

Modelación de la Adsorción de Cromo (III) de Soluciones Acuosas Usando Biomasa Residual de Yuca en Columnas de Lecho Fijo

A.R. Maldonado-Farfán, Dr¹, U.R. Fernández-Bernaola, MSc¹, H.A. Salas-Cernades, Dr²,
M.O. Guillén-Zevallos, MSc³ and E. Medrano-Meza, Dr³

¹Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Instituto de Investigación Universidad y Región, Perú,
amanda.maldonado@unsaac.edu.pe, uriel.fernandez@unsaac.edu.pe

²Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Perú,

³Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú, mguillen@unsa.edu.pe, emedrano@unsa.edu.pe

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.581>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Modelación de la Adsorción de Cromo (III) de Soluciones Acuáticas Usando Biomasa Residual de Yuca en Columnas de Lecho Fijo

A.R. Maldonado-Farfán, Dr¹, U.R. Fernández-Bernaola, MSc¹, H.A. Salas-Cernades, Dr²,
M.O. Guillén-Zevallos, MSc³ and E. Medrano-Meza, Dr³

¹Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Instituto de Investigación Universidad y Región, Perú,
amanda.maldonado@unsaac.edu.pe, uriel.fernandez@unsaac.edu.pe

²Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Perú,

³Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú, mguillen@unsa.edu.pe, emedrano@unsa.edu.pe

Resumen– Considerando la abundancia y bajo costo de la biomasa residual de yuca, el objetivo de este trabajo fue evaluar su potencial uso como bioadsorbente de Cr (III) de soluciones acuáticas, en columnas de lecho fijo de flujo descendente. Se estudió la influencia simultánea del flujo (F), concentración de la solución contaminada (C₀) y altura del lecho adsorbente (H), sobre el tiempo de ruptura (T_r), tiempo de saturación (T_s), zona de transferencia de masa (Z_{tm}) y capacidad de adsorción (Y) y los datos experimentales se ajustaron a modelos de predicción. Se determinaron asimismo las condiciones óptimas de funcionamiento de la columna. Se demostró que a mayor altura del lecho y menores flujo y concentración de las soluciones acuáticas de Cr (III), se logró mayor Y. Resultaron significativas las variables F, C₀ y H, en la predicción del T_r y T_s. Por su parte, Z_{tm} y Y, dependen significativamente del F y C₀. La optimización dio como resultado Y_{máx} = 28.66 mg/g, a condiciones de F = 3.61 ml/m y C₀ = 46.39 mg/L. Los datos experimentales mostraron bondad de ajuste a los modelos de Thomas y de Yoon- Nelson. Se demostró que la biomasa residual de yuca, es útil para la recuperación de Cr (III), con lo que se plantea la posibilidad de su aprovechamiento en el tratamiento de aguas residuales, enmarcado en la economía circular.

Palabras Clave–biomasa residual de yuca, bioadsorción, cromo (III), lecho fijo

Abstract–Considering the abundance and low cost of residual cassava biomass, the objective of this work was to evaluate its potential use as a Cr (III) bioadsorbent in aqueous solutions, in downflow fixed bed columns. The simultaneous influence of the flow (F), concentration of the contaminated solution (C₀) and height of the adsorbent bed (H), on the rupture time (T_r), saturation time (T_s), mass transfer zone (Z_{tm}) and adsorption capacity (Y) and the experimental data were fitted to prediction models. The optimal operating conditions of the column were also determined. It was shown that the higher the height of the bed and the lower the flow and concentration of the aqueous solutions of Cr (III), the higher Y was achieved. The variables F, C₀ and H were significant in the prediction of T_r and T_s. On the other hand, Z_{tm} and Y depend significantly on the F and C₀. The optimization resulted in Y_{max} = 28.66 mg/ g, under conditions of F = 3.61 ml / m and C₀ = 46.39 mg/L. The experimental data showed goodness of fit to the Thomas and Yoon-Nelson models. It was shown that the residual biomass of cassava is useful for the recovery of Cr (III), in continuous fixed-bed processes, which raises the possibility of its use in wastewater treatment, framed in the circular economy.

Keywords– residual cassava biomass, bioadsorption, chromium (III), fixed bed columns

I. INTRODUCCIÓN

Existe preocupación mundial sobre los efectos e impactos generados por los efluentes industriales, con cargas contaminantes diversas, especialmente de metales pesados [1][2]. La presencia de cromo en las aguas es debida principalmente a las descargas de las industrias de curtiduría. En el proceso de curtido de pieles a nivel industrial se utilizan sales de cromo, que generan grandes volúmenes de efluentes con alto contenido de este metal, debido principalmente a las cantidades de Cr(OH)SO₄ que no se fijan en las pieles [3] y que se deben remover a fin de cumplir con normativa ambiental (D.S. 010-2019-VIVIENDA).

La biomasa residual de yuca, se genera en el procesamiento industrial de la yuca, y representa aproximadamente 17% de toda la raíz, lo que coadyuva a la problemática de la inadecuada gestión de residuos sólidos; que puede solucionarse dándole valor agregado como adsorbente[4].

El proceso de bioadsorción permite recuperar metales pesados de aguas residuales o de efluentes de actividades productivas, usando biomasa inerte que presentan capacidad de concentrarlos en sus estructuras que poseen grupos carboxil, hidroxil, sulfatos, fosfatos y amino [5][6]; constituyéndose actualmente, un área de investigación que ha llamado la atención de la comunidad científica pues aporta tecnología limpia económicamente viable en la eliminación de contaminantes ambientales. Las propiedades del bioadsorbente se identifican mediante diferentes técnicas analíticas entre ellas la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), que determina los grupos funcionales responsables de la remoción [7].

