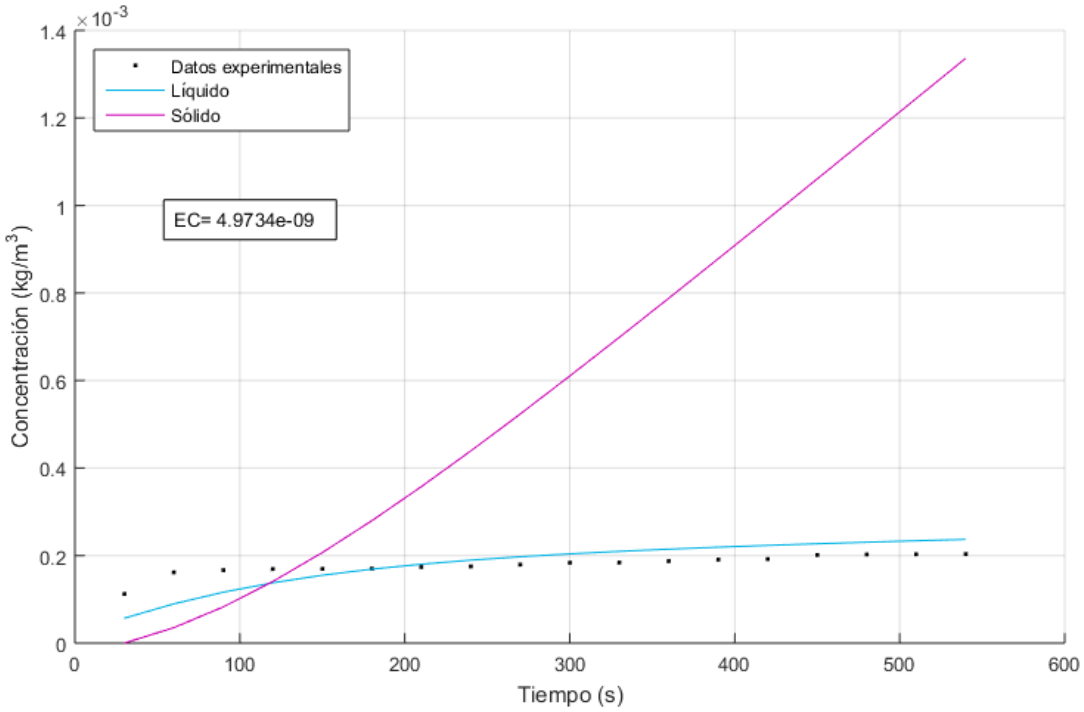


Figura 39. Simulación de adsorción de plomo en sistema individual, columna de adsorción de 3 cm de lecho empacado

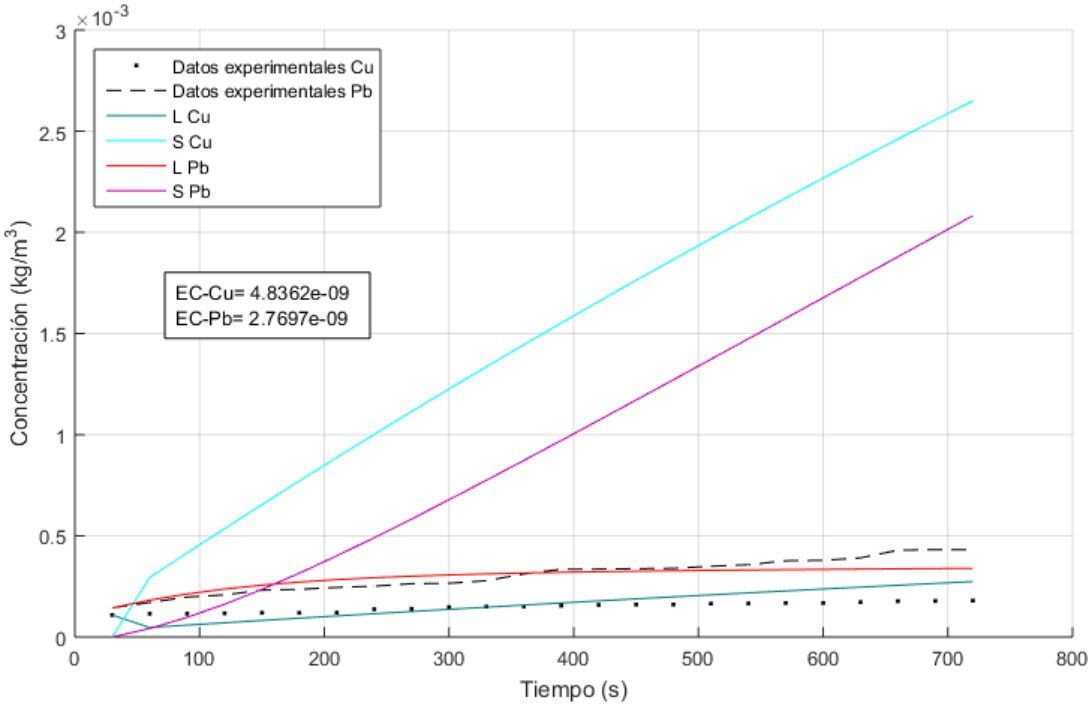


Figura 40. Simulación de adsorción de cobre y plomo en un sistema en mezcla, columna de 1.5 cm de lecho empacado

