

Conference Paper

Biosorption of CD^{2+} and PB^{2+} with Cocoa Bark: Experimentation, Mathematical Modeling and Simulation Numerical

Biosorción De CD^{2+} Y PB^{2+} con Corteza de Cacao: Experimentación, Modelación Matemática y Simulación Numérica

Diego Juela Quintuña

Universidad de Cuenca, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Cuenca, Ecuador

I International Congress of
Science and Technology
Morona Santiago-CICTMS
2020

Corresponding Author:
Diego Juela Quintuña
diego.juela@ucuenca.edu.ec

Published: 29 August 2021

Production and Hosting by
Knowledge E

© Diego Juela Quintuña. This article is distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License](#), which permits unrestricted use and redistribution provided that the original author and source are credited.

Abstract

Cocoa shell is a potential adsorbent for the removal of pollutants from wastewater. The goal of this study was to compare, model and simulate the removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} in a fixed bed column using cocoa shell. The experimental studies were carried out in a laboratory burette with a bed height of 10.5 cm, a volumetric flow of 2 mL/min, and a metal concentration of 10 mg/L. The empirical models of Thomas, Dose-Response, and Wang were used to study the dynamic behavior of biosorption, in addition a mathematical model based on a differential mass balance of the column was proposed to study the effect of the axial dispersion phenomenon. The results indicated that the active sites of cocoa shell have a higher affinity for the Pb^{2+} cation, with breakthrough and saturation times higher than Cd^{2+} . The Dose-Response model was the one that presented the best fit with experimental data, confirming that the adsorption capacity of the cocoa shell is superior with Pb^{2+} . The axial dispersion phenomenon is relevant and should not be neglected in the approach of laboratory scale models.

Keywords: *cocoa shell, biosorption, heavy metals, numerical simulation.*

Resumen

La corteza de cacao es un potencial adsorbente para la eliminación de contaminantes de aguas residuales. El objetivo de este estudio fue comparar, modelar y simular la remoción de Pb^{2+} y Cd^{2+} en columna de lecho fijo utilizando corteza de cacao. Los estudios experimentales se llevaron a cabo en una bureta de laboratorio con una altura de lecho de 10.5 cm, flujo volumétrico de 2 mL/min, y concentración de metal de 10 mg/L. Los modelos empíricos de Thomas, Dosis-Respuesta, y Wang fueron usados para estudiar el comportamiento dinámico de la biosorción, adicionalmente un modelo matemático basado en un balance de masa diferencial de la columna fue planteado para estudiar el efecto del fenómeno de dispersión axial. Los resultados señalaron que los sitios activos de la corteza de cacao tienen mayor afinidad por el catión Pb^{2+} , con tiempos de ruptura y saturación superiores a la del Cd^{2+} . El modelo Dosis-Respuesta fue el que presento mejor ajuste con los datos experimentales, confirmando que la capacidad de adsorción de la corteza es superior con Pb^{2+} . El fenómeno de dispersión axial es relevante y no debe ser despreciado en el planteamiento de modelos a escala de laboratorio.

Palabras Clave: *Corteza de cacao, biosorción, metales pesados, simulación numérica.*

 OPEN ACCESS



1. Introducción

El estudio de contaminantes convencionales en aguas residuales ha sido una línea de investigación prioritaria de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medio ambiente, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), y la Comisión Europea. La presencia de metales pesados en aguas residuales se debe principalmente a actividades antropogénicas. Actividades como la minería y extracción, actividades textiles, operaciones de acabado y galvanoplastia de metales, energía nuclear industrial, alcantarillado doméstico y escorrentías agrícolas son la fuente principal de contaminación con metales pesados en los ecosistemas acuáticos [1, 2]. La presencia de metales pesados en cuerpos de agua dulce y marina constituye una amenaza real para todos los organismos vivos incluso a bajas concentraciones [3]. El plomo (Pb^{2+}) y el cadmio (Cd^{2+}) son dos de los metales con mayor grado de toxicidad [4]. Su capacidad de bioacumularse en animales y en plantas pone en peligro la cadena alimenticia humana. Estudios recientes en varios países han reportado la bioacumulación de Cd^{2+} y Pd^{2+} en peces de agua dulce y marina [5, 6]. En China se observado que el Cd^{2+} es capaz de bioacumularse en plantaciones de arroz [7], incluso en otros países como Australia, Arabia Saudita, India, Nigeria, Pakistan, Etiopía, República Eslovaca, Kenia y Alemania se han llegado a detectar niveles tóxicos de Cd^{2+} y Pd^{2+} en vegetales, frutas, cereales, legumbres y nueces, relacionados con el uso de agua de riego contaminada [8–10]. De esta manera estos metales se introducen fácilmente en la cadena alimenticia humana, y a partir de esto producir efectos cancerígenos y serios problemas de salud en los seres humanos que consumen estos alimentos contaminados.