En estudios previos, se ha encontrado que la corteza de yuca remueve Cr (VI), Pb (II), Cu (II) y Zn (II), de soluciones acuáticas de manera efectiva en procesos batch [8][9][10][11][12]. La referencia [4] investigó la capacidad de adsorción de Cr(III) por la biomasa residual de yuca activada químicamente en un proceso batch, concluyendo que el proceso está representado por el modelo cinético de pseudo segundo orden y los datos experimentales de equilibrio por el Modelo de Langmuir; obteniéndose como capacidad máxima de monocapa 116,28 mg/g.

En su mayor parte, la literatura refiere estudios de bioadsorción en sistemas discontinuos; sin embargo como los procesos industriales necesitan tratar grandes cantidades de efluentes, procesos continuos son las más adecuados. Se reportan estudios de procesos continuos de lecho fijo con huesos de aceituna y residuos de yuca, para la eliminación de Cr (III), y Cr (VI), respectivamente, dando buenos resultados [1] [8].

En procesos continuos, el fluido que se va a tratar, se hace descender a través del lecho empacado a una tasa de flujo constante. El proceso se lleva a cabo en un estado no estacionario y son importantes las resistencias a la transferencia de masa. El comportamiento de la columna se estudia mediante curvas de avance (Fig. 1), que son una representación del perfil de concentración del contaminante en el efluente (expresado como C/C_0 , que es la relación de concentraciones del contaminante a la salida y entrada de la columna) en función del tiempo [13].

La forma de la curva de avance se ve afectada por diversos factores como velocidad de alimentación, concentración del soluto en la alimentación, naturaleza del equilibrio de adsorción y velocidad de adsorción [14].

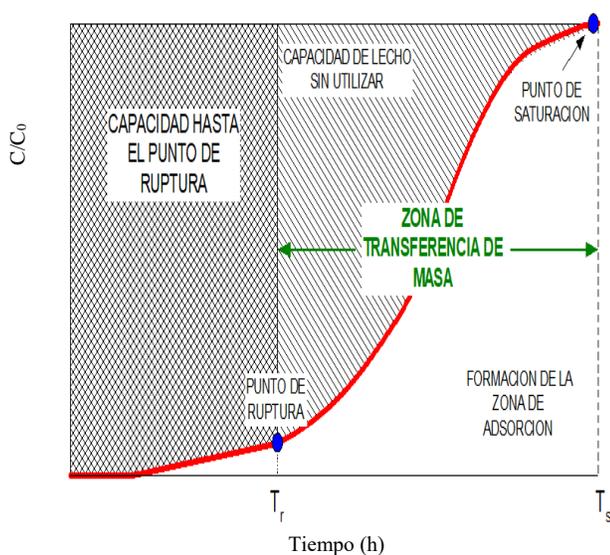


Fig. 1 Curva de avance

El tiempo de ruptura, (T_r) o de operación, es cuando la concentración en el efluente alcanza el valor máximo permitido para cumplir con los requerimientos de la planta, lo que indica que el lecho empieza a saturarse. El tiempo de agotamiento (T_s), es cuando la concentración de adsorbato en el efluente se aproxima a la concentración de entrada, e indica la saturación total del lecho con adsorbato y debe regenerarse. El período de tiempo entre los dos es proporcional al espesor de la zona de transferencia de masa (Z_{tm}) en el lecho [13]. El análisis ingenieril de la curva de avance, puede demostrar que:

$$Z_{tm} = (1 - T_u/T_r) H_t \quad (1)$$

Sabiendo que:

$$T_t = \int_0^{\infty} (1 - C/C_0) dt \quad (2)$$

$$T_u = \int_0^{T_r} (1 - C/C_0) dt \quad (3)$$

$$Y = 0.06 \cdot F \cdot C_0 / m \quad (4)$$

Donde:

- Z_{tm} : zona de transferencia de masa, cm
- T_u : capacidad utilizable del lecho hasta el punto de ruptura, h
- T_t : capacidad total o estequiométrica del lecho, h
- H_t : altura utilizable del lecho, cm
- C_0 : concentración de entrada del soluto, mg/L
- C : concentración de salida del soluto, mg/L
- Y : capacidad de adsorción, mg/g
- F : flujo másico a la entrada de la columna, ml/min
- m : masa de adsorbente en la columna, g

Los modelos más ampliamente utilizados que explican el comportamiento de las columnas de lecho fijo son el Modelo de Thomas y el Modelo de Yoon- Nelson. El primero [15] [16], considera que la bioadsorción ocurre en flujo pistón sin dispersión axial en el lecho, la fuerza impulsora sigue la isoterma de Langmuir y la cinética de reacción es reversible de segundo orden; así como el proceso no está limitado por reacción química, sino controlado por la transferencia de masa en la interfaz. Se utiliza para conocer la capacidad máxima de adsorción de un adsorbente. El modelo es descrito por (5) y su forma linealizada por (6).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{th}(Y \cdot m/F - C_0 \cdot t))} \quad (5)$$

$$\ln(C_0/C - 1) = K_{th} \cdot Y \cdot m/F - K_{th} \cdot C_0 \cdot t \quad (6)$$

Donde:

- K_{th} : Constante de velocidad de Thomas, mL/h mg
- Y : capacidad de adsorción, mg/g
- C_0 : concentración del adsorbato a la entrada, mg/L
- C : concentración del adsorbato a la salida en el tiempo t , mg/L
- m : masa del adsorbente, g
- F : Flujo de alimentación, mL/min

El Modelo de Yoon-Nelson [17] supone que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción de cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y la probabilidad de que no se adsorba. El modelo es representado por (7) y su expresión linealizada por (8).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp((\tau - t) \cdot K_{yn})} \quad (7)$$

La ecuación linealizada es:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{yn} \cdot t - \tau \cdot K_{yn} \quad (8)$$

Donde:

τ : tiempo requerido para la retener el 50% del adsorbato inicial, h

Kyn: constante de velocidad, h⁻¹

En el marco de estos antecedentes, el presente trabajo plantea como objetivo, estudiar el uso de la biomasa residual de yuca activada con HNO₃, en la captura de iones Cr (III) de soluciones acuosas en un sistema de lecho fijo de flujo descendente, a diferentes flujos, concentraciones de Cr (III) y altura del lecho adsorbente, mediante curvas de avance para establecer modelos de predicción y determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de la columna.