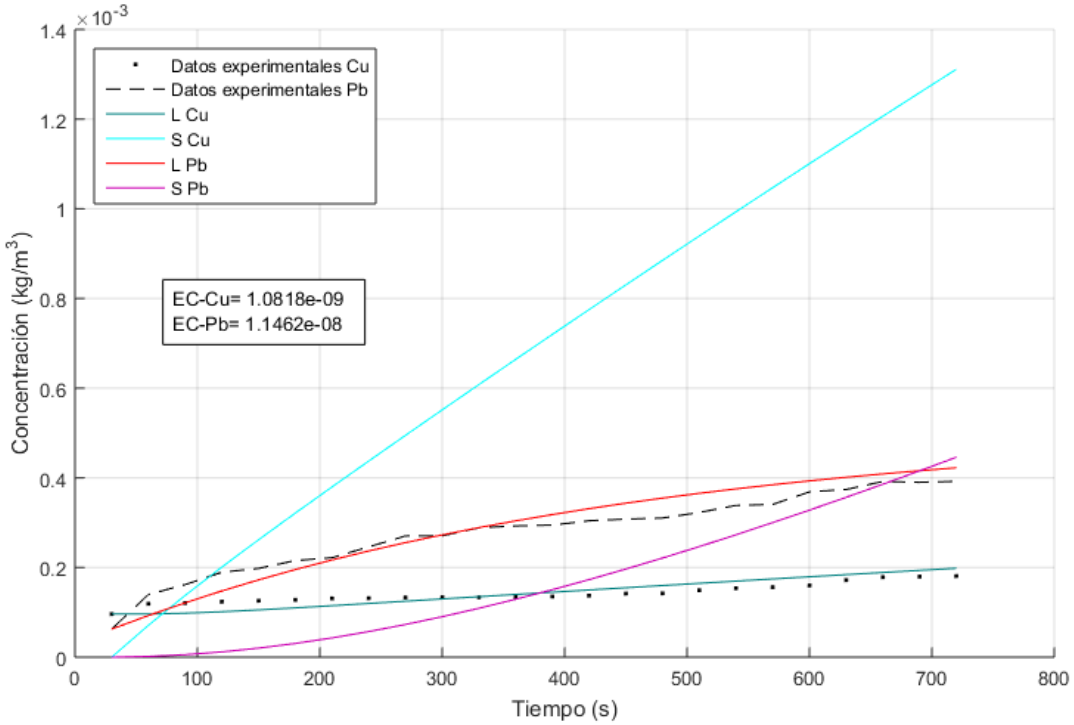


Figura 41. Simulación de adsorción de cobre y plomo en un sistema en mezcla, columna de 3 cm lecho empacado

6.10 Validación del modelo

Los datos experimentales obtenidos en la columna de adsorción en continuo fueron usados como datos de calibración para validar el modelo obtenido. Debido a que no todos los modelos tuvieron un ajuste satisfactorio, se modificó el coeficiente de transferencia de masa usando un factor de corrección. Se implementó el ***error medio cuadrático*** como criterio de selección para este factor, el cual se varió hasta obtener el menor error.

La Tabla 51 presenta los factores de corrección de los coeficientes de transferencia de masa usados para validar el modelo. Como se aprecia en esta tabla, los factores de corrección para el plomo son diferentes en las soluciones individuales y en mezcla. Para validar el modelo en mezcla se inició tomando el valor del factor de corrección de la solución individual, sin embargo, como no se presentó un buen ajuste, se requirió modificarlo hasta que los datos experimentales y el predicho por el modelo presentaran el menor error.

Tabla 51. Factores de corrección para el coeficiente de transferencia de masa global en cada una de las columnas de adsorción, tanto en sistemas individuales como mezcla

Columna de adsorción	Metal	Factor de corrección para Kc
Columna de 1,5 cm de altura	Cobre individual	-
	Plomo individual	$3,9 \times 10^{-3}$
	Cobre - mezcla	-
	Plomo- mezcla	$1,78 \times 10^{-3}$
Columna de 3 cm de altura	Cobre individual	-
	Plomo individual	$2,87 \times 10^{-3}$
	Cobre - mezcla	$5,2 \times 10^{-3}$
	Plomo- mezcla	$3,8 \times 10^{-4}$

La Tabla 52 presenta los errores cuadráticos calculados para el factor de corrección del coeficiente de trasferencia de masa. Se puede establecer entonces que los valores de los errores son bajos, por lo tanto, al usarlos en cálculo del coeficiente de trasferencias de masa se presenta un buen ajuste de la transferencia de masa de los datos modelados, en contraste con los datos experimentales.

Tabla 52. Errores cuadráticos para factor de corrección de Kc

Altura del Lecho	Cobre		Plomo	
	Individual	Mezcla	Individual	Mezcla
1,5 cm	$3,9074*10^{-9}$	$4,8362*10^{-9}$	$1,118*10^{-8}$	$2,76*10^{-9}$
3cm	$2,0923*10^{-9}$	$1,0818*10^{-9}$	$4,9734*10^{-9}$	$1,0810^{-8}$

Por lo anteriormente expuesto, el modelo diseñado para predecir la adsorción de plomo y cobre en sistemas individuales y en mezcla reproduce de manera aceptable los datos experimentales. Ya se mencionó que para el plomo se debió incluir un factor de corrección al coeficiente de transferencia de masa, con un error cuadrático muy bajo, lo que ocasiona que la curva predicha tenga un comportamiento muy similar a lo que ocurre en los ensayos experimentales. Pese a este comportamiento, se puede concluir que el modelo presenta falencias ya que sólo se tiene previsto el intercambio de masa debido al gradiente de concentración y no de otros mecanismos físicos o químicos o de factores internos o externos del sistema que condicionan la adsorción sobre la superficie de la pulpa de café.

El modelo, como ya se había mencionado, no tuvo en cuenta el efecto que causa la interacción de ambos metales o las características fisicoquímicas de los metales que permiten que haya mayor interacción o afinidad con el adsorbente. La concentración en el sólido en la solución en mezcla no pudo ser calculada con los modelos descritos en la literatura (Freundlich multicomponente, Langmuir extendido modificado o Langmuir extendido competitivo), toda vez que al incluir la ecuación en la formación matemática del modelo hacía compleja su solución, por lo tanto, esta concentración debió ser calculada a partir de un ajuste ordinario con una línea recta. Así las cosas, todos estos factores generan incertidumbre o desviaciones en la predicción de la capacidad de adsorción de los metales sobre la pulpa de café modelada, por lo que se hace necesario disminuir todos estos factores de incertidumbre para que el modelo sea más ajustado a las condiciones reales.