Por este motivo, es imprescindible la búsqueda de tecnologías novedosas para la eliminación de metales pesados de los efluentes industriales. Tecnologías convencionales como la filtración por membrana, intercambio iónico, adsorción con carbon activado, precipitación química, electrocoagulación, coagulación y floculación, y flotación han demostrado buenos rendimientos en la eliminación de Cd^{2+} y Pd^{2+} a nivel de laboratorio [11–14]. Sin embargo, la mayoría de estas tecnologías tienen restricciones técnicas y económicas, son extremadamente costosas para grandes volúmenes de efluente, y producen una gran cantidad de lodos y otros productos tóxicos [15]. Otras tecnologías novedosas se han desarrollado en la última década, con ventajas económicas y eficientes, dentro de estas se encuentran la fitorremediación, biosorción, y uso biopolímeros [16, 17].

La biosorción es una subcategoría de la adsorción, la cual se diferencia de la adsorción que en lugar de usar adsorbentes comerciales utiliza materiales biológicos, llamados biosorbentes, como bacterias y algas (biomasa viva), así como materiales naturales agrícolas (biomasa muerta) [15]. Con respecto a estos últimos, algunos de los materiales que han sido usados para la remoción de Cd^{2+} y Pd^{2+} destacan el bagazo de caña, semillas de durazno y albaricoque, madera de papaya, cascara de cacao verde, semilla de palma datilera, paja de cebada y trigo, cascara de yuca, concha de mejillón, corteza y cenizas de pinos, ceniza de roble, y residuos de cáñamo [18–22]. Con la mayoría de estos materiales se ha llegado a obtener porcentajes de remoción



por encima del 90%. Los estudios experimentales de biosorción se pueden efectuar en modo discontinuo o continuo. La mayoría de estos estudios se han realizado en sistemas de modo continuo o en columnas de lecho fijo, debido a su facilidad para el escalado y aplicación industrial. Para diseñar unidades efectivas de lecho empacado con biosorbente, se requieren modelos matemáticos que puedan simular satisfactoriamente las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente. Estos modelos son capaces de predecir la dinámica del proceso de biosorción iónico para facilitar el desarrollo de aplicaciones novedosas, tales como el diseño de columnas empacadas con material biosorbente para remover metales pesados de aguas residuales industriales [23].

Estos modelos son útiles para el diseño experimental, además de suministrar las predicciones para la ejecución del proceso de bioadsorción en cuestión, bajo diferentes condiciones operativas. Entre los modelos matemáticos más utilizados para describir el comportamiento dinámico de la eliminación de contaminantes en columna de lecho fijo están el modelo Thomas, Dosis-Respuesta, y el modelo de Wang. Adicional a estos modelos empíricos, es posible plantear un modelo matemático basado en un balance masa de la columna de biosorción, con suposiciones específicas para el sistema adsorbato-biosorbente en estudio, este modelo teóricamente podría ser más exacto que los modelos empíricos.

