

Uso de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) para la remoción de cromo en solución acuosa



Revista EIA, ISSN 1794- 1237 /
e-ISSN 2463-0950
Año XVII/ Volumen 17/ Edición N.34
Julio-Diciembre de 2020
Reia34022 pág 1-13

Publicación científica semestral
Universidad EIA, Envigado, Colombia

LEIDY LORENA PÉREZ ANTOLINEZ

✉ ISABEL CRISTINA PAZ ASTUDILLO¹

ANGÉLICA PIEDAD SANDOVAL ALDANA¹

GIANN CARLOS PEÑALOZA ATUESTA¹

PARA CITAR ESTE ARTÍCULO / TO REFERENCE THIS ARTICLE /

Pérez Antolinez, L.L.; Paz Astudillo, I.C.; Sandoval Aldana, A.P.; Peñaloza Atuesta, G.C. (2020). Uso de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) para la remoción de cromo en solución acuosa. Revista EIA, 17(34), Julio-Diciembre, Reia34022. <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1393>

✉ Autor de correspondencia:

Paz Astudillo, I.C. (Isabel Cristina):
Facultad de Ingeniería Agronómica,
Universidad del Tolima, Barrio Santa
Helena Parte Alta, Código Postal No.
730006299, bagué - Tolima, Colombia.
Teléfono: +57 (8) 2 771212, ext. 9271.
Correo electrónico: icpaza@ut.edu.co

Recibido: 03-01-2020
Aceptado: 18-06-2020
Disponible online: 15-11-2020

1. Universidad del Tolima

Resumen

Cáscara de cacao fue empleada como bioadsorbente natural para remover cromo⁶⁺ en soluciones acuosas con concentraciones equivalentes a las generadas en procesos de curtiembre. Un análisis por FTIR del material antes y después del proceso de adsorción ratifica la presencia de grupos funcionales (lignina, celulosa, hemicelulosa), que favorecen la adsorción de los iones metálicos del cromo. El efecto de la temperatura y el diámetro de partícula sobre el porcentaje de metal adsorbido fue estudiado. La concentración del metal en la solución fue detectada por adsorción atómica. Obteniendo una adsorción máxima de 24.7% a temperatura de 28°C y 0.8mm diámetro de partícula. La Isoterma de Sips fue el modelo que mejor ajustó los datos de equilibrio. Los datos cinéticos fueron ajustados, encontrándose un mayor coeficiente de correlación para el modelo de pseudo segundo orden. La biomasa contaminada con cromo fue encapsulada mediante la técnica estabilización/solidificación para su disposición final.

Palabras clave: Biomasa residual, Isotermas, Cinética, Adsorción, Cromo, Absorción atómica.

Use of Cocoa Podhusk (*Theobroma Cacao*) in the Removal of Chrome from Aquous Solutions

Abstract

Cocoa shell was used as a natural bioadsorbent to remove chromium⁶⁺ in aqueous solutions with concentrations equivalent to those generated in the tanning process. An FTIR analysis of the material before and after the adsorption process confirms the presence of functional groups (lignin, cellulose, hemicellulose), which favor the adsorption of chromium metal ions,

which favor the adsorption of chromium metal ions. The effect of temperature and particle diameter on the percentage of adsorbed metal was studied. The concentration of the metal in the solution was done by atomic adsorption. A maximum adsorption capacity of 24.7% at a temperature of 28°C and 0.8mm particle diameter. The Sips Isotherm yielded a better adjustment of the balance data. The kinetic data were adjusted, finding a higher correlation coefficient for the pseudo second order model. Chromium contaminated biomass was encapsulated by the stabilization / solidification technique for final disposal, leaching tests performed do not show detectable concentrations of the metal in the solution.

Keywords: Waste biomass, Isotherms, Kinetics, Adsorption, chromium, Atomic absorption.

1. Introducción

El cacao ha sido priorizado en Colombia como uno de los productos agropecuarios con mayor potencial, gracias al reconocimiento mundial de la calidad de los genotipos que se cultivan en el país. Para el año 2018 se produjeron 28.952 toneladas de cacao; el primer trimestre del año 2019 registró un incremento del 11%, con 32.159 toneladas (Fedecacao, 2019). De este cultivo se aprovecha solamente el 10% que pertenece a la semilla; el 90% restante lo constituyen la cáscara, mucilago y mazorca, los cuales en su composición contienen taninos, alcaloides, polifenoles, azúcares y polisacáridos. De manera que por cada tonelada de grano seco de cacao se generan 10 toneladas de residuos (Balladares, 2016).

El departamento del Tolima (Colombia) es uno de los mayores productores de cacao del país con 12.000 hectáreas de cultivo y 3.893 toneladas en el año 2017, (Fedecacao; 2017), lo que contribuye a mejorar la economía campesina en 11 municipios del territorio.

Los desechos agrícolas, particularmente los que presentan contenido celulósico, muestran capacidad de adsorción de metales y otros contaminantes. La cáscara de cacao ha sido identificada como un sorbente natural muy eficiente para la remoción de iones de plomo y de otros metales pesados, mostrando ser eficiente frente a otro tipo de materiales residuales (Wu *et al.* 2013). Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos (Mansouri, 2006) y su estructura puede variar según el material vegetal de origen. Debido a la presencia de estos sitios activos, la molécula de lignina tiene mayor afinidad con iones metálicos, por lo que puede ser utilizada en la adsorción de metales pesados como Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II), y Ni (II) en el tratamiento de aguas residuales (Guo *et al.*, 2007). Así mismo, la celulosa ha sido la principal estructura asociada al proceso de adsorción, esta tiene una estructura lineal y fibrosa en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas de glucosa, haciéndola resistente e insoluble en agua, originando fibras compactas que le confieren alta capacidad de sorción, principalmente de cationes divalentes (Malamis, S. 2013).