II. MATERIALES Y METODOS

A. Preparación del Bioadsorbente

10 kg. de raíz de yuca se sometieron a operaciones de limpieza, pelado, picado, lavado con agua desionizada, secado a 95 °C por 24 horas [18], molienda y posterior cribado, hasta una granulometría por debajo de 500 μ m.

La biomasa obtenida se activó con un exceso de 0.3 M de HNO₃ por 24 horas, seguido de un decantado, filtrado y lavado con agua desionizada hasta pH 6.0 y posterior secado [12]. Finalmente, el bioadsorbente (BSY) fue sometido a la operación de tamizado en la malla Tyler estándar 28 (>589 μ m) y almacenado en un desecador.

B. Caracterización del bioadsorbente

Los grupos funcionales activos del BSY, fueron caracterizados mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) [19] en espectrofotómetro IR Galaxy Series FTIR 5000. La interpretación del mismo se realizó con la ayuda de cartas de correlación e incluyó el análisis de las dos regiones del espectro.

C. Preparación de la solución acuosa

Se preparó una solución stock estándar con una concentración de 100 ppm de Cr (III) a partir de la sal CrCl₃·6H₂O (Merck, p.a.). De esta solución se prepararon soluciones necesarias por dilución.

D. Adsorción en lecho fijo de flujo descendente

Las experiencias se realizaron en un equipo de acero inoxidable 316 que soporta 5 mini columnas de vidrio de 20 cm de altura y 1 cm de diámetro [20], 6 válvulas para control de flujo volumétrico y 2 depósitos de agua de alimentación de 6 y 1,5 L de capacidad (Fig.2). El lecho adsorbente estuvo constituido por el BSY, completamente hidratado.

En cada columna, se hizo descender a través del lecho la solución acuosa de Cr (III) a flujo constante y a pH 5.5. En intervalos de tiempo regulares, se recogieron aproximadamente 3 ml de agua tratada. El contenido de Cr (III) residual se analizó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Flama Modelo 503 (Perkin Elmer).



Fig. 2 Equipo de adsorción de lecho fijo.

E. Curvas de avance

En la investigación, se trabajó inicialmente con un Diseño Experimental Factorial Multivariable (DFM) 2³. La Tabla I muestra las variables independientes [21] y sus respectivos niveles. El número total de experimentos fue de 10 al considerar dos puntos medios.

Se construyeron las 10 curvas de avance (C/C₀ vs t) y en cada una de ellas se determinaron el tiempo de ruptura (T_r) y el tiempo de saturación (T_s). Mediante (1) y (4) se calcularon la zona de transferencia de masa (Z_{tm}) y la capacidad de adsorción (Y).

TABLA I
VARIABLES Y NIVELES

Variables Independientes	Niveles	
Flujo de la solución acuosa, F (ml/min)	4	6
Concentración de entrada, C ₀ (mg/L)	40	60
Altura del lecho, H (cm)	10	15

F. Modelación y determinación de parámetros

Los datos obtenidos fueron tratados estadísticamente con el software Statgraphics Centurion®, determinando el efecto y significancia de las variables independientes sobre las variables respuesta.

A través del intervalo, *Efecto de curvatura* (E_c) \pm *Intervalo de confianza* (I_c), se evaluó el efecto de curvatura [22], en las variables respuesta (T_r, T_s, Z_{tm} y Y) para determinar, cuales se ajustan a un modelo lineal.

Para las variables con efecto de curvatura, importante, se desarrolló un Diseño Central Compuesto (DCC) [22], tomando como variables independientes, las más significativas obtenidas en el DFM. Se obtuvieron modelos matemáticos de predicción del proceso de adsorción, validados con coeficientes de determinación (R²).

F. Ajuste a modelos teóricos y determinación de parámetros

El modelo cuadrático de la capacidad de adsorción del bioadsorbente (Y), se optimizó, basándose en la anulación de las primeras derivadas; encontrándose valores de x_1 y x_2 que maximizan la capacidad de adsorción (Y). A estas condiciones, se desarrolló un nuevo experimento, cuya curva de avance fue ajustada a los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, determinándose los parámetros del modelo que presente bondad de ajuste.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del bioadsorbente (BSY)

En la Fig. 3, se presenta el espectro FTIR del BSY donde se observa gran cantidad de picos de absorción, que demuestran la compleja naturaleza de la biomasa. Para la interpretación se tomó en cuenta, que cada grupo funcional absorbe a una frecuencia característica, la cual puede variar ligeramente según su entorno electrónico.

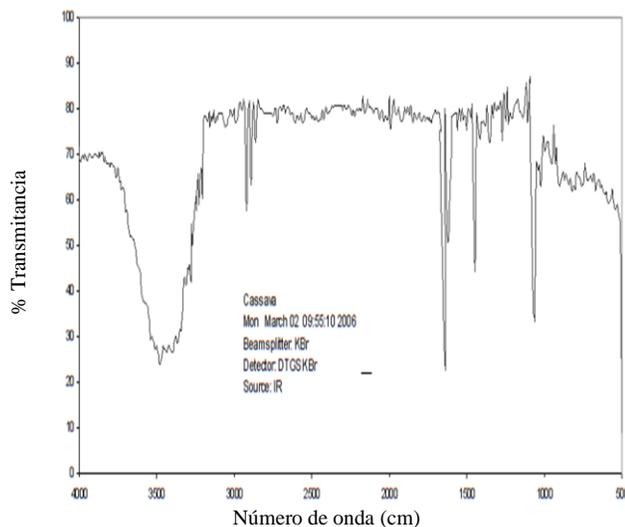


Fig. 3 Espectro infrarrojo del BSY

Por su parte, en el grupo C=C- la densidad electrónica proviene del enlace π ; por tanto, el grupo C=O es el de mayor densidad electrónica.