Conclusiones

De evidenció que la modificación química y térmica en la pulpa de café causó cambios sustanciales en su configuración química y en cierto grado en su estructura física. Se notaron cambios importantes en el punto de carga cero, cantidad de grupos funcionales, contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa, que permitieron la capatura y remoción de los metales pesados objeto de estudio. Con relación a la estructura física, como área superficial y tamaño de poro, el método usado no permitió incrementar el valor de dichos parametros, por los tanto, las tasas de remoción de los metales pudiesen ser mejores en condiciones mas favorables.

Las razones por las cuales se pudo generar la disminución del área superficial de la PCM una vez aplicado el tratamiento recomendado por la literatura, pueden obedecer a factores tales como la presencia de iones como el fosfato y sodio, producto de la modificación química, que provocaron posiblemente el taponamiento de la estructura. El tiempo de activación térmica posiblemente no fue suficiente para incrementar el área superficial y apertura de poros. La estructura de la PCM se suavizó, es decir que las cadenas alifáticas se pierden en el pretratamiento aplicado, quedando solamente las cadenas aromáticas de los alquitranes, las cuales se van juntando y formando planos lineales.

Desde el punto de vista estadístico, el tiempo de contacto no fue una variable significativa; no obstante, con el fin de fijar un valor para la realización de ensayos en lotes y en columnas, se tomó como valor óptimo 12 horas para la solución en mezcla, 9 horas para el plomo y 15 horas para el cobre. Las variables como el pH y concentración inicial se variaron alcanzado diferentes valores en las tasas de adsorción.

En las cinéticas químicas se encontró que en presencia simultánea de cobre y plomo sí influyó en la cantidad de metal removido, debido a que el tiempo de equilibrio fue menor, comparado con la solución individual, lo cual podría obedecer a que la superficie se satura más rápidamente por la presencia de ambos metales en la solución. Con relación al orden de la reacción, para el caso de la solución individual y en mezcla, esta se analizó por tramos debido a que no es conveniente tipificar un comportamiento general a lo largo de todo el ensayo. La mayoría de ensayos obedecen a reacciones de segundo orden, lo que significa que los metales pesados desaparecen con una tasa proporcional al cuadrado de su concentración.

En los ensayos en lotes individual, el modelo de Freundlich presenta el mejor ajuste a los datos experimentales en ambos metales, sin embargo, las capacidades máximas de adsorción ajustadas al modelo de Langmuir son mayores a las del

modelo de Freundlich. Puede concluirse que aunque el error es menor con el modelo de Freundlich, la capacidad de adsorción calculada con el modelo de Langmuir presenta un valor mucho mayor, lo cual expresa que hay mas cantidad de metal retenido en la superficie de la pulpa de café. Con relación a las capacidades de adsorción máximas (K_f y q_{max}) obtenidas para las diferentes dosis, se puede deducir que los valores hallados son bajos en comparación con otros reportadas por literatura, denotando que la superficie de la pulpa de café se satura facilmente y hay poca disponibilidad de sitios activos para lograr reterner mayor cantidad de metales pesados.

Para ensayos en sistemas de mezcla, se puedo establecer que este presenta un mejor ajuste al modelo de Freundlich multicomponente, toda vez que el error obtenido a través del método de mínimos cuadrados es el menor. De dicha información puede analizarse que las capacidades de adsorción máximas en mezcla se incrementaron con respecto a las individuales en todas las dosis de pulpa de café usadas. Así mismo, se pudo evidenciar que en mezcla, se produjo un efecto sinérgico, puesto que las capacidades máximas de adsorción se incrementaron con respecto a las individuales. En presencia simultánea de metales, la eficiencia de remoción del plomo es mayor, aunque tuvo una capacidad máxima de adsorción menor respecto al cobre en las diferentes dosis de PCM usadas, toda vez que la proporción de metal retenido (mg/g) es tres veces más grande cuando se encuentra en mezcla, que en solución individual. Dicha situación puede deberse a la electronegatividad del plomo, que es mucho mayor a la del cobre.

La entalpía de formación del cobre y del plomo en mezcla e individual determinaron que el proceso se da a través de quimiosorción, toda vez que los valores en todas las dosis son superiores a 400kJ/mol, lo cual significa que hay una fuerte unión entre dichos metales y los poros de la superficie de la pulpa de café. Para el caso del cobre el proceso es exotérmico debido a que los valores de ΔH son negativos, y para el plomo es endotérmico debido a los valores de ΔH positivos. En el primer caso, se puede concluir que el proceso libera energía y que, en caso de escalarse, la energía requerida para que se dé el proceso es baja, lo cual constituye un proceso eficiente y posiblemente rentable al no requerir un suministro energético adicional. En el caso del plomo, al ser un proceso endotérmico, se requiere una fuente adicional de energía, que, en el evento de implementarse a escala mayor, podría generar un costo adicional.

A partir de los ensayos en dinámico puede apreciarse que las capacidades de adsorción para el cobre individual son mayores que cuando se encuentra en mezcla, lo cual podría obedecer a que, en el último caso, al contar con presencia simultánea de plomo, se presenta competencia de ambos metales por ser retenidos en los sitios activos del lecho. El plomo presenta mayor eficiencia de remoción en cada una de las dosis de lecho empacado usadas, en comparación con las eficiencias del cobre. El tiempo en el que se alcanza la saturación es menor, lo cual indica mayor

velocidad de adsorción y que los sitios activos de la superficie son más afines por este metal en contraste con el cobre, cuyos tiempos de saturación son mayores. En el caso de las soluciones en mezcla, las eficiencias se reducen para el plomo y se incrementan para el cobre, situación que podría atribuirse al efecto de competencia entre ambos metales por los sitios activos. El tiempo de saturación en soluciones en mezcla para ambos metales se alcanzó a los 600 minutos, mostrando entonces que ambos metales podrían adsorberse en la superficie a la misma velocidad.

En el MSBF se observa de manera general en los sistemas individuales y en mezcla que las concentraciones de metales pesados en el lixiviado al comenzar el proceso son bajas a la salida, y estas se van incremento con el paso del tiempo. Cuando se empieza a operar la columna, la pulpa de café posee todos sus sitios activos disponibles para retener el metal y debido a que la diferencia de concentración entre los dos sistemas (líquido y sólido) se incrementa, hay una alta adsorción, lo que hace que la concentración de salida del líquido sea baja. Sin embargo, en el transcurso del experimento estos sitios activos se llenan. Puesto que la diferencia de concentraciones entre los dos sistemas es menor, la fuerza impulsora como la adsorción se reduce, hasta que el material adsorbente se satura y la concentración de salida del lixiviado iguala la concentración de entrada.