En el presente estudio se evaluó el uso potencial de la cáscara de cacao para la adsorción de cromo en solución acuosa, con el fin de plantear una alternativa para el aprovechamiento de este residuo agroindustrial, y contribuir a solucionar un problema ambiental relacionado con el vertimiento de aguas contaminadas con cromo. Este metal es considerado peligroso para los ecosistemas y el hombre, producen toxicidad para las plantas, ocasionando disminución en la incorporación de calcio, de potasio, de fósforo, de hierro y de manganeso, además, de afecciones en el metabolismo de los carbohidratos y disminución de la clorofila (Acosta & Montilla, 2011). Por otro lado, los problemas de salud que son causados por el cromo (VI) son: erupciones cutáneas,

malestares estomacales y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, cáncer de pulmón y muerte (Emsley, 2001).

El cromo (0), también denominado cromo metálico, se usa en la fabricación de acero y el cromo (III) y (VI) se utilizan en el cromado, en colorantes y pigmentos, en curtido del cuero y en la preservación de la madera y, en cantidades pequeñas, en barrenas para la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, en la industria textil y en el tóner para copadoras. El cromo hexavalente (CrVI) y el cromo (Cr0) son formas producidas normalmente por procesos industriales, mientras que las formas trivalentes predominan en organismos vivos. El cromo trivalente (CrIII) es un elemento residual necesario para mantener un buen estado de salud, ya que ayuda al cuerpo a utilizar el azúcar, la grasa y las proteínas (ATDRS, 2006).

2. Metodología

Preparación del material. El cacao fue recolectado en el municipio de Ataco, departamento del Tolima (Colombia). La cáscara fue seleccionada y lavada para retirar suciedad, luego se cortó en trozos pequeños (5mm aproximadamente); y se lavó con agua destilada a 60°C por 30 min con agitación constante, y se secó durante 24 horas a una temperatura de 70°C, hasta obtener peso constante. La biomasa fue molida usando un molino de martillos y posteriormente, tamizada para su separación por tamaño de partícula. El material final fue almacenado en bolsas con doble cierre hermético a una temperatura promedio de 4°C. Una muestra de 200 g fue utilizada para cuantificar los componentes lignocelulósicos. Además, cinco gramos del material fue analizado utilizando espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) antes y después del proceso de adsorción en un equipo NICOLET 380 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, Verona Road, Madison, USA).

Preparación de la solución. Se preparó una solución utilizando dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) a una concentración de 10 ppm en agua destilada, se ajustó el pH a 6 utilizando hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1N.

Experimentos de adsorción. Se evaluó el efecto de la temperatura y del diámetro de partícula sobre el porcentaje de cromo adsorbido en el material. La cantidad de cromo remanente en la solución fue detectada mediante absorción atómica. Para el estudio se implementó un diseño experimental factorial 2² con dos réplicas en cada punto y cuatro puntos centrales, para un total de 12 experimentos.

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo a condiciones constantes de relación biomasa/solución (5g/L), pH (6), tiempo de contacto (4 h), concentración inicial de cromo (10 ppm) y velocidad de agitación (150 rpm). Los niveles mínimo y máximo del tamaño de partícula y temperatura evaluados fueron 0,4 y 0,8 mm; y 20 y 28°C respectivamente. El punto central correspondió a 0,6 mm y 24°C.

En un erlenmeyer, 400 ml de solución fueron puestos en contacto con 2 g del material dentro de un shaker a las condiciones previamente mencionadas. Transcurrido el tiempo de contacto, las muestras fueron filtradas. La fase líquida fue envasada y rotulada para su posterior análisis. La fase sólida fue secada a temperatura ambiente y almacenada con refrigeración para su posterior disposición.

Isoterma de adsorción. Una isoterma de adsorción fue construida variando la concentración inicial del metal en la solución (2.5; 5; 7.5; 10; 12.5 y 15 ppm), en 400 ml de agua destilada. Las demás variables se mantuvieron constantes: pH (6), relación biomasa/solución (5gr/L), temperatura (28°C) y diámetro de partícula (0.8 mm) y velocidad de agitación (150 rpm) durante 6 horas. Pasado el tiempo de contacto, la

solución fue filtrada y envasada en frascos plásticos color ámbar, para posterior análisis. La fase sólida fue secada al aire libre durante aproximadamente 8 días, tiempo en el cual fue almacenada en bolsas de sello hermético para análisis por espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

Una vez obtenidos los resultados experimentales de la concentración final de cromo en la solución por adsorción atómica, se procedió a la construcción de la isoterma, representando la concentración del metal en el sólido (q_e) en mg/g, calculada según la **Ecuación 1**, en función de la concentración del metal en la fase líquida en equilibrio (C_e) en mg/L.

$$q_e = \frac{(C_o - C_f) * V}{m_{ads}} \quad (1)$$

C_o : Concentración inicial del metal en la solución, mg/L.

C_f : Concentración del metal en la solución después de proceso de adsorción, mg/L.

V : Volumen de solución, L.

m_{ads} : Masa de adsorbente empleada, g.

Los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips y Fritz-Schlunder (Jafari & Cheraghi, 2014) fueron ajustados a los datos experimentales con el fin de determinar cuál describía mejor el comportamiento entre el adsorbente y el adsorbato, utilizando como parámetro de ajuste, σ^2 , definido según la **Ecuación 2**.