En la Tabla II, se resumen los grupos funcionales caracterizados en el BSY en las dos regiones del espectro indicando las frecuencias y tipo de absorciones. De ellos se puede destacar que en los grupos funcionales -C=O, -OH y C-O, está presente el átomo de oxígeno con sus dos pares de electrones libres, que otorgan al BSY puntos de alta densidad electrónica, que se convierten en centros activos de adsorción.

La presencia de los grupos funcionales confirma la naturaleza lignocelulósica de la biomasa residual de yuca. Al respecto [23], señala que los materiales con altos contenidos de lignina resultan potencialmente aptos para su empleo como adsorbentes debido a la mayor cantidad de funcionalidades superficiales esenciales para la captación de iones metálicos.

TABLA II
GRUPOS FUNCIONALES DEL BSY

Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Características
Región entre 1400 - 4000 cm ⁻¹		
1620	-C=C	Vibración de tensión, banda intensa
1635	-C=O	Vibración de alargamiento, banda intensa
3400	-OH	Vibración de estiramiento, varias bandas que forman una sola más amplia
Región menor a 1400 cm ⁻¹		
1070	-C-O-	Vibración combinada

Para el caso de la biomasa en estudio, en [4] se reportó un 15.76 % de lignina, lo que sustentaría el comportamiento de la biomasa residual de yuca como bioadsorbente.

C. Curvas de avance

La Tabla III muestra los valores de las variables respuesta de los experimentos con DFM (Diseño Factorial Multi lineal).

TABLA III
VARIABLES RESPUESTA DE LOS EXPERIMENTOS CON DFM

N	Variables Independientes			Variables Dependientes			
	F (ml/min)	Co (ppm)	H (cm)	Tr (h)	Ts (h)	Ztm (cm)	Y (mg/g)
1	6	60	15.0	1.00	3.08	10.12	15.26
2	6	60	10.0	0.25	1.25	8.00	9.29
3	6	40	15.0	2.75	6.50	8.65	21.46
4	6	40	10.0	0.42	4.17	8.98	20.66
5	4	60	15.0	4.75	8.44	6.56	27.87
6	4	60	10.0	1.00	4.75	7.89	23.53
7	4	40	15.0	7.87	12.98	5.90	28.57
8	4	40	10.0	3.47	8.64	5.98	28.55
9	5	50	12.5	2.33	6.33	7.90	26.15
10	5	50	12.5	2.30	6.30	7.93	26.03

Los resultados indican que a mayor concentración de Cr (III) de la solución alimentada Tr y Ts, son menores y Ztm mayor, lo que involucra que el movimiento de la zona de transferencia es rápido. Esto se fundamenta en el hecho de que la mayor concentración de Cr (III) a la entrada de la columna, ofrece mayor fuerza impulsora que supera la resistencia a la transferencia de masa del bioadsorbente y rápidamente quedan ocupados sus sitios activos [24] [25], evidenciándose asimismo menor capacidad de adsorción (Y).

Un análisis del flujo (F) indica que se alcanzan más rápido Tr, conforme se incrementan F. A su vez, a menor F los

Ts se incrementan notoriamente y Ztm expresadas en alturas de lechos, disminuyen; estos hechos se sostienen en las afirmaciones que a mayor flujo (F), la velocidad de transferencia de masa es también mayor [21] y a menores flujos (F), el tiempo de contacto del adsorbato - adsorbente es mayor, provocando una mayor remoción del Cr(III) en el lecho [26], por tanto mayor Y.

Por otro lado, los resultados revelan que existe una relación directa entre H con Tr, Ts y Y; es decir a mayor H del lecho mayores Tr, Ts y Y; por tanto, mayor volumen de solución acuosa tratada. Esta relación se explica en la referencia [27], donde consideran que mayor masa de adsorbente (mayor H) involucra mayor superficie de adsorción y por ende mayor número de sitios activos en el adsorbente. Por su parte [28] afirma que a mayor H, mayor tiempo de interacción adsorbato – adsorbente.

Las curvas de avance de los experimentos 2 y 8 (Fig.4) grafican el efecto conjunto de F y Co sobre la forma de las curvas de avance. Así, a mayor F y Co la curva es más pronunciada o de mayor pendiente (menor transferencia de masa), sucediendo en tiempos cortos Tr y Ts. Lo contrario ocurre, a menor F y Co donde Tr y Ts son mayores, mostrando la curva, menor pendiente (mayor resistencia a la transferencia de masa). Estos resultados concuerdan con lo reportado por [29] quienes atribuyen mayor resistencia a la transferencia de masa, cuando el gradiente de concentración y la longitud de la zona de transferencia son menores.

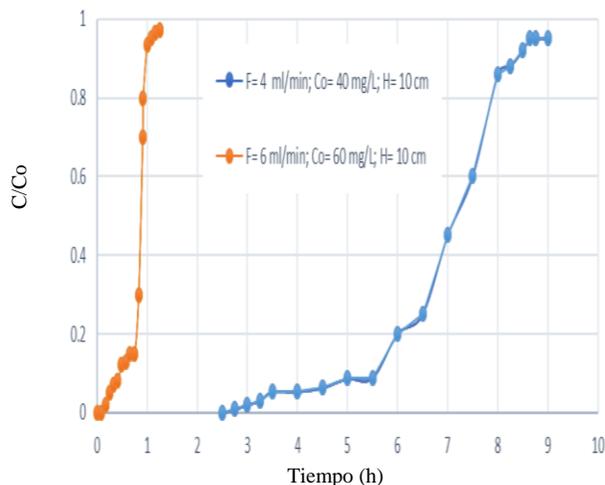


Fig. 4 Curvas de avance (Altura del lecho (H) = 10 cm.)