En este estudio, se evaluó la remoción de Cd^{2+} y Pd^{2+} en columna de lecho fijo con corteza de cacao. La dinámica del proceso fue estudiada aplicando los modelos Thomas, Dosis-Respuesta, y Wang a los datos experimentales, finalmente el efecto de la dispersión axial fue analizado con un modelo matemático basado en un balance masa de la columna de biosorción. Su función es identificar el marco teórico-referencial del tema tratado, que será contextualizado con el fenómeno investigado para determinar los objetivos generales y específicos del trabajo. Citar solo aquellas referencias bibliográficas que aportaron sustancialmente al desarrollo del trabajo de investigación. Evite el uso de abreviaturas.

2. Materiales y Métodos

2.1. Preparación de las soluciones

Nitrato de cadmio y Nitrato de plomo, como estándares certificados de 1000 ppm trazables a NIST y de grado analítico marca Merck, fueron usados para preparar dos soluciones sintéticas con una concentración de 10 mg/L de Cd^{2+} y Pd^{2+} . El pH fue ajustado a 5 añadiendo pequeñas cantidades de solución 0.1 N de HCl.

2.2. Preparación del biosorbente

La corteza de cacao fue recolectada de las fincas de Portovelo, provincia de El Oro, Ecuador. Seguidamente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de lavado, secado al sol por 10 días, una trituration con un molino de martillos, y finalmente clasificación de tamaños. Las propiedades físicas del biosorbente se muestran en la Tabla 1.

Table 1

Características físicas de la corteza de cacao.

Propiedad	Valor
Densidad real (ρ_R)	1.127 g/mL
Densidad aparente (ρ_b)	0.36 g/mL
Porosidad del material (ϵ)	0.4312
Tamaño de partícula (d_p)	>1 mm
pH en el punto de carga cero	6.96
Porosidad del lecho (ϵ_b)	0.6806

2.3. Ensayos de biosorción

Los ensayos se realizaron en una bureta de laboratorio, de 1.6 cm de diámetro y 50 cm de la altura. El estudio se realizó a una altura del lecho de 10.5 cm (correspondiente a 7 g de biomasa), y 2 mL/min de flujo de alimentación. La operación del sistema se realizó con flujo descendente, y temperatura ambiente (18°C). Previo al ensayo, el lecho adsorbente fue humedecido con 300 mL de agua desionizada a fin de evitar una disminución repentina de la concentración del metal en la solución de salida. La solución metálica fue bombeada utilizando una bomba peristáltica, tal como se ilustra en la Figura 1. Las muestras fueron recolectadas a la salida de la columna hasta alcanzar la saturación del adsorbente. Las concentraciones de plomo y cadmio tanto de las soluciones sintéticas preparadas, así como de las muestras recolectadas a la salida de la columna, fueron determinadas usando la técnica de absorción atómica AANALYST 400 DE PERKIN ELMER.

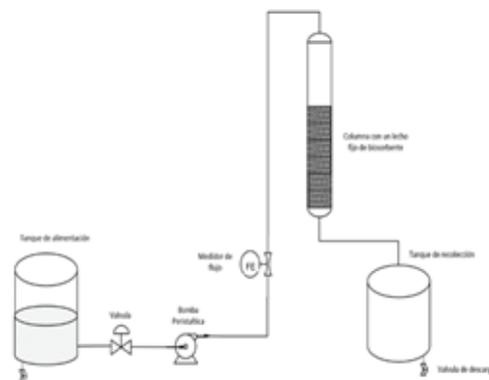
**Figure 1**

Diagrama del proceso de adsorción experimental.

2.4. Modelación matemática

Los modelos empíricos de Thomas, Dosis-Respuesta, y Wang fueron usados para estudiar el comportamiento dinámico de la biosorción de Cd^{2+} y Pd^{2+} sobre corteza



de cacao. Las Ec. (1), (2) y (3), muestran las ecuaciones de la curva de ruptura de los modelos de Thomas, Dosis-Respuesta, y Wang, respectivamente.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_F m}{Q} - k_{Th}C_0 t\right)} \quad (1)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_F m}\right)^{a'}} \quad (2)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{\exp[k_w(\tau - t)]}, \quad (3)$$

donde, k_{Th} es la constante de velocidad de Thomas (mL/min. mg), q_F es la capacidad de adsorción (mg/g), Q y m son el caudal de alimentación (mL/min) y masa del adsorbente (g), a' es un parámetro de modelo de Dosis-Respuesta, k_w es la constante cinética del modelo de Wang (min^{-1}) y τ es el tiempo en el que la concentración de adsorbato a la salida de la columna alcanza la mitad de la solución de alimentación (min).