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_{i,e} - y_{i,m})^2}{(N-p)} \quad (2)$$

$y_{i,e}$: Dato experimental,

$y_{i,m}$: Dato predicho por el modelo,

N : Número de datos experimentales,

p : Número de parámetros del modelo.

Cinética. Un estudio de la evolución de la concentración del metal en la solución a través del tiempo fue desarrollado durante 6 horas. Se partió de una concentración inicial de cromo de 10 ppm, y se trabajó con una relación material/solución de 5gr/L, temperatura de 28°C, diámetro de partícula de 0,8 mm, pH 6 y velocidad de agitación 150 rpm. Se evaluó el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular (Pinzón & Vera, 2009).

Disposición final. La disposición final de las biomásas contaminadas Se realizó mediante la técnica estabilización/solidificación, se fabricaron bloques de concreto (18,1% de cemento pórtland, 30,6% de arena, 43,2 % de grava y 8,1% de agua) realizando un vaciado manual por capas, en tubos de PVC (3 pulgadas). La biomasa contaminada con Cr fue depositada en el centro de los tubos, de forma que la mezcla cubriera la biomasa, quedando ésta en el centro del bloque. Después de un proceso de secado, se procedió al fraguado por 28 días.

Posteriormente, el bloque fue triturado y se realizó una prueba de lixiviados; para ello, se preparó una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico (60/40 en peso) en 1 L de agua destilada, pH 4. Se tomaron aleatoriamente 12 g de trozos del bloque y 250 ml del

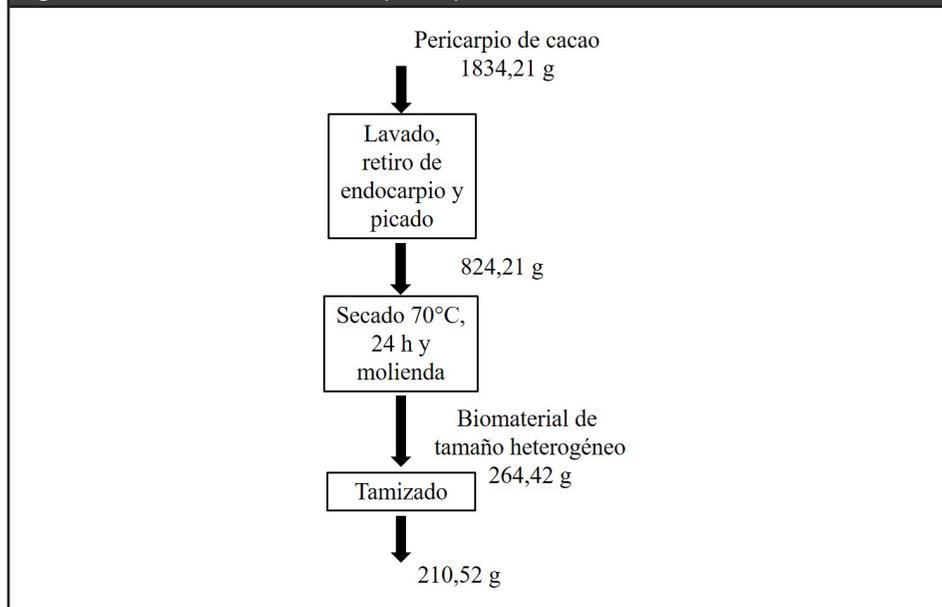
fluido extractor, se pusieron en contacto por 24 horas en agitación constante (Malviya & Chaudhary, 2006) las muestras fueron filtradas y analizadas por adsorción atómica.

3. Resultados y Discusión

Rendimiento de proceso de obtención del biomaterial a partir del pericarpio de cacao.

La **Figura 1** muestra el proceso de tratamiento al que se somete la biomasa hasta obtener el adsorbente; en ella se indica la masa del material a lo largo de cada una de las principales etapas implementadas. De acuerdo con el esquema, desde que la biomasa ingresa al proceso hasta la obtención del material molido, se obtiene un rendimiento del biomaterial con tamaño heterogéneo, según la **Ecuación 3**, del 14,42%. La primera pérdida de peso, que corresponde a más del 50 % se debe principalmente a la eliminación de endocarpio; el cual fue retirado manualmente y la eliminación de impurezas y de sustancias como taninos, antocianinas y colorantes que se retiran durante el lavado. En las operaciones de secado y molienda se pierde un 30 % adicional de peso, como consecuencia de la eliminación de agua, y de la eficiencia del molino para reducir el tamaño de partícula hasta el deseado, sumado a las pérdidas durante la manipulación del equipo, en el cual se genera un espacamiento del material más fino hacia los alrededores.

Figura 1. Proceso de tratamiento de pericarpio de cacao hasta obtener material adsorbente.



$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{peso de biomaterial previo a molienda}}{\text{peso de biomasa que entra al proceso}} * 100 \quad (3)$$

Caracterización del biomaterial a partir de pericarpio de cacao

La biomasa de pericarpio de cacao fue caracterizada con el fin de determinar el contenido de compuestos lignocelulósicos. Los resultados que se muestran en la **Tabla 1** confirmaron la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina, lo que puede explicar la eficiencia del proceso de adsorción, puesto que todos los grupos hidroxilos y fenólicos que conforman estos biopolímeros favorecen la adsorción de metales (Chen *et al.* 2012).