El modelo diseñado para predecir la adsorción de plomo y cobre en sistemas individuales y en mezcla reproduce de manera aceptable los datos experimentales. Ya se mencionó que para el plomo se debió incluir un factor de corrección al coeficiente de transferencia de masa, con un error cuadrático muy bajo, lo que ocasiona que la curva predicha tenga un comportamiento muy similar a lo que ocurre en los ensayos experimentales. Pese a este comportamiento, se puede concluir que el modelo presenta incertidumbre ya que sólo tiene previsto el intercambio de masa debido al gradiente de concentración y no de otros mecanismos físicos o químicos o factores internos o externos del sistema que condicionan la adsorción sobre la superficie de la pulpa de café.

Recomendaciones y trabajo futuro

Es indispensable que la modificación térmica de la pulpa de café se realice a altas temperaturas (>600°C) y en condiciones de atmósfera inerte a través de nitrógeno o un gas similar, ya que de esta manera se garantiza que se incremente el área superficial del material adsorbente y que los poros de la superficie no sean cubiertos por otros compuestos presentes en esta. Como en el presente estudio no se pudo modificar térmicamente la pulpa de café a través de una atmósfera inerte, sino a través de una carbonización a temperaturas de 600°C y en presencia de oxígeno, el área superficial no sufrió cambios sustanciales, antes bien tuvo afectaciones al reducirse su área en comparación con la pulpa de café sin ningún tipo de modificación térmica.

Para los ensayos tipo lotes es importante estudiar el efecto de la agitación y de la temperatura, y en los ensayos de columna el efecto del caudal sobre los tiempos de ruptura y saturación y las capacidades de adsorción, respectivamente, ya que por costos y capacidad operativa no se tuvieron en cuenta durante la presente investigación.

Para reducir el grado de incertidumbre en el modelo y lograr que el comportamiento de las curvas predichas tenga mayor asertividad con las condiciones reales de la adsorción de metales, es importante que se incluyan los factores de interacción cuando hay presencia simultánea de metales en solución, así como establecer expresiones matemáticas que expresen cómo la naturaleza del metal afecta o incrementa la capacidad de adsorción.

Cuando se realicen ensayos con lixiviados de rellenos sanitarios de Colombia, es importante tener en presente las concentraciones de materia orgánica como DBO y DQO, que presentan valores muy elevados en comparación con los del relleno objeto de estudio, toda vez que éstos podrían incidir en las capacidades de adsorción de los metales.

Bibliografía

[1] B. Volesky, “Biosorption and me.,” *Water Res.*, vol. 41, no. 18, pp. 4017–29, Oct. 2007.

[2] B. Volesky and G. Naja, “Biosorption technology: starting up an enterprise,” *Int. J. Technol. Transf. Commer.*, vol. 6, no. 2–4, pp. 196–211, Jan. 2007.

[3] E. Bustamante-Alcántara, “Adsorción de metales pesados en resiudos de café modificados químicamente,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.

[4] Gladis Blandón-Castaño; María Teresa Dávila-Arias; Nelson Rodríguez-Valencia, “CARACTERIZACIÓN MICROBIOLÓGICA Y FÍSICO-QUÍMICA DE LA PULPA DE CAFÉ SOLA Y CON MUCÍLAGO, EN PROCESO DE LOMBRICOMPOSTAJE,” *Cenicafé*, vol. 50, no. 1, 1999.

[5] N. E. Dávila-Guzmán *et al.*, “Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism,” *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 6, pp. 557–564, 2013.

[6] N. E. Dávila Guzmán, “Caracterización del proceso de biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café.” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.

[7] H.-P. Chao, C.-C. Chang, and A. Nieva, “Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3408–3414, Sep. 2014.

[8] S. K. Mehta and J. P. Gaur, “Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 25, no. 3, pp. 113–152, Jan. 2005.

[9] J. V. Flores-Cano, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, and J. Mendoza-Barron, “Adsorption of Heavy Metals on Diatomite: Mechanism and Effect of Operating Variables,” *Adsorpt. Sci. Technol.* , vol. 31, no. 2–3, pp. 275–291, Mar. 2013.

[10] E. A. Suazo-Madrid, L. Morales-Barrera, M. del C. Cristiani-Urbina, and E. Cristiani-Urbina, “Efecto del pH sobre la biosorción de níquel (II) por Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoideus,” *Rev. CENIC. Ciencias Químicas*, vol. 41, pp. 1–12.

[11] T. G. P. Vásquez, A. E. C. Botero, L. M. S. de Mesquita, and M. L. Torem, “Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a Rhodococcus opacus strain,” *Miner. Eng.*, vol. 20, no. 9, pp. 939–944, Aug. 2007.

[12] O. F. H. Cobos, L. C. F. García, and J. F. A. Londoño, “Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café,” *Ing. e Investig.*, vol. 29, no. 2, pp. 59–64, 2009.

[13] M. E. Pacheco Tanaka, J. P. Pimentel Frisancho, and W. F. Roque Villanueva, “Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (Coffea arabica L.) ,” *Revista de la Sociedad Química del Perú* , vol. 76. scielo , pp. 279–292, 2010.

[14] W. T. (Universiti P. M. Tan Serdang, Selangor. Chemistry Dept.), “Copper (II) adsorption by waste tea leaves and coffee powder,” *Pertanika (Malaysia)*, vol. v. 8. .

[15] Jaime Benítez, *Principles and modern application of mass transfer operations*, Second edi. John Wiley & Sons, Inc, 2009.

[16] S. Qaiser, A. R. Saleemi, and M. M. Ahmad, “Heavy metal uptake by agro based waste materials,” *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 409–416, Jul. 2007.

[17] M. Matouq, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyeh, and M. Q. Al Syouf, “The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 775–784, Jun. 2015.