Como se aprecia, el proceso de adsorción se ve influenciado por las tres variables (F, Co y H) en estudio, destacándose que Tr, Ts, son mayores a condiciones de mayor H y menor F y Co, lo que permite mayor captura de iones Cr (III). A su vez, Ztm es mayor a mayor F y mayor Co, presentando comportamientos disimiles con respecto a H. La capacidad de adsorción (Y) se incrementa a menor F, menor Co y mayor H; así a las condiciones de F = 4 ml/min, Co= 40 ppm y H= 15 cm, se logró mayor capacidad de adsorción (28.57 mg/g).

D. Modelación

Del análisis de los intervalos $(E_c) \pm (I_c)$ (Efecto de curvatura \pm Índice de confianza) (Tabla IV) se concluye que Tr y Ts presentan una relación lineal, con las variables independientes estudiadas (F, Co y H), al no presentar curvatura significativa (en el intervalo está comprendido el cero).

TABLA IV
INTERVALOS $[E_c \pm I_c]$

Variable	Unidades	$[E_c \pm I_c]$
Tiempo de ruptura (Tr)	h	[-0.55; 1.12]
Tiempo de saturación (Ts)	h	[-0.092; 0.448]
Zona de transferencia de masa (Ztm)	cm	[0.26; 0.0491]
Capacidad de adsorción (Y)	mg/g	[-3.7; -4.614]

Por tanto, los modelos matemáticos que predicen el tiempo de ruptura (Tr) y tiempo de saturación (Ts) de una columna de adsorción de flujo descendente, conocidos F, Co y H son:

$$Tr = -3.136 - 0.709 * F - 0.185 * Co + 2.387 * H + 0.0467 * F * Co - 0.254 * F * H - 0.011 * Co * H \quad (9)$$

$$Ts = 11.022 - 1.364 * F - 0.243 * Co + 1.865 * H + 0.026 * F * Co - 0.194 * F * H - 0.006 * Co * H \quad (10)$$

Los modelos explican el 99,30% y 99,98 % de la incertidumbre experimental respectivamente, quedando demostrada la bondad de ajuste.

La Fig 5 (Diagramas de Pareto), muestra el efecto del F, Co y H sobre Tr y Ts; donde se puede verificarr que las tres variables (F, Co y H) son significativas; siendo el flujo (F) de la solución acuosa de Cr (III), la variable de mayor efecto, sobre Tr y Ts;

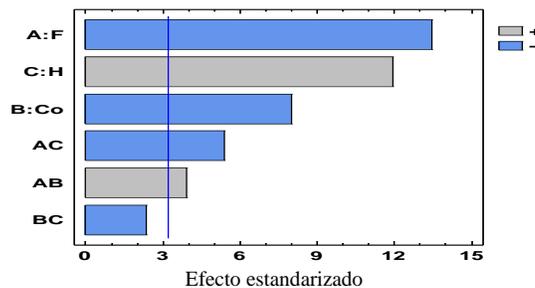
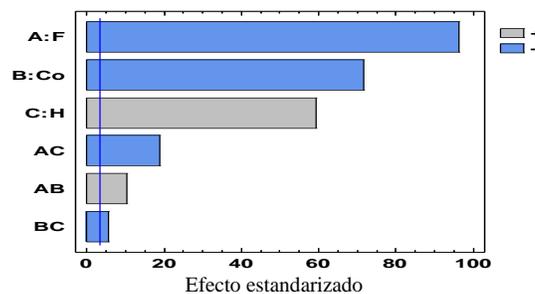


Fig.5 Efecto del flujo (F), concentración (Co) y altura (H) sobre el Tiempo de ruptura (Tr) y Tiempo de saturación (Ts)

Asimismo, se confirma la relación inversa de T_r y T_s con F y C_o y directa con H . Estos resultados concuerdan con lo reportado por diversos investigadores quienes estudiaron el efecto de los parámetros del proceso de adsorción en columnas, sobre T_r y T_s con diferente adsorbatos y adsorbentes [14].

Para el caso de las variables respuesta, H_{nu} y Y , la relación con las variables independientes F , C_o y H , presentan un efecto de curvatura importante; descartándose una relación lineal. En razón a ello, se procedió a ejecutar un Diseño Central Compuesto (DCC), que consideró como variables independientes F y C_o que resultaron significativas en el análisis anterior.

Los valores de las variables respuesta de los experimentos con DCC, se presentan en la Tabla V, donde se confirma que a menor F menor Z_{tm} y por ende menor longitud de lecho no usado. Este hecho, sugiere que las columnas deben operarse a flujos menores.

TABLA V
VARIABLES RESPUESTA DE LOS EXPERIMENTOS CON DCC

N	Variables independientes		Variables dependientes	
	F (ml/min)	C_o (mg/L)	Z_{tm} (cm)	Y (mg/g)
1	6.0	60.0	8.00	9.29
2	6.0	40.0	8.98	20.66
3	4.0	60.0	7.89	23.53
4	4.0	40.0	5.98	28.55
5	6.4	50.0	8.35	14.00
6	3.6	50.0	7.20	28.20
7	5.0	64.1	7.95	16.00
8	5.0	35.9	7.28	25.00
9	5.0	50.0	6.62	24.00
10	5.0	50.0	6.65	24.70

Se observa asimismo que, para valores de las variables F y C_o que se alejan de los valores medios (brazos estelares del DCC) disminuye Y ; sin embargo, se sigue cumpliendo que se logra mayor Y a menor F y C_o .

Las expresiones matemáticas cuadráticas siguientes, permiten predecir dentro del área experimental de estudio, el valor de Z_{tm} y Y para valores de F y C_o conocidos:

$$Z_{tm} = 11.158 - 1.539 * F - 0.109 * C_o + 0.574 * F^2 - 0.072 * F * C_o + 0.005 * C_o^2 \quad (11)$$

$$Y = -63.163 + 19.643 * F + 2.428 * C_o - 1.698 * F^2 - 0.159 * F * C_o - 0.020 * C_o^2 \quad (12)$$

Los valores de $R^2 = 0,9630$ y $R^2 = 0,9928$ para Z_{tm} y Y , respectivamente, muestran la bondad de ajuste de los modelos de regresión.