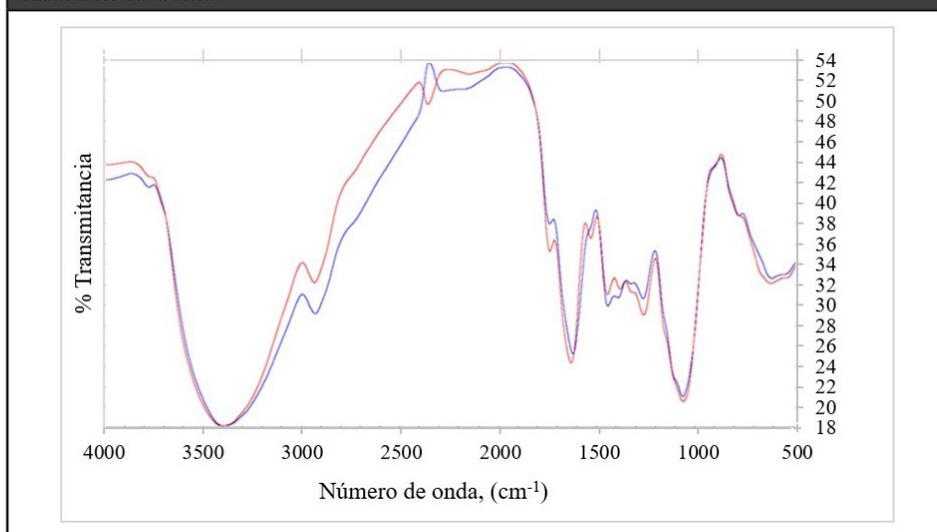
TABLA 1. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COMPUESTOS LIGNOCELULÓSICOS EN BIOMATERIAL A PARTIR DE PERICARPIO DE CACAO.

PARÁMETROS	CONTENIDO %	MÉTODO ANALÍTICO	CONTENIDO REPORTADO
Celulosa	22,75	Gravimétrico	17,36 (Baena, 2010)
Hemicelulosa	20,80	Gravimétrico	4,38 (Baena, 2010)
Lignina	3,89	Gravimétrico	13,70 (Molina, 2018)

Según los resultados, la cantidad de lignina y de hemicelulosa difieren en comparación a otros datos reportados en la literatura. Lo anterior, conduce a pensar que esta diferencia obedece a varias razones; primero, el contenido de estos biopolímeros depende del tiempo de maduración y de las características propias de la biomasa en estudio, tal como la variedad (Baena, 2010; Suarez, 2017). Segundo, la composición y estructura del biomaterial pueden haber sufrido modificaciones y degradación como consecuencia del tratamiento físico y térmico al que se sometió.

La **Figura 2** muestra el espectro infrarrojo del material a partir de cáscara de cacao. El color azul representa el biomaterial antes del proceso de adsorción y la banda roja la biomasa luego del proceso de adsorción de cromo. En la línea azul se puede observar una banda amplia en 3400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones O-H debido al estiramiento de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos en la pectina, celulosa y lignina, lo cual indica la presencia de hidroxilos libres en la superficie adsorbente tal como lo reporta (Abdelwahab, 2015). Además de un pico en 1500 cm^{-1} asociado con el contenido de hemicelulosa de la biomasa (Kyzas *et al*, 2016).

Así mismo, se presentan las bandas: a 3373 cm^{-1} del grupo funcional OH; a 2927.10 cm^{-1} la banda correspondiente al enlace C-H alifático, a 1615.62 cm^{-1} la banda perteneciente al grupo carbonilo C=O de -COOH, a 1258.04 cm^{-1} la banda perteneciente al grupo C-O-C éteres (aromáticos, olefínicos o alifáticos), a 1055.78 cm^{-1} la banda perteneciente al grupo C=S (Tioésteres, tioureas, tioamidas), A número de longitud de onda de $1520 - 1234\text{ cm}^{-1}$ se encuentra presente la banda de tensión de los anillos aromáticos C-C, amida II y amida III que son característicos de la lignina (Kyzas *et al*, 2016).

Figura 2. Análisis FTIR del biomaterial a partir de cacao antes y después del proceso de adsorción de cromo.

Después de la adsorción de cromo, se puede observar que todas las bandas se mantienen, pero con una ligera reducción de su intensidad. Teniendo en cuenta la reducción de la mayoría de las señales del espectro al llevarse a cabo el proceso de adsorción, se puede inferir que ésta ocurre sobre los distintos grupos funcionales presentes en el biomaterial.

Evaluación del efecto de la temperatura y el diámetro de partícula sobre el porcentaje de cromo adsorbido por el biomaterial.

En la **Tabla 2** se presentan los resultados obtenidos en el estudio realizado para determinar el efecto de la temperatura (T) y el diámetro de partícula (Dp) sobre el porcentaje de cromo adsorbido por el material. Los datos indicaron una capacidad de adsorción con valores entre 9 y 39 % en el rango de las variables estudiadas; sin observarse una tendencia marcada con la temperatura y el diámetro de las partículas. Un análisis de varianza (Ver **Tabla 3**) realizado con el objeto de determinar un modelo estadístico que reprodujera el comportamiento del porcentaje de adsorción en función de T y Dp indicó que ninguna de estas variables tiene un efecto significativo sobre la adsorción del cromo; y por lo tanto, dentro del rango de las variables estudiadas, se puede alcanzar un porcentaje de adsorción promedio de $24,7 \pm 6$ %. De esta manera, se logra una reducción de la concentración de cromo en la solución hasta de 6 ppm, que en comparación a la permitida por la OMS (0.1mg/L) es un valor significativo. Lo anterior comprobó el potencial uso del biomaterial como adsorbente natural en la remoción de cromo.