2.5. Simulación numérica

El modelo matemático está compuesto por una ecuación diferencial de conservación de masa, una relación para la cinética de adsorción, y una relación de equilibrio de adsorción. El balance de masa diferencial en un elemento de volumen de la columna de biosorción se describe mediante la Ec. (4).

$$-\varepsilon_b D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_i C)}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (4)$$

donde, q es la concentración del adsorbato en la fase sólida (mg/g), z es la distancia a lo largo del lecho (cm), v_i es la velocidad intersticial de fluido a través del lecho de partículas (m/s), y D_z es el coeficiente de dispersión axial (m^2/s). En este estudio se evaluó la influencia del fenómeno de dispersión axial, por lo que inicialmente se consideró $D_z = 0$, luego la dispersión axial fue incorporado el modelo y D_z se estimó con la ecuación de Soriano *et al.* [24].

El modelo LDF (Linear Driving Force) fue usado para la cinética de adsorción, y se expresa en la Ec. (5).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_i (q_e - q), \quad (5)$$

donde, q_e es la concentración del adsorbato en el sólido cuando se alcanza el equilibrio (mg/g) y se obtiene de la isoterma de adsorción, y K_i es el coeficiente global de transferencia de masa (s^{-1}). Este último se estimó con correlación de Farooq y Ruthven [25]. Finalmente, la relación de equilibrio de adsorción usada en este estudio fue descrito por la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}, \quad (6)$$

en donde, los parámetros q_{max} y k_L se obtuvieron de los estudios de Sánchez [26]. El modelo fue implementado y resuelto numéricamente en Comsol Multiphysics V5.4.

3. Resultados

3.1. Estudio experimental

La curva ruptura (C/C_0 vs tiempo) y la curva de la concentración de metal adsorbido (C_{ads} vs tiempo) para Pb^{2+} y Cd^{2+} obtenidas bajo las condiciones experimentales establecidas, se muestran en la Figura 2. La curva de ruptura para el Pb^{2+} se prolonga más hacia la derecha en el tiempo, de igual forma, el área bajo la curva C_{ads} vs tiempo es mayor para el Pb^{2+} que para el Cd^{2+} , deduciendo que los sitios activos de la corteza de cacao tienen mayor afinidad por el catión Pb^{2+} . Esto conlleva a una mayor capacidad de adsorción del biosorbente y porcentajes de remoción superiores para este metal.

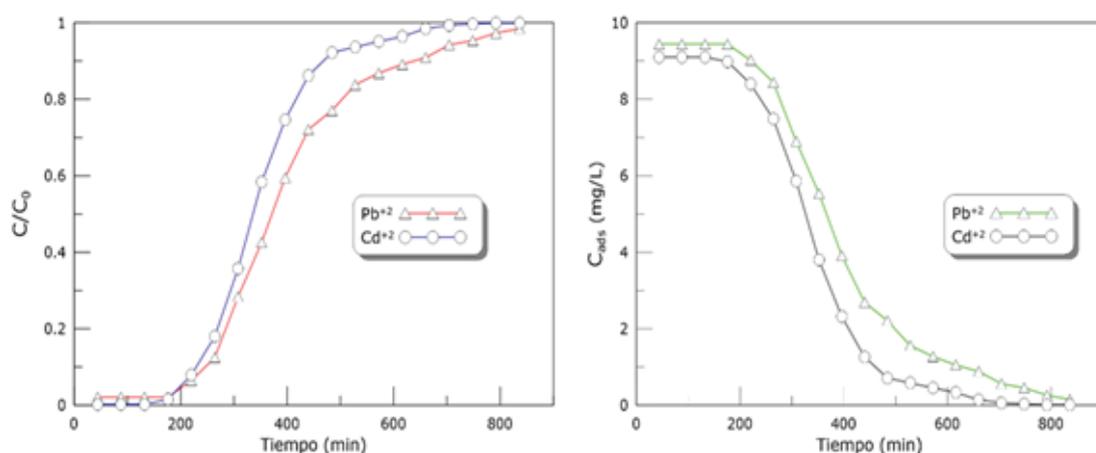


Figure 2

Curva de ruptura experimental para la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} con corteza de cacao.