La Fig. 6 (Diagramas de Pareto), muestra el efecto del F y C_o sobre Z_{tm} y Y , donde se puede apreciar que el flujo (F) resultó significativo y el de mayor efecto para Z_{tm} . Si bien la

C_o no es una variable significativa, su interacción con el flujo (F) si lo es.

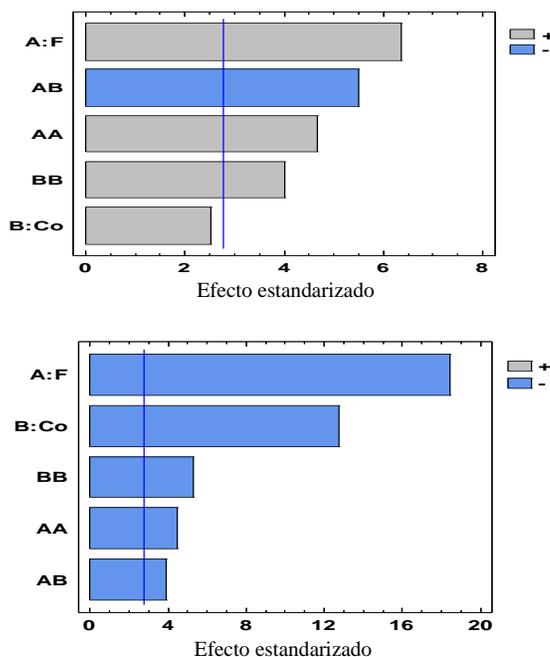


Fig. 6 Efecto del flujo (F) y concentración (Co) sobre la Zona de transferencia de masa (Z_{tm}) y Capacidad de adsorción (Y)

Para el caso de Y , las dos variables y sus interacciones resultaron significativas; siendo la de mayor efecto, el flujo (F) de la solución acuosa de $Cr(III)$. En la referencia [30] donde se estudió la adsorción de ciprofloxacino en carbón activado de la cáscara de nuez se llega a la misma conclusión, donde se puntualiza que el orden de los efectos de las variables es: $F > C_o > H$, sobre la Y .

Los resultados obtenidos, concuerdan con los reportados en [14], por tanto, los sistemas de adsorción de flujo constante de lecho fijo que utilizan bioadsorbentes, se pueden diseñar usando el concepto de zona de transferencia de masa.

E. Ajuste a modelos teóricos y determinación de parámetros

La optimización de la capacidad de adsorción (Y), correspondiente a la cima de la superficie respuesta de la Fig. 7, dio los siguientes resultados: $F = 3.61$ ml/m y $C_o = 46.39$ mg/L. Con estos parámetros se obtuvo $Y_{\max} = 28.66$ mg/g, que supera ampliamente a lo informado en [1], donde se estudió la adsorción de $Cr(III)$ en hueso de aceituna en similares condiciones ($Y=0.82$ mg/g). En otros estudios con diferentes bioadsorbentes también se lograron menores performance [16][29] [31]; sin embargo también han sido reportados capacidades de adsorción mayores [18] [21][32].

Una explicación sería las diferencias en las propiedades fisicoquímicas y funcionalidades de los bioadsorbentes.

En procesos batch, la capacidad de adsorción es mucho mayor que en procesos en columna [18]. Así Y_{\max} alcanzado en esta investigación constituye el 28% de lo reportado por [4], quien estudió la remoción de $Cr(III)$ en la biomasa

residual de yuca en un proceso discontinuo a similares condiciones de Co y pH. La diferencia radicaría en el mayor tamaño de partícula del adsorbente y tiempos de contacto menores en lechos de flujo continuo respecto de procesos batch.

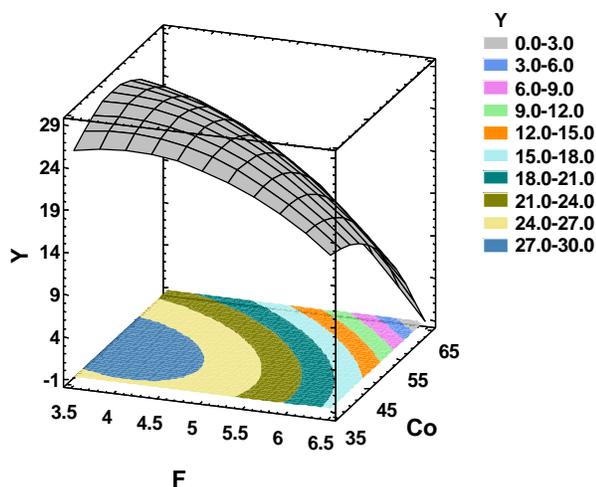


Fig. 7 Superficie de respuesta para la capacidad de adsorción (Y)

Los resultados del ajuste de datos de la curva de avance experimental a condiciones óptimas, a los modelos de Thomas y de Yoon-Nelson, usando (6) y (8), se reportan en la Tabla VI. El valor de $R^2 = 0,962$ precisa que los datos experimentales, se ajustan adecuadamente a dichos modelos mostrando que ambos predicen el comportamiento de las columnas.

TABLA VI
PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE THOMAS Y YOON-NELSON

Experimental (condiciones óptimas)	F (ml/min)	3.61
	Co (mg/L)	46.39
	Tr (h)	2.2
	Ts (h)	8.3
	Y (mg/g)	28.66
Modelo Thomas	K_{th} (ml/mg h)	18.52
	Y (mg/g)	19.80
	R^2	0.962
Modelo Yoon-Nelson	K_{yn} (h^{-1})	0.962
	\bar{C} (h)	5.72
	R^2	0.962

Respecto a la capacidad de adsorción (Y), el Modelo de Thomas predice valores inferiores a Y experimental. Esto también se verifica en [1][32].