TABLA 2. PORCENTAJE DE CROMO ADSORBIDO CON BIOMATERIAL DE PERICARPIO DE CACAO A CONDICIONES DE: PH 6, TIEMPO DE CONTACTO 4 HORAS, VELOCIDAD DE AGITACIÓN 150 RPM, RELACIÓN BIOMASA/SOLUCIÓN 5 gr/L, CONCENTRACIÓN INICIAL DE CROMO 10PPM

TEMPERATURA °C	DIÁMETRO DE PARTÍCULA (mm)	CONCENTRACION FINAL DE CROMO EN SOLUCIÓN (ppm)	CROMO ADSORBIDO (%)
20	0,4	8,09	19,1
20	0,4	9,01	9,9
20	0,8	7,51	24,9
20	0,8	8,1	19
24	0,6	6,06	39,4
24	0,6	7,61	23,9
24	0,6	7,42	25,8
24	0,6	6,49	35,1
28	0,4	8,76	12,4
28	0,4	6,69	33,1
28	0,8	7,98	20,2
28	0,8	6,7	33

Sin embargo, teniendo en cuenta la literatura (Venkata *et al.* 2011; Yargic *et al.* 2015; Geankoplis, 1998) y experiencias de trabajo con otras biomásas donde se lograron altos porcentajes de metal adsorbido, se sabe que la adsorción es un fenómeno donde intervienen la transferencia de masa y calor, razón por la cual es de esperarse que exista un efecto tanto del diámetro de partícula como de la temperatura. Durante la observación del proceso experimental, se percibió la formación de una sustancia

gelatinosa, muy posiblemente debida a la liberación de pectina, la cual generó dificultades para la agitación de la solución. Los perfiles de flujo formados no favorecieron el contacto entre las partículas de material y la solución. Lo anterior, permitió explicar los bajos porcentajes de adsorción alcanzados, y ratificar la importancia de la velocidad y del régimen de flujo, especialmente para el diseño del proceso a mayor escala.

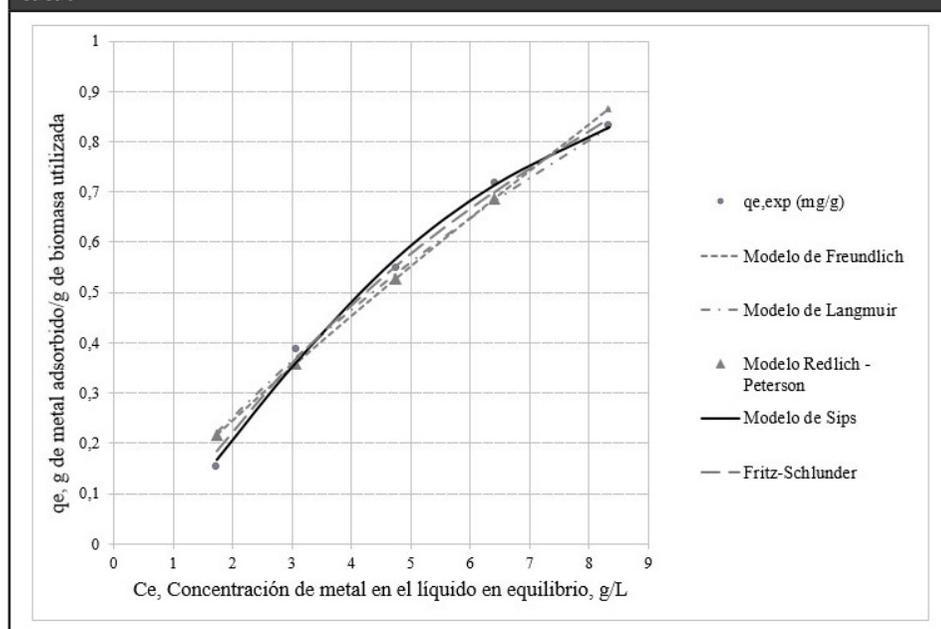
TABLA 3. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA ADSORCIÓN DE CROMO A PARTIR DE BIOMATERIAL DE PERICARPIO DE CACAO

ANOVA					
Fuente de variación	SS	df	MS	Fo	F _{α=0,05}
Temperatura (A)	83,21	1	83,205	1,1	5,59
Diámetro de partícula (B)	63,85	1	63,845	0,86	5,59
Interacción (AB)	6,48	1	6,480	0,09	5,59
Curvatura	245,76	1	245,760	3,30	5,59
Error	520,70	7	74,386		
Total	919,9900	11			

Isotermas de adsorción

En la **Figura 3** se representa la isoterma de adsorción que describe el comportamiento entre la concentración de las moléculas en la disolución y la cantidad de iones adsorbidos en la fase sólida cuando las dos fases están en equilibrio (Kamel, 2013). Así mismo, se puede observar la representación gráfica del ajuste de los modelos de Langmuir, Fritz - Schlunder, Freundlich, Redlich-Peterson y Sips implementados con el fin de caracterizar las interacciones de cada molécula con el adsorbente.

Figura 3. Isotermas evaluados en la adsorción de cromo con biomaterial de pericarpio de cacao



El modelo que mejor ajustó los datos experimentales de adsorción de cromo sobre biomasa residual de pericarpio de cacao, fue la isoterma de Sips. Este es un modelo empírico igual que el de Freundlich; y en su forma matemática es similar al modelo

de Langmuir; no obstante; el de Sips presenta un límite finito cuando la concentración del soluto en la fase acuosa es suficientemente alta (Sips, 1950).