[18] B. Kızılkaya, G. Türker, R. Akgül, and F. Doğan, “Comparative Study of Biosorption of Heavy Metals Using Living Green Algae Scenedesmus quadricauda and Neochloris pseudoalveolaris: Equilibrium and Kinetics,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 3, pp. 410–419, Mar. 2012.

[19] H. D. Utomo and K. A. Hunter, “Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters,” *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 504–506, 2006.

[20] V. O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadji, “Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies,” *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 36, no. 12, pp. 937–962, 2008.

[21] E. Yalcin, K. Cavusoglu, M. Maras, and M. Biyikoglu, “Biosorption of lead(II) and copper(II) metal ions on Cladophora glomerata (L.) Kutz. (Chlorophyta) algae: Effect of algal surface modification,” *Acta Chimica Slovenica*, vol. 55, no. 1. pp. 228–232, 2008.

[22] S. T. Ramesh, R. Gandhimathi, J. Hamoneth Joesun, and P. V. Nidheesh, “Novel Agricultural Waste Adsorbent, Cyperus rotundus, for Removal of Heavy Metal Mixtures from Aqueous Solutions,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 74–81, Jan. 2013.

[23] B. George, J. I. Nirmal Kumar, R. N. Kumar, and P. R. Sajish, “Biosorption Potentiality of Living Aspergillus niger Tiegh in Removing Heavy Metal from Aqueous Solution,” *Bioremediat. J.*, vol. 16, no. 4, pp. 195–203, Dec. 2012.

[24] P. Cubides Guerrero and J. H. Ramírez Franco, “Adsorción de Cr VI sobre residuos de café,” *Rev. Mutis*, vol. 4, no. 2, pp. 18–25, 2014.

[25] J. Velásquez J., G. Quintana, C. Gómez, and Y. Echavarría, “Adsorción de NI(II) en carbón activado de cascarilla de café,” *Rev. Investig. Apl.*, vol. 2, no. 1, 2008.

[26] M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, and N. Takai, “Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 18, pp. 5606–5611, Sep. 2004.

[27] N. T. M. Minamisawa, S. Nakajima, H. Minamisawa, S. Yoshida, “Removal of Copper(II) and Cadmium(II) in Water by Use of Roasted Coffee Beans,” *Nippon KAGAKU KAISHI*, vol. 2002, no. 3, pp. 459–461, 2002.

[28] F. H. B. de Castro, G. B. García, M. C. de Hoces, A. Martín-Lara, and J. L. Díaz, “Biosorción de plomo con hueso de aceituna en columna de lecho fijo,” *Afinidad*, vol. 66, no. 543, 2009.

[29] M. Calero, F. Hernáinz, A. Ronda, and M. A. Martín-Lara, “Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: optimización de las variables del proceso,” *Afinidad*, vol. 69, no. 559, 2012.

[30] M. Calero, G. Blázquez, M. A. Martín-Lara, A. Pérez, A. I. Almendros, and A. Ronda, “Eliminación de Ni (II) presente en medios acuosos mediante biosorción con cáscara de piña en columna de lecho fijo. Efecto de la altura de relleno.”

[31] Á. Hernández Sánchez, “Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con raspo de uva,” 2008.

[32] J. Cruz Olivares and C. E. Barrera Diaz, “PROCESO DINÁMICO PARA LA BIOSORCIÓN DE Pb (II) DE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO UNA COLUMNA EMPACADA CON CÁSCARA DE PIMIENTA (Pimenta dioica L. Merrill),” 2013.

[33] I. A. Rodriguez, J. F. Cárdenas, and G. V. M. Martínez, “El uso de diferentes biomasas para la eliminación de metales pesados de sitios contaminados,” *CONCYTEG, Ide@s*, vol. 7, no. 85, pp. 911–922, 2012.

[34] G. Mejía Sandoval, “Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos,” *Rev. CES Med. Vet. y Zootec.*, vol. 1, no. 1, pp. 77–99.

[35] R. E. Treybal, “Operaciones de transferencia de masa.” McGraw-Hill, 1980.

[36] U. de Valencia, “Apuntes de química física avanzada. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterógenea.” .

[37] J. D. Seader, E. J. Henley, and D. K. Roper, *Separation process priciples. Chemical and biochemical operations*, Third edit. John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[38] V. Vadivelan and K. V. Kumar, “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, no. 1, pp. 90–100, Jun. 2005.

[39] T. A. Villalobos, “Separación de mezclas binarias en un adsorbedor de lecho fijo,” Universidad de Zulia, 2008.

[40] R. O. Cañizares-Villanueva, “Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana,” *Rev. Latinoam. Microbiol.*, vol. 42, pp. 131–143, 2000.

[41] S. Rangabhashiyam, E. Suganya, N. Selvaraju, and L. A. Varghese, “Significance of exploiting non-living biomaterials for the biosorption of wastewater pollutants.,” *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 30, no. 6, pp. 1669–1689, Jun. 2014.

[42] K. Tálos, T. Pernyeszi, C. Majdik, C. Páger, and A. Hegedüsova, “Cadmium biosorption by baker’s yeast in aqueous suspension.,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–21, Jan. 2012.

[43] I. de la C. Alomá-Vicente, G. Blázquez-García, M. Calero-de-Hoces, M. Á. Martín-Lara, I. L. Rodríguez-Rico, and A. Ronda-Gálvez, “Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento,” *Rev. Cuba. Química*, vol. XXV, no. 3, pp. 266–280, 2013.

[44] F. A. Amaringo Villa, “Estudio de la adsorción de una mezcla binaria de colorantes de interés industrial sobre cascarilla de arroz,” Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, 2015.

[45] W. Dudamel, “Modelado no isotérmico al equilibrio de la adsorción competitiva de plaguicidas en agua natural sobre carbón activado,” *REDIP - Rev. Digit. Investig. y Postgrado*, vol. 1, no. 1, 2011.

[46] Y. S. Murillo, L. Giraldo, and J. C. Moreno, “DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE 2,4-DINITROFENOL EN CARBONIZADO DE HUESO BOVINO POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS,” *Rev. Colomb. QuÍmica*, vol. 40, no. 1, pp. 91–103.