Tomando como criterio los límites máximos permisibles para descarga en cuerpos de agua dulce para Cd^{2+} y Pb^{2+} , establecidos por el Acuerdo Ministerial 097 de Ecuador, es de 0.02 y 0.2 mg/L respectivamente [27], se encontró que los tiempos de ruptura para el Cd^{2+} y Pb^{2+} no difieren en gran medida (129 min y 171 min respectivamente), en tanto que los tiempos de saturación ($C/C_0 = 0.95$) para ambos metales varían en aproximadamente 165 minutos. La mayor afinidad que presenta la corteza de cacao por el Pb^{2+} que por el Cd^{2+} ha sido ya reportada en varios estudios [28, 29], y se corrobora en este estudio. Lara *et al.* [28] reportaron porcentajes de remoción de 91.32% y 87.80% para el Pb^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente, mientras que Meunier *et al.* [29] demostraron la eliminación preferencial de la corteza de cacao por el Pb^{2+} con 94%, seguido del Cr^{3+} y Cd^{2+} (82%). La justificación a este acontecimiento puede deberse al radio iónico de los cationes presentes o a la diferencia de electronegatividad entre el Cd^{2+} y Pb^{2+} .

Lara *et al.* [28] aseguran que el intercambio catiónico es el principal mecanismo de remoción de metales pesados en corteza de cacao, en donde la superficie de la corteza de cacao libera cationes en la siguiente orden $K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Cuando estos cationes se hidratan con la solución sus radios iónicos alcanzarán valores de 0.15, 0.076 y 0.112 nm respectivamente [30], mientras que el Pb^{2+} y Cd^{2+} en la solución



tendrán radios iónicos de 0.12 y 0.096 nm respectivamente [30]. Si se libera un catión Mg^{2+} de la superficie de la corteza de cacao, ni el Pb^{2+} ni el Cd^{2+} pueden ocupar su sitio debido a que poseen un mayor radio iónico, mientras que la liberación de dos cationes K^+ proporcionara una misma probabilidad para que Cd^{2+} y Pd^{2+} sean adsorbidos, pero el sitio activo dejado tras la liberación de Ca^{2+} puede ser únicamente ocupado por el Cd^{2+} . Bajo estas consideraciones, la adsorción del Cd^{2+} se debería favorecer debido a su menor radio iónico hidratado en comparación con el Pb^{2+} , pero los resultados experimentales de varios estudios exponen el desacorde [28, 29]. Esto lleva a deducir que el radio iónico de los cationes no es el factor que favorece la adsorción preferencial de Pb^{2+} en la corteza de cacao, Por otro lado, la alta electronegatividad del ion Pb^{2+} comparado con el ion Cd^{2+} ($1.9 > 1.69$) puede ser el factor más probable que proporciona una atracción más fuerte con el adsorbente.

3.2. Modelación matemática

El ajuste lineal a los datos experimentales y la curva de ruptura obtenida por los modelos de Thomas, Dosis-Respuesta, y Wang para la biosorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} se observa en la Figura 3 y 4, respectivamente.

Se puede observar en la Figura 3 que los resultados experimentales del Cd^{2+} son prácticamente coincidentes con el modelo de Dosis-Respuesta, con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.986. Mientras que el ajuste con los modelos Thomas y Wang presento valores R^2 de 0.958 y 0.953, respectivamente. De igual forma, la curva de ruptura obtenida con el modelo Dosis-Respuesta coincide con los puntos experimentales en casi toda la trayectoria, con ligeras variaciones en el tramo final. En el caso del Pb^{2+} los resultados fueron muy similares, siendo el modelo Dosis-Respuesta el que mejor reprodujo la curva de ruptura experimental, con R^2 superior al obtenido en el estudio de Cd^{2+} . Aunque el modelo Dosis-Respuesta fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales de Cd^{2+} y Pb^{2+} , los modelos de Thomas y Wang también presentan un buen ajuste ($R^2 > 0.95$), por lo que se puede obtener información relevante de estos modelos. Adicionalmente se observa que la capacidad de adsorción estimada por el modelo Dosis-Respuesta (q_F) para el Pb^{2+} es superior a la del Cd^{2+} , ratificando la selectividad que tiene la corteza de cacao por el catión plomo.