El modelo Sips ha sido utilizado para describir los datos de adsorción desde solución acuosa con resultados satisfactorios; en forma general, este modelo se asemeja al de Langmuir pero a diferencia de este, el modelo de Sips presenta el parámetro m_s . Cuando el valor de m_s es igual a 1, el modelo de Sips toma la forma del modelo de Langmuir. Teniendo en cuenta que el modelo de Langmuir asume que todos los sitios de adsorción sobre la superficie de la cáscara de cacao de cacao son energéticamente equivalentes, se puede deducir que el parámetro m_s en el modelo de Sips está asociado a la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato que puede provenir del adsorbente, del adsorbato o de una combinación de estas (Sips, 1950). Por lo tanto, cuando este parámetro se aproxima a 1 se puede sugerir que el sistema es energéticamente homogéneo, mientras que a medida que n se aleja de 1, el sistema adsorbente-adsorbato es energéticamente heterogéneo.

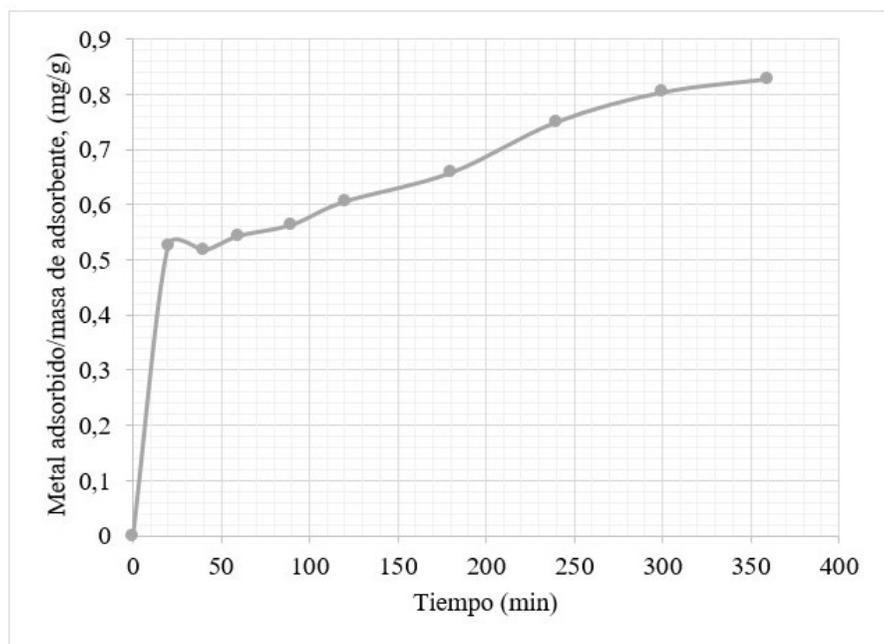
TABLA 4. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN PARA LOS MODELOS EVALUADOS A PARTIR DE BIOMATERIAL DE PERICARPIO DE CACAO

Modelo		Parámetro		Varianza del modelo, σ^2
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F	0,134	0,0018
		n	1,139	
Sips	$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{m_s}}{1 + K_s C_e^{m_s}}$	q_{ms}	1,152	0,0004
		K_s	0,066	
		m_s	1,725	
Langmuir	$q_e = \frac{(Q_{max} K_L C_e)}{1 + K_L C_e}$	Q_{max}	2,924	0,0016
		K_L	0,047	
Redlich – Peterson	$q_e = \frac{(A C_e)}{1 + B C_e^g}$	A	6,081	0,0024
		B	44,267	
		g	0,124	
Fritz-Schlunder	$q_e = \frac{(A C_e^\alpha)}{1 + B C_e^\beta}$	A	0,112	0,0009
		B	0,399	
		α	2,138	
		β	1,579	

Cinética de Adsorción

Los resultados del estudio cinético de adsorción de cromo se presentan en la **Figura 4**. Se aprecia, a la temperatura de 28°C, una velocidad de remoción alta durante los primeros 120 minutos, debido probablemente a la cantidad de sitios activos disponibles en principio para la adsorción de los iones metálicos. La velocidad de adsorción comienza a disminuir después de 240 min (4h), debido al agotamiento de los sitios activos, siendo luego la velocidad de adsorción controlada por la velocidad a la que el adsorbente se transporta desde el exterior a los sitios activos al interior de la partícula. El proceso comienza a estabilizarse después de 6h de contacto, lográndose una relación de adsorción en el equilibrio cercana a 0.83 mg de metal por cada gramo de adsorbente.