[47] “Bases teóricas para el análisis de adsorción.” [Online]. Available: http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/1575/Capitulo2.pdf. [Accessed: 03-Apr-2016].

[48] G. M. D. Herrera, A. Hormaza Anaguano, and D. Gallego Suarez, “Cascarilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi),” *Gesti\ufffdn y Ambient.*, vol. 14, no. 1, pp. 73–83.

[49] M. de los Á. Martín-Lara, “Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados,” 2008.

[50] H. Alvarez, *Introducción al diseño simultáneo de proceso y control.* EAE-Berlín.

[51] H. Alvarez, R. Lamanna, P. Vega, and S. Revollar, “Metodología para la Obtención de Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica Aplicada a una Sulfitadora de Jugo de Caña de Azúcar,” *Rev. Iberoam. Automática e Informática Ind. RIAI*, vol. 6, no. 3, pp. 10–20, 2009.

[52] S. Pap, T. Šolević Knudsen, J. Radonić, S. Maletić, S. M. Igić, and M. Turk Sekulić, “Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water,” *J. Clean. Prod.*, vol. 162, pp. 958–972, Sep. 2017.

[53] E. Soto Huaringa, “Estudio de la remoción de Cu (II) en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja,” 2009.

[54] Hernán D. Alvarez Z., *TRABAJO DE AÑO SABÁTICO 2017. EFECTOS DINÁMICOS EN OPERACIONES UNITARIAS. Modelado de procesos para su análisis y control*. 2017.

[55] S.-Y. Lee and H.-J. Choi, “Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution,” *J. Environ. Manage.*, vol. 209, pp. 382–392, 2018.

[56] M. Farnane *et al.*, “Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation,” *Ecol. Eng.*, vol. 101, pp. 9–20, 2017.

[57] I. de la C. Alomá-Vicente, G. Blázquez-García, M. Calero-de-Hoces, M. Á. Martín-Lara, I. L. Rodríguez-Rico, and A. Ronda-Gálvez, “Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento,” *Rev. Cuba. Química*, vol. 25, no. 3, pp. 266–280, 2016.

[58] H.-P. Chao, C.-C. Chang, and A. Nieva, “Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3408–3414, Sep. 2014.

[59] P. Prinsen, “Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas,” 2010.

[60] C. E. R.-L. Andrés Felipe García-Muñoz, “Extracción de celulosa a partir de la borra de café,” *Rev. Cenicafé*, vol. 50, no. 3, pp. 205–214, 1999.

[61] Nelson Rodriguez-Valencia and Diego Antonio Zambrano-Franco, “Los subproductos del café: fuente de energía renovable,” *Av. técnicos Cenicafé*, 2010.

[62] J. E. Braham and R. Bressani, *Pulpa de café: composición, tecnología y utilización*. CIID, Ottawa, ON, CA, 1978.

[63] M. L. Valderrama Rios, A. M. González, E. E. S. Lora, and O. A. Almazán del Olmo, “Reduction of tar generated during biomass gasification: A review,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, pp. 345–370, 2018.

[64] F. Guo, X. Li, Y. Liu, K. Peng, C. Guo, and Z. Rao, “Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 167, pp. 81–90, 2018.

[65] E. R. Aranguren Campos, “Caracterización de una mezcla asfáltica empleando alquitrán, escoria granulada y agregado de caliza.” Universidad Militar Nueva Granada, 2015.

[66] N. E. Dávila- Guzmán *et al.*, “Copper biosorption by spent coffee ground: equilibrium, kinetics, and mechanism,” *CLEAN–Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 6, pp. 557–564, 2013.

[67] H. Pulido Gutiérrez and R. De la Vara Salazar, *Diseño de experimentos : principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones*, 2nd ed. 2012.

[68] W. E. Oliveira, A. S. Franca, L. S. Oliveira, and S. D. Rocha, “Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1073–1081, 2008.

[69] B. G. Alhogbi, “Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 6, pp. 21–25, 2017.

[70] A. A. Edathil, I. Shittu, J. Hisham Zain, F. Banat, and M. A. Haija, “Novel magnetic coffee waste nanocomposite as effective bioadsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 2390–2400, 2018.

[71] H. A. Acosta Arguello, C. A. Barraza Yance, and A. R. Albis Arrieta, “Adsorciónn de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) como sorbente: Estudio cinético,” *Ing. y Desarro.*, vol. 35, no. 1, pp. 58–76.

[72] M. Hernández Rodiguez *et al.*, “Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1161–1170, 2018.

[73] T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, J. Akutagawa, and S. Tanada, “Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 56–61, 2005.

[74] L. Hao, P. Wang, and S. Valiyaveettil, “Successive extraction of As(V), Cu(II) and P(V) ions from water using spent coffee powder as renewable bioadsorbents,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 42881, Feb. 2017.

[75] G. Z. Kyzas, “Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions,” *Materials (Basel).*, vol. 5, no. 10, pp. 1826–1840, Oct. 2012.

[76] A. Naga Babu, D. S. Reddy, G. S. Kumar, K. Ravindhranath, and G. V Krishna Mohan, “Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent,” *J. Environ. Manage.*, vol. 218, pp. 602–612, 2018.

[77] C. Escudero, C. Gabaldón, P. Marzal, and I. Villaescusa, “Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 2, pp. 476–485, 2008.

[78] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, and H. Aït-Amar, “Lotes sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc

chloride," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 10, pp. 3031–3039, 2009.

[79] N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, and H. Mokaddem, "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1, pp. 126–134, 2010.

[80] M. A. Ahsan *et al.*, "Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste," *J. Water Process Eng.*, vol. 25, pp. 309–319, 2018.

[81] C. N. Sawyer, *Chemistry for environmental engineering and science*. McGraw-Hill, 2003.

[82] V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, and S. Jarudilokkul, "Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 11–22, 2004.

[83] R. Gomez-Gonzalez, F. J. Cerino-Córdova, A. M. Garcia-León, E. Soto-Regalado, N. E. Davila-Guzman, and J. J. Salazar-Rabago, "Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 68, pp. 201–210, 2016.