En el modelo de Wang, la constante cinética de transferencia de masa (k_w) para el Cd^{2+} es 67% superior a la obtenida para el Pb^{2+} , lo que significa que el catión Cd^{2+} se transfiere más rápido desde la fase líquida a la fase sólida, y por ello el lecho se satura en un tiempo menor con este catión. Finalmente, el tiempo requerido para un avance de adsorbato del 50% (τ) del Pb^{2+} es mayor al Cd^{2+} , tal como sucedió en la experimentación.

3.3. Simulación numérica

El modelo matemático planteado con el fin de estudiar la influencia del fenómeno de dispersión axial en la biosorción Cd^{2+} y Pb^{2+} simulo las curvas de ruptura con y sin

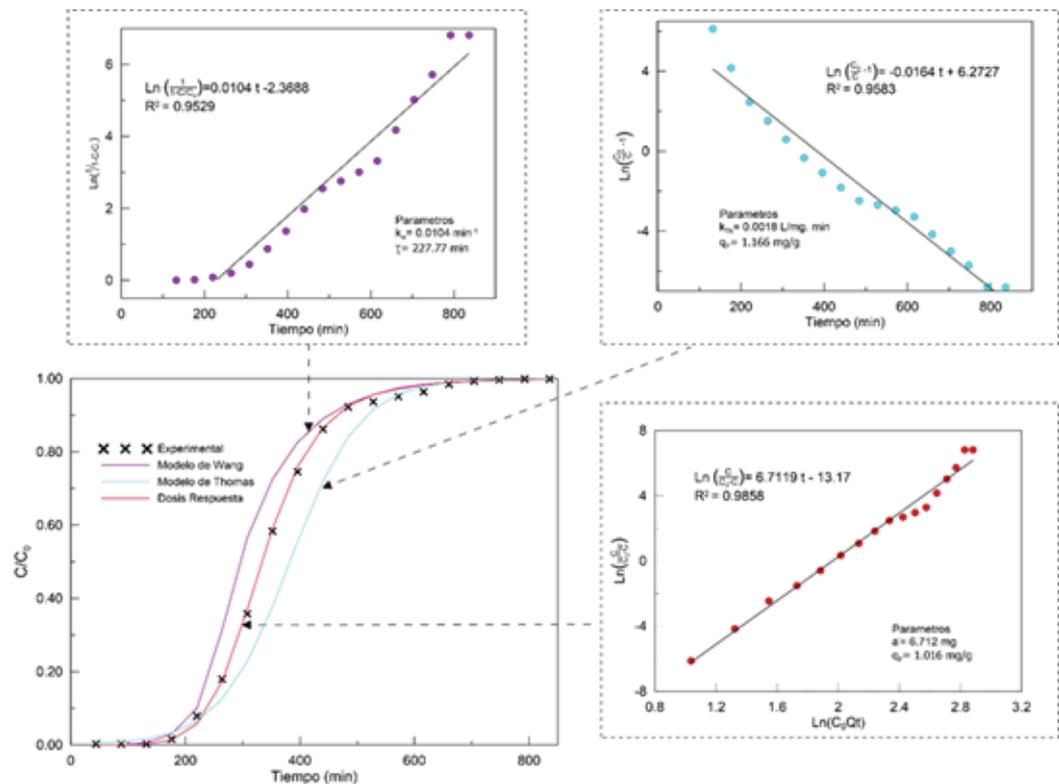


Figure 3

Ajuste de los modelos empíricos a los datos experimentales de la biosorción de Cd²⁺.

dispersión axial. La Figura 5 exhibe los resultados obtenidos para las curvas de ruptura experimental y simulada para ambos metales.