Figura 4. Evolución de la cantidad de cromo adsorbido por cantidad de material adsorbente. Temperatura 28°C, diámetro de partícula 0.8 mm, pH 6, tiempo de contacto 6 horas, velocidad de agitación 150 rpm, relación biomasa/solución 5 g/L



La ecuación de pseudo segundo orden en su forma linealizada (**Ecuación 4**) fue el modelo que mejor ajustó los datos experimentales (Ver **Figura 5**), con un coeficiente de correlación R^2 de 0.983. De acuerdo con el modelo, la capacidad máxima de adsorción del metal, q_e , es 0,884 mg/g, y el valor de la constante cinética ($K_2=0,03$ g/mg min) indica una baja velocidad de remoción del ión metálico de la solución (Navarro 2014), lo cual es coherente con el tiempo que tarda el proceso en alcanzar el equilibrio. De acuerdo con el modelo, el fenómeno se da por adsorción química, debido a la formación de enlaces entre adsorbato y adsorbente en una monocapa de la superficie (Chuquilín Goicochea & Rosales Laguna 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Donde

t : tiempo, (min)

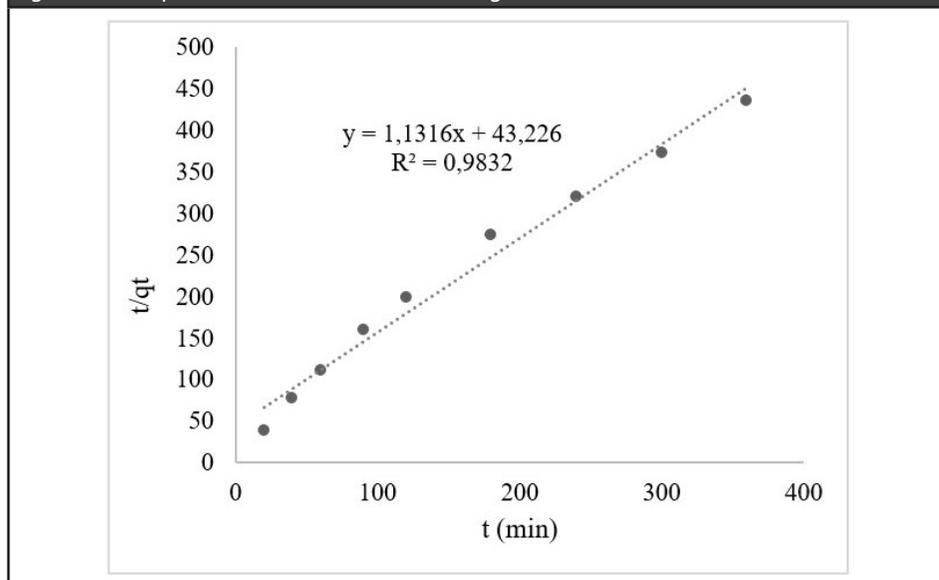
q_t : masa de metal adsorbida por masa de adsorbente, (mg/g)

q_e : masa de metal adsorbida por masa de adsorbente en el equilibrio, (mg/g)

k_2 : constante cinética de segundo orden ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) (Surchi, 2011).

Comportamientos similares se han observado en biosorción de cobre en aguas residuales mediante la preparación de carbón activado, los resultados sugieren que la absorción de Cu (II) siguió el modelo cinético de segundo orden (Esmaeili *et al.* 2010). Así mismo, el modelo de pseudo – segundo orden describe mejor el proceso de adsorción en metales pesados (Manzoor *et al.* 2013).

Figura 5. Ajuste de datos experimentales a modelo cinético de pseudo segundo orden para el proceso de adsorción de cromo sobre bioadsorbente a partir de pericarpio de cacao. Temperatura 28°C, diámetro de partícula 0.8 mm, pH 6, tiempo de contacto 6 horas, velocidad de agitación 150 rpm, relación biomasa/solución 5 g/L.



Disposición final de los residuos

Los resultados de la prueba realizada al lixiviado de los fragmentos de los bloques indicaron que la cantidad de cromo en el líquido era imperceptible (< 2ppb). Lo anterior permite establecer que la técnica de solidificación/estabilización con cemento Portland es una opción viable para la retención de la biomasa contaminada con cromo a corto plazo; puesto que al presentarse una fisiorción sobre el material, la posibilidad de la desorción es alta. Se considera importante evaluar la vida útil de los bloques para establecer si condiciones ambientales o mecánicas puede generar deterioro del concreto y por tanto la liberación del metal.

4. Conclusiones

Se demostró la capacidad de adsorción de cromo sobre el biomaterial a partir de pericarpio de cacao; destacándose que se trabajó con concentraciones iniciales del metal similares a las reportadas por contaminación debido a vertimientos de curtiembres en fuentes hídricas. Se logró una máxima remoción de cromo del 24% con una temperatura de 28° y un diámetro de partícula de 0.8 mm a una relación masa de material a volumen de solución de 5 g/L, pH 6, tiempo de contacto 4 h.

Los resultados de las pruebas de adsorción demostraron que no hubo un efecto significativo de la temperatura ni del tamaño de partícula dentro del rango de las variables estudiado. Esto condujo a pensar que temperaturas entre 20 y 28 °C, y diámetros de partícula entre 0,4 y 0,8 mm no constituyen una región de valores óptimos para el desarrollo del proceso. No obstante, la presencia de sustancias que le dan a la solución una textura tipo gel puede limitar la transferencia de masa y por tanto haber ocultado el efecto real de las variables. En consecuencia, se espera que el porcentaje de adsorción pueda ser mayor en sistemas con una agitación que facilite más el contacto entre las partículas y la solución.

El modelo para la isoterma de adsorción que mejor ajustó los datos experimentales fue el de Sips, el cual, contempla la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato, presenta un valor bajo para el parámetro energético k_s de 0,066.

El modelo cinético que mejor ajustó los datos experimentales fue el de pseudo segundo orden mostrando así, que el proceso se genera por un intercambio iónico entre los cationes de Cr^{6+} y los grupos funcionales superficiales de la biomasa.

Por otro lado, la técnica de encapsulamiento de la biomasa contaminada demostró ser un procedimiento seguro para su disposición a corto plazo mientras se lleva a cabo la recuperación del metal.