[84] K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada, R. P. Dhakal, and Y. Baba, "Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II)," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 15, pp. 2787–2791, 2007.

[85] I. Bodek, W. J. Lyman, W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt, *Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods*. Pergamon press New York:, 1988.

[86] H. D. Utomo and K. A. Hunter, "Adsorption of Divalent Copper, Zinc, Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution by Waste Tea and Coffee Adsorbents," *Environ. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 25–32, Jan. 2006.

[87] C. A. Impellitteri, H. E. Allen, G. Lagos, and M. J. McLaughlin, "Removal of soluble Cu and Pb by the automatic drip coffee brewing process: Application to risk assessment," *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.*, vol. 6, no. 2, pp. 313–322, Apr. 2000.

[88] F. Wang, Y. Pan, P. Cai, T. Guo, and H. Xiao, "Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent," *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 482–490, 2017.

[89] F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid, and B. Ouddane, "Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 16, pp. 15801–15806, 2016.

[90] D. Yu, L. Wang, and M. Wu, “Simultaneous removal of dye and heavy metal by banana peels derived hierarchically porous carbons,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2018.

[91] K. Vijayaraghavan, T. T. Teo, R. Balasubramanian, and U. M. Joshi, “Application of Sargassum biomass to remove heavy metal ions from synthetic multi-metal solutions and urban storm water runoff,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2, pp. 1019–1023, 2009.

[92] S. E. Elaigwu, V. Rocher, G. Kyriakou, and G. M. Greenway, “Removal of Pb2+ and Cd2+ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of Prosopis africana shell,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3467–3473, 2014.

[93] J.-H. Park *et al.*, “Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions,” *Chemosphere*, vol. 142, pp. 77–83, 2016.

[94] I. A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, and R. Muñiz-Valencia, “Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 686–695, 2017.

[95] N. A. Medellin-Castillo, E. Padilla-Ortega, M. C. Regules-Martínez, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez, and C. Carranza-Alvarez, “Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (Capsicum annuum) waste,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 2, pp. 61–69, 2017.

[96] M. A. Hossain *et al.*, “Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions,” *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 79–88, 2014.

[97] L. Cutillas-Barreiro *et al.*, “Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 131, pp. 118–126, 2016.

[98] M.-S. Kim *et al.*, “The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments,” *J. Environ. Manage.*, vol. 146, pp. 124–130, 2014.

[99] U. de Valencia, “Apuntes de química física avanzada. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterógenea.” [Online]. Available: http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf. [Accessed: 30-Mar-2016].

[100] Ç. Kırbıyık, M. Kılıç, Ö. Çepelioğullar, and A. E. Pütün, “Use of sesame stalk biomass for the removal of Ni (II) and Zn (II) from aqueous solutions,” *Water Sci. Technol.*, vol. 66, no. 2, pp. 231–238, 2012.

[101] R. M. Ali, H. A. Hamad, M. M. Hussein, and G. F. Malash, “Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis,” *Ecol. Eng.*, vol. 91, pp. 317–332, 2016.

[102] Y. Harinath, D. H. K. Reddy, L. S. Sharma, and K. Seshaiah, “Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe3O4@SiO2–NH2-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 5, pp. 4994–5001, 2017.

[103] J. Liu, C. Hu, and Q. Huang, “Adsorption of Cu2+, Pb2+, and Cd2+ onto oiltea shell from water,” *Bioresour. Technol.*, 2018.

[104] C. Jeon, “Adsorption and recovery of immobilized coffee ground beads for silver ions from industrial wastewater,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 53, pp. 261–267, 2017.

[105] R. Paradelo *et al.*, “Study of metal transport through pine bark for reutilization as a biosorbent,” *Chemosphere*, vol. 149, pp. 146–153, 2016.

[106] A. Abdolali *et al.*, “Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column,” *Bioresour. Technol.*, vol. 229, pp. 78–87, 2017.

[107] M. Moyo, U. Guyo, G. Mawenyiyo, N. P. Zinyama, and B. C. Nyamunda, “Marula seed husk (Sclerocarya birrea) biomass as a low cost biosorbent for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 126–132, 2015.

[108] G. S. Simate and S. Ndlovu, “The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 635–643, 2015.

[109] H. B. Asberry, C.-Y. Kuo, C.-H. Gung, E. D. Conte, and S.-Y. Suen, “Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping,” *Microchem. J.*, vol. 113, pp. 59–63, 2014.

[110] A. Ronda, M. Calero, G. Blázquez, A. Pérez, and M. A. Martín-Lara, “Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 51, pp. 109–118, 2015.

[111] A. Petrella *et al.*, “Heavy metals retention (Pb (II), Cd (II), Ni (II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 114, pp. 79–90, 2018.

[112] J. O. Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, “Perry’s chemical engineers’ handbook,” 2008.

[113] C. J. Geankoplis, *Transport processes and separation process principles:(includes unit operations)*. 2003.

[114] S. Kariuki and H. D. Drwalp, “Solutions,” no. 4, 1996.

[115] S. Kariuki and H. D. Dewald, “Evaluation of diffusion coefficients of metallic ions in aqueous solutions,” *Electroanalysis*, vol. 8, no. 4, pp. 307–313, 1996.

[116] D. Figueroa, A. Moreno, and A. Hormaza, “Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz,” *Rev. Ing. Univ. Medellín; Vol. 14, núm. 26*.

[117] M. M. Mateos, “Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes,” Universidad Complutense de Madrid, 2012.

Anexo 1. Isotermas de adsorción en soluciones mono y multicomponente

El análisis de los datos de adsorción es importante para el desarrollo de ecuaciones de equilibrio y cinética que pueden ser usadas para propósitos de diseño. Al considerarse soluciones diluidas del soluto, se supone que el volumen de solución permanece constante durante el proceso; la carga del adsorbato adsorbido por masa de adsorbente se cuantifica mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = C_o - C_t * \frac{V}{W}$$

Donde

C_0: concentración inicial de la solución (mg/L),

C_t : concentración en un instante t una vez iniciado el proceso,

V: volumen de la solución (L)

W: es la dosificación del adsorbente (g);

q_t: como la masa adsorbida del por masa del adsorbente (mg g^{-1}) en un instante dado,

Si la duración del proceso es lo suficientemente prolongada para alcanzar el equilibrio, tendremos que q_t será constante y podemos denominarla q_e, carga en el equilibrio correspondiente a la concentración en el equilibrio C_e, formando la respectiva pareja de datos de equilibrio [116]. En la Tabla 54 se presenta un compendio de los principales modelos que representan las relaciones de equilibrio, representadas a través de las isotermas de adsorción.