La Fig. 8 muestra las curvas de avance generadas con los modelos de Thomas y de Yoon-Nelson, en comparación con la curva experimental (a condiciones óptimas), confirmando que ambos modelos la reproducen adecuadamente.

Como se fundamenta en [15] el proceso de bioadsorción de Cr (III) de soluciones acuosas en el bioadsorbente (BSY)

estaría controlada por la transferencia de masa en la interfaz sólido-líquido sin dispersión axial y avanza a través del lecho en flujo pistón bajo un mecanismo de segundo orden reversible con una constante de velocidad de 18,52 ml/mg h, cuya fuerza impulsora obedece a la isoterma de Langmuir, alcanzando una capacidad de adsorción máxima de 19.80 mg/g.

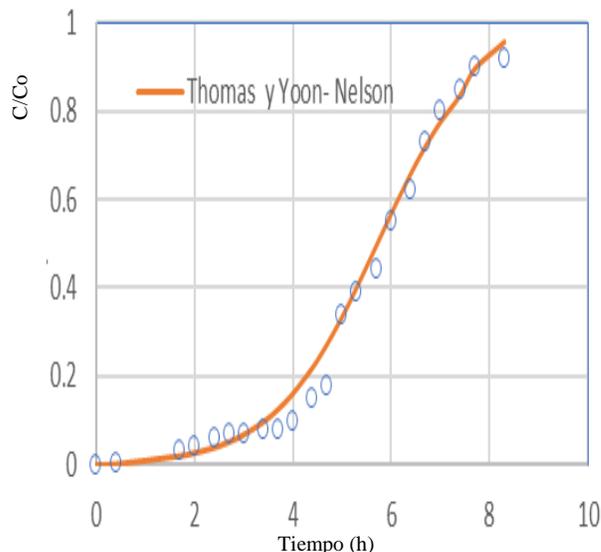


Fig. 8 Curvas de avance (F=3.61 ml/min y Co=46.39 mg/L)

Asimismo, queda explicado que conforme el proceso de bioadsorción de Cr (III) avanza, va reduciéndose la probabilidad de que continúe, reteniéndose el 50% del Cr (III) alimentado en la solución acuosa, en un tiempo de 5,72 h de acuerdo a como lo plantea el Modelo de Yoon-Nelson [17].

Varios investigadores [16][18][21][25][29][31][32] que estudiaron diferentes sistemas cationes metálicos-bioadsorbentes en sistemas continuos de lecho fijo, obtuvieron resultados similares; es decir que los Modelos de Thomas y/o de Yoon-Nelson representan adecuadamente dichos procesos de adsorción en sistemas continuos de lecho fijo.

IV. CONCLUSIONES

Se demostró que la biomasa residual de yuca activada con HNO_3 es efectiva en la remoción de Cr (III) de soluciones acuosas en procesos de bioadsorción continua de lecho fijo y de flujo descendente; resultando significativas las tres variables independientes en estudio (flujo, concentración de la solución contaminada y altura del lecho); sobre las variables de diseño (tiempo de ruptura, tiempo de saturación, zona de transferencia de masa y capacidad de adsorción). Se obtuvieron modelos de regresión que relacionan dichas variables. A condiciones de flujo de 3.61 ml/m y concentración inicial de la solución de 46.39 mg/L, se logró $Y_{m\acute{a}x} = 28.66$ mg/g y los modelos de Thomas y Yoon-Nelson, reproducen con éxito la curva de avance. Por tanto, los resultados de esta investigación pueden ser aplicados en el

diseño y escalamiento de columnas de mayor capacidad, para la remoción de Cr (III) de los efluentes de curtiembres, que presentan niveles por encima de los valores máximos admisibles, con lo que no solo se plantea la posibilidad de aprovechamiento de los residuos sólidos generados en el proceso industrial de la yuca; sino también de abaratar los costos de tratamiento de los efluentes.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigación Universidad y Región (IIUR-UNSAAC), Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco-Perú y Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa- Perú, por facilitar la ejecución del proyecto, cuyos resultados serán aplicados a la industria curtiembre y peletera de la región Cusco-Perú.

REFERENCIAS

[1] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, and M. A. Martín-Lara, "Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 886–893, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.082.

[2] U. R. Fernandez-Bernaola and A. R. Maldonado-Farfán, "Lead adsorption from polluted water using *Trichocereus cuzcoensis* cactus," 2020, no. July 2020, pp. 24–26, doi: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.295>.

[3] Á. C. Porras, "Descripción de La nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 9, no. 17, pp. 41–49, 2010, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=75017164003%5Cnhttp://www.redalyc.org/articulo.oa?id=75017164003%5Cnhttp://www.redalyc.org/pdf/750/75017164003.pdf>.

[4] A. R. Maldonado-Farfán, "Capacidad de adsorción de Cr (III) de soluciones acuosas por la biomasa residual de yuca (*Manihot esculenta* Crantz)."

[5] I. A. Bhatti, N. Ahmad, N. Iqbal, M. Zahid, and M. Iqbal, "Chromium adsorption using waste tire and conditions optimization by response surface methodology," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2740–2751, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.04.051.

[6] A. Maldonado, C. Luque, and D. Urquiza, "Lead biosorption of contaminated waters using *Pennisetum clandestinum* Hochst (Kikuyu)," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, no. SUPPL.4, 2012.

[7] U. R. Fernández-Bernaola, M. E. Navarro-Clemente, and A. R. Maldonado-Farfán, "Lead adsorption from polluted water using *Opuntia larreyi* cactus," in *Proceedings of the LACCEI international Multi-conference for Engineering, Education and Technology*, 2019, vol. 2019-July, doi: 10.18687/LACCEI2019.1.1.163.