Agradecimientos

A la Universidad del Tolima, Gobernación del Tolima y al Sistema General de Regalías (SGR) por el apoyo económico en el marco del proyecto DESARROLLO DE MODELOS TECNOLÓGICOS PARA LOS SISTEMAS DE PRODUCCIÓN Y PROCESAMIENTO DE CACAO. Cod. 130617.

Al Laboratorio de Poscosecha de la Universidad del Tolima por su colaboración y disposición en el préstamo de equipos y espacios para la ejecución del trabajo.

A Dios pues “No somos más que servidores sin mérito alguno; no hemos hecho sino cumplir nuestro deber”.

Referencias

- Abdelwahab O, Fouad YO, Amin NK, Mandor H. (2015). Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves. *Environ. Prog. Sustainable Energy*;34:351–8.
- Acosta De Armas, M., & Montilla Peña, J. (2011). Evaluación de la contaminación de Cadmio y Plomo en agua, suelo y sedimento y análisis de impactos ambientales en la subcuenca del río Balsillas afluente del río Bogotá. Evaluación de la contaminación de Cadmio y Plomo en agua, suelo y sedimento y análisis de impactos ambientales en la subcuenca del río Balsillas afluente del río Bogotá. Evaluación de la contaminación de Cadmio y Plomo en agua, suelo y sedimento y análisis. Bogotá D.C., Colombia.
- Agency for Toxic Substances and disease Registry (ATSDR) (2006). Chromium Toxicity. Case Studies in Environmental Medicine. Course: SS3048 U.S.
- Baena, L. M., & García, N. A. (2010). *Obtención y caracterización de fibra dietaria a partir cascarilla de las semillas tostadas de Theobroma cacao l. de la industria chocolatera colombiana*. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira.
- Balladares, C. (2016). Caracterización físico-química de los desechos agrícolas del cacao y café del litoral ecuatoriano y su potencial empleo como biocombustible. Las palmas de Gran Canaria, España. Recuperado el 9 de junio de 2018 de: https://acceda.ulpgc.es/bitstream/10553/22931/4/0736428_00000_0000.pdf
- Chen, G., Fan, J., Liu, R., Zeng, G., Chen, A. & Zou, Z. (2012). Removal of Cd (II), Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions by *Phanerochaete chrysosporium*. *Environ. Technol*, 33(23), 2653-2659.
- Chuquilín Goicochea, R. & Rosales Laguna, D. (2016). Estudio de la biosorción de CD (ii) y PB (ii) usando como adsorbente *Nostoc sphaericum* Vaucher. *Revista de la Sociedad Química del Peru*, 82, 49–60.
- Esmaili, A., Ghasemi, S. & Sohrabipour, J. (2010). Biosorption of copper from wastewater by activated carbon preparation from alga *Sargassum* sp. *Natural Product Research*, 24 (4), 341-348.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks Ana-z guide to elements*. Oxford: Oxford University press.

- Federación Nacional de Cacaoteros –Fedecacao. (2018). *El beneficio y características físico químicas del cacao (Theobroma cacao L.)*. Recuperado de: <http://www.fedecacao.com.co/site/index.php/1pub-publicaciones>
- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. (3ª ed.) México DF: Editorial CECSA.
- Guo, X.; Shan, X.-Q.; y Zhang, S. (2007). Adsorption of metal ions on lignin. *J. Haz. Mat.* 151:134 - 142.
- Jafari, S. A., & Cheraghi, S. (2014). Mercury removal from aqueous solution by dried biomass of indigenous *Vibrio parahaemolyticus* PG02: Kinetic, equilibrium, and 102 thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 92, 12-19.
- Kamel, A. H. (2013). Preparation and characterization of innovative selective imprinted polymer for the removal of hazardous mercury compounds from aqueous solution. *Life Sci. J.*, 10(4), 1657-1664.
- Kyzas G, Deliyanni E, Matis K. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016;490:74-83.
- Malamis, S. & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252– 253, 428– 461.
- Malviya, R. y R. Chaudhary; Leaching Behavior and Immobilization of Heavy Metals in Solidified/Stabilized Products. *Journal of Hazardous Materials*: B137, 207-217 (2006).
- Mansouri, N. E. (2006). Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. (Tesis doctoral). Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Cataluña
- Manzoor, Q., Nadeem R., Iqbal M., Saeed R., & Ansari T. M. (2013). Organic acids pretreatment effect on Rosa bourbonia phyto-biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous media. *Bioresource Technology*, 132, 446–452. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.156>.
- Pinzón- Bedoya, M.L. & Vera Villammizar. L.E. (2009). “Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja.” *Dyna* 76.160, 95- 106.
- Sips, R. (1950). On the Structure of a Catalyst Surface. II. *J. Chem. Phys.*, 18 (8), 1024-1026. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1747848>.
- Suarez Sierra, F. J. (2017). Colombia obtuvo producción récord de cacao en 2016. *El Colombiano*. Recuperado de: <http://www.elcolombiano.com/negocios/agro/colombia-produce-mas-cacao-quenunca-LX5-891962>
- Venkata Subbaiah, M. (2011). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto *Trametes versicolor* biomass. *Desalination*, 276 (1-3), 310-316. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.067>.
- Wu, Y.; Luo, H.; Wang, H.; Wang, C.; Zhang, J.; Zhang, Z. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyl trimethyl ammonium bromide. *J. Colloid Interface Sci.* 394:183-191.
- Yargic, A.S., Yarbay Şahin, R.Z., Özbay, N. & Önal, E. (2015). Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*, 88, 152-159.