Para el caso del Cd²⁺ se puede observar que el fenómeno de dispersión axial influye ligeramente en las curvas de ruptura y en el rendimiento de la columna. Cuando este fenómeno es considerado ($D_z = 2.18 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) la curva simulada se aproxima mucho más a los datos experimentales que la curva sin dispersión axial ($D_z = 0 \text{ m}^2/\text{s}$). Resultados similares se observan para el caso de Pb²⁺. Resultados similares se observan para el caso de Pb²⁺. El coeficiente de dispersión axial agrupa los efectos turbulencia, división del flujo y reincorporación alrededor de partículas, dispersión de Taylor, canalización y efectos de pared que sufre el fluido al circular por el lecho poroso [31].

La variación entre las curvas de ruptura pronosticadas con y sin dispersión axial indicaría que los efectos de mezclado aun influyen en la adsorción de Cd²⁺ y Pb²⁺ con corteza de cacao y deben de ser considerados en los estudios a escala de laboratorio. Adicionalmente se puede observar que el valor de D_z para el Pb²⁺ es inferior al obtenido para el Cd²⁺. Esto significaría que los efectos de mezclado son poco influyentes en la adsorción de Pb²⁺ favoreciendo una mejor adsorción.

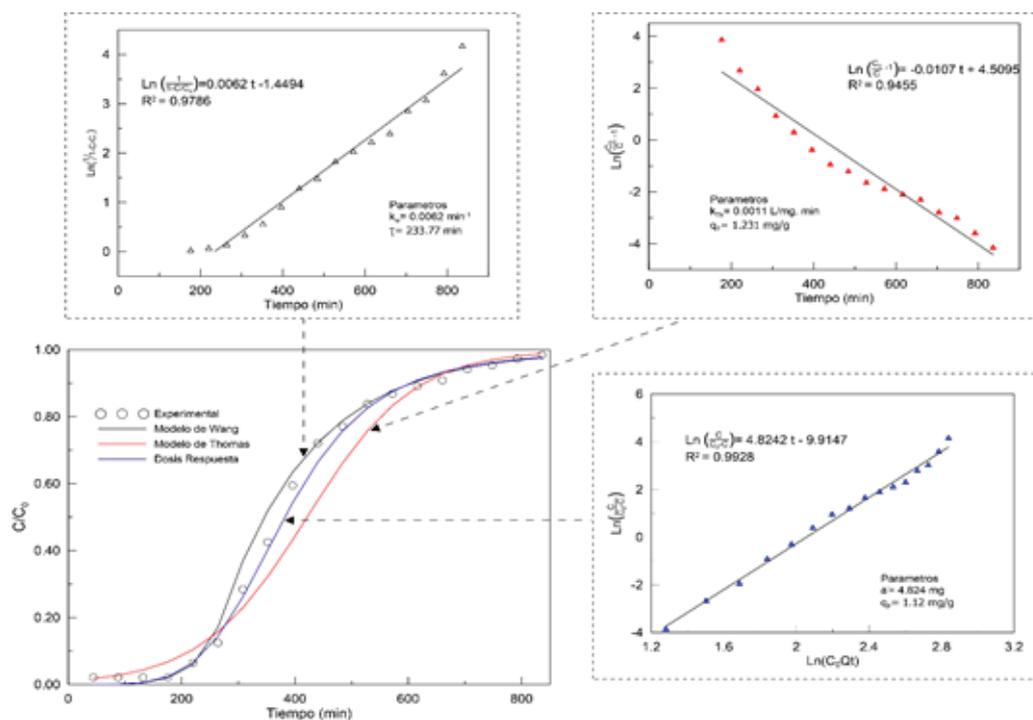


Figure 4

Ajuste de los modelos empíricos a los datos experimentales de la biosorción de Pb^{2+} .