Tabla 53. Modelos de isotermas de adsorción en soluciones monocomponente

Modelo	Ecuación	Definición de Parámetros
Langmuir [47] [99]	$\left(\frac{dq_e}{dt}\right)_a = K_{ads} C_e (1 - q_e) N$ $q_e = \frac{q_{max} K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e}$	$q_{máx}$ (mg g^{-1}): capacidad máxima de adsorción, K_{ads} *medida de afinidad del adsorbato por adsorbente* C_e*: concentración en el equilibrio*
Freundlich [116]	$q_e = \int_0^{K_{max}} \alpha K^{-n} \frac{K\{C_e\}}{1 + K\{C_e\}} dK = \int_0^{K_{max}} \frac{\alpha K^{-n}\{C_e\}}{1 + K\{C_e\}} dk$ $q_e = K_f {C_e}^{1/n}$	K_F (mg g^{-1}) capacidad adsorción n, intensidad de adsorción o afinidad del adsorbato por adsorbente,

Los equilibrios de adsorción en mezclas, se representan a través de los siguientes modelos:

Tabla 54. Modelos de isotermas de adsorción en soluciones multicomponente

Modelo	Ecuación	Definición de Parámetros
Langmuir extendido competitivo	$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_i C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n} K_j C_{eq,j}}$	$qmáx$, capacidad máxima de adsorción del adsorbato "i" Ki y Kj : Constante de Langmuir que indica la afinidad por los sitios activos del sistema monocomponente, (L/mg) $Ceq_{,i}$ y $Ceq_{j,}$:Concentración en el equilibrio de los adsorbatos "i" y "j" ,(mg/L) en el sistema multicomponente qe,i : Cantidad de adsorbato "i" que se ha trasladado a la superficie del adsorbente en el sistema multicomponente
Langmuir extendido modificado	$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_{a,i} \left(\frac{C_{eq,i}}{\eta_i}\right)}{1 + \sum_{j=1}^{n} K_{a,j} \left(\frac{C_{eq,j}}{\eta_j}\right)}$.	$qmáx,i$: Constante de Langmuir del modelo extendido, que denota la capacidad máxima de adsorción de cada adsorbato "i" Kai y Kaj : Constante de Langmuir que indica la afinidad por los sitios activos y con el calor de adsorción de los adsorbatos "i" y "j" en el sistema monocomponente,, $Ceq,i\ j$ y $Ceq,$:Concentración en el equilibrio de los adsorbatos "i" y "j" , qe,i : Cantidad de adsorbato "i" que se ha trasladado a la superficie del adsorbente en el sistema multicomponente ηi y η : Factores de interacción de los adsorbatos "i" y "j" que depende del otro adsorbato,
Freundlich multicomponente	$q_i = K_i C_i \left(\sum_{j=1}^{k} a_{ij} C_j\right)^{m_i - 1}$ $m_i = 1/n$	aij : Coeficiente de competición con $aij = 1/aji$ mi: Constante de Freundlich provenientes de los sistemas monocomponentes con $mi = 1/n$ Ki Constante de Freundlich (mg/g) qi y Cii, cantidad de adsorbato "i" que se ha trasladado a la superficie del adsorbente y concentración del soluto "i" en el equilibrio respectivamente,

Anexo 2. Modelos cinéticos en sistemas lotes

Existen muchos modelos que permiten caracterizar de manera general el proceso de adsorción en un sólido poroso. Así mismo, existen modelos que únicamente tratan de reproducir los datos experimentales de la concentración en fase líquida (C_t) o sólida (q_t) y entendida como una media espacial, frente al tiempo (t). Otros modelos más complejos y con base física deben ser capaces de representar las tres etapas de las que consta el proceso global de adsorción, diferenciándose entre sí principalmente en el modo de describir la etapa de difusión interna. Aunque hay muchos factores que influyen en la capacidad de adsorción (concentración inicial, temperatura, pH, diámetro de partícula, masa de adsorbente, naturaleza del soluto, etc) los modelos empíricos sólo consideran el efecto de los parámetros observables en la velocidad global [117].

Dentro de los modelos usados en sistemas tipo lotes, se encuentran:

Tabla 55. Modelos cinéticos en la adsorción

Orden	Ecuación
Orden cero	$\frac{d[Ce]}{dt} = -k[Ce]^0$ $[Ce] = [Co] - kt$
Primer orden	$\frac{d[Ce]}{dt} = -k[Ce]^1$ $ln[Ce] = ln[Co] - kt$
Segundo orden	$\frac{d[Ce]}{dt} = -k[Ce]^2$ $\frac{1}{[Ce]} = \frac{1}{[Co]} + kt$

Anexo 3. Parámetros termodinámicos

Parámetro	Ecuación
Energía libre de Gibbs	Tomando como referencia la siguiente reacción química: $$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$ La energía libre de esta reacción en el equilibrio puede escribirse así: $$\Delta G = \Delta G^0 + RTln\frac{\{C\}^c\{D\}^d}{\{A\}^a\{B\}^b}$$ Si en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $K = \frac{\{C\}^c\{D\}^d}{\{A\}^a\{B\}^b}$, la ecuación es: $$\Delta G^0 = -RTlnK_{eq}$$
Entropía	$$G = H - TS = U + PV - TS$$ Si T y P son constantes, la fórmula es: $$dG = \delta q - \delta w + PdV - TdS = \delta q - TdS$$ Si $\Delta G=0$, $$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$ $$\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$ Si se asume que el calor de reacción no varía con la temperatura, la resolución de esta ecuación diferencial podría escrbirse así: $$lnK_1 - lnK_2 = \frac{\Delta H^0}{R} * \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$