[8] A. R. Albis Arrieta, osé D. Ortiz Toro, and J. E. Martínez De la Rosa, "Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*): Experimentos en columna," *Inge Cuc*, vol. 13, no. 1, pp. 42–52, 2017, doi: 10.17981/ingecuc.13.1.2017.04.

[9] D. Schwantes *et al.*, "Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater," *J. Chem.*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/3694174.

[10] E. B. Ruiz-Paternina, Á. Villabona-Ortiz, C. Tejada-Tova, and R. Ortega-Toro, "Estudio Termodinámico de la Remoción de Níquel y Cromo en Solución Acuosa usando Adsorbentes de Origen Agroindustrial," *Inf. tecnológica*, vol. 30, no. 6, pp. 3–10, 2019, doi: 10.4067/s0718-07642019000600003.

[11] C. N. Tejada, Z. Montiel, and D. Acevedo, "Aprovechamiento de Cáscaras de Yuca y Name para el Tratamiento de Aguas Residuales Contaminadas con Pb(II)," *Inf. Tecnol.*, vol. 27, no. 1, pp. 9–20, 2016, doi: 10.4067/S0718-07642016000100003.

[12] M. Horsfall, A. A. Abia, and A. I. Spiff, "Removal of Cu (II) and Zn

(II) ions from wastewater by cassava (*Manihot esculenta* Cranz) waste biomass," *African J. Biotechnol.*, vol. 2, no. 10, pp. 394–405, 2003.

[13] G. C.J., *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 1998.

[14] H. Patel, "Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review," *Appl. Water Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 1–17, 2019, doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.

[15] Thomas H.C., "H.C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, 1944.

[16] L. M. Vera, D. Bermejo, M. F. Uguña, N. García, M. Flores, and E. González, "Fixed bed column modeling of lead(II) and cadmium(II) ions biosorption on sugarcane bagasse," *Environ. Eng. Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 31–37, 2019, doi: 10.4491/eeer.2018.042.

[17] Y. H. Yoon and J. H. Nelson, "Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life," *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, vol. 45, no. 8, pp. 509–516, 1984, doi: 10.1080/15298668491400197.

[18] C. Tejada Tovar, Á. Villabona Ortíz, J. Paternina Cuesta, V. Caballero Romero, and C. Granados Conde, "Optimización de parámetros para la construcción de la curva de ruptura en la adsorción de Cr(VI) sobre cáscara de cacao," *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*, vol. 21, no. 1, pp. 167–177, 2018, doi: 10.31910/rudca.v21.n1.2018.675.

[19] I. Enniya, L. Rghioui, and A. Jourani, "Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 7, no. September 2017, pp. 9–16, 2018, doi: 10.1016/j.scp.2017.11.003.

[20] A. D. Dorado, X. Gamisans, C. Valderrama, M. Solé, and C. Lao, "Cr(III) removal from aqueous solutions: A straightforward model approaching of the adsorption in a fixed-bed column," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 49, no. 2, pp. 179–186, 2014, doi: 10.1080/10934529.2013.838855.

[21] J. López-Cervantes, D. I. Sánchez-Machado, R. G. Sánchez-Duarte, and M. A. Correa-Murrieta, "Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan-glutaraldehyde biosorbent," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 215–232, 2018, doi: 10.1177/0263617416688021.

[22] D. C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Segunda ed. México: Editorial Limusa S.A. México, 2003.

[23] M. C. Basso, "Tratamiento de aguas contaminadas mediante biosorbentes y carbones activados sintetizados a partir de un precursor lignocelulósico renovable." Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2004, [Online]. Available: http://digital.bl.fcen.uba.ar/download/tesis/tesis_n3731_Basso.pdf.

[24] M. Moyo, V. E. Pakade, and S. J. Modise, "Biosorption of lead(II) by chemically modified *Mangifera indica* seed shells: Adsorbent preparation, characterization and performance assessment," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 111, no. II, pp. 40–51, 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.06.007.

[25] A. Saravanan, P. S. Kumar, and M. Yaswanthraj, "Modeling and analysis of a packed-bed column for the effective removal of zinc from aqueous solution using dual surface-modified biomass," *Part. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 8, pp. 934–944, 2018, doi: 10.1080/02726351.2017.1329243.

[26] L. Sheng, Y. Zhang, F. Tang, and S. Liu, "Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 257, pp. 9–18, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.023.

[27] M. R. Fat'hi, A. Asfaram, A. Hadipour, and M. Roosta, "Kinetics and thermodynamic studies for removal of Acid Blue 129 from aqueous solution by almond shell," *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1186/2052-336X-12-62.

[28] N. Teutscherova, J. Houška, M. Navas, A. Masaguer, M. Benito, and E. Vazquez, "Leaching of ammonium and nitrate from Acrisol and Calcisol amended with holm oak biochar: A column study," *Geoderma*, vol. 323, no. February, pp. 136–145, 2018, doi: 10.1016/j.geoderma.2018.03.004.

[29] M. Hasanzadeh, R. Ansari, and F. Ostovar, "Synthesis and

application of CeO₂/sawdust nanocomposite for removal of As(III) ions from aqueous solutions using a fixed bed column system,” *Glob. Nest J.*, vol. 19, no. 1, pp. 7–16, 2017, doi: 10.30955/gnj.001969.

- [30] A. S. Naje, S. Chelliapan, Z. Zakaria, and S. A. Abbas, “Treatment performance of textile wastewater using electrocoagulation (EC) process under combined electrical connection of electrodes,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 5924–5941, 2015, [Online]. Available: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100705924.pdf>.
- [31] J. Lara, C. Tejada, A. Villabona, and A. Arrieta, “Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao,” *Rev. ION*, vol. 29, no. 2, pp. 111–122, 2017, doi: 10.18273/revion.v29n2-2016009.
- [32] S. H. Abbas and F. Kamar, “From Aqueous Solutions Onto Waste of Banana Peel Using Fixed-Bed,” no. September, 2018.