4. Conclusiones

En base a los estudios experimentales se determinó que los sitios activos de la corteza de cacao tienen una mayor afinidad por el catión plomo que por cadmio, la alta electronegatividad del ion Pb^{2+} puede ser el factor más probable que explique la adsorción preferencial de la corteza de cacao sobre este metal. La tasa de transferencia de masa en el Cd^{2+} es superior a la del Pb^{2+} , lo que produjo que el lecho adsorbente de corteza de cacao se sature en un tiempo de operación menor. El modelo de Dosis-respuesta fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales, estableciendo que la capacidad de adsorción del biosorbente es superior con el metal Pb^{2+} . Los efectos de dispersión axial influyen en la adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} con corteza de cacao y deben de ser considerados en los estudios a escala de laboratorio.

Agradecimientos

El autor agradece al Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por la oportunidad de llevar a cabo esta investigación.

Conflicto de Intereses

El autor declara que no tiene ningún tipo de conflicto de intereses, ni ningún interés económico, personal, político, financiero o académico que pueda influir en mi juicio.

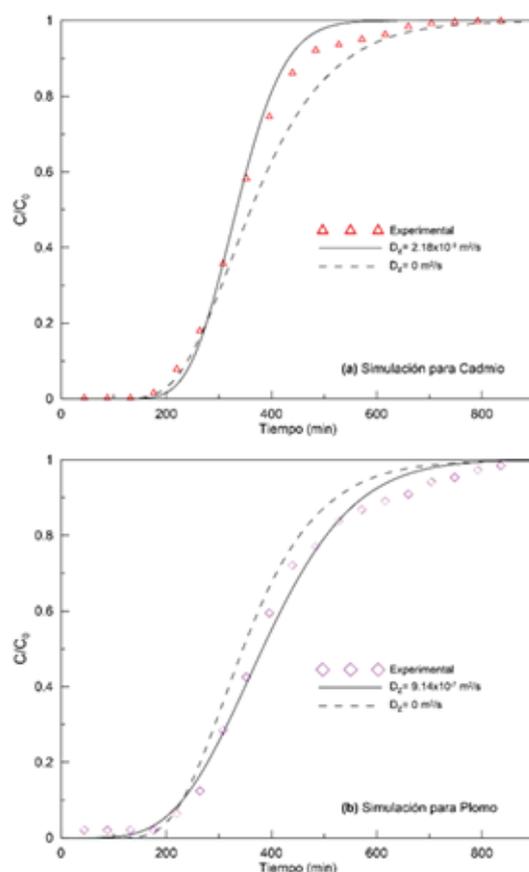


Figure 5

Curva de ruptura experimental y pronosticada (con y sin dispersión axial) para la biosorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} .

También declaro que no he recibido ningún tipo de beneficio monetario, activos o subsidios de ninguna fuente que pueda estar interesada en los resultados de esta investigación.

References

- [1] Musilova J, Arvay J, Vollmannova A, Toth T, Tomas J. Environmental contamination by heavy metals in region with previous mining activity. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2016; 97(4):569–75.
- [2] Akpor OB. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Adv Biosci Bioeng*. 2014;2(4):37.
- [3] Akif M, Khan AR, Sok K et al. Textile effluents and their contribution towards aquatic pollution in the Kabul River (Pakistan). *J Chem Soc Pakistan*. 2002;24(2):106–11.
- [4] Rana MN, Tangpong J, Rahman MM. Toxicodynamics of lead, cadmium, mercury and arsenic- induced kidney toxicity and treatment strategy: A mini review. *Toxicology Reports*. 2018; 5:704–13.
- [5] Khanipour AA, Ahmadi M, Seifzadeh M. Study on bioaccumulation of heavy metals (cadmium, nickel, zinc and lead) in the muscle of wels catfish (*Silurus glanis*) in the Anzali Wetland. *Iran J Fish Sci*. 2018;17(1):244–50.
- [6] Maurya PK, Malik DS, Yadav KK, Kumar A, Kumar S, Kamyab H. Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in River Ganga basin: Possible human health risks evaluation. *Toxicol Reports*. 2019;6:472–81.
- [7] Kong X, Liu T, Yu Z et al. Heavy Metal bioaccumulation in rice from a high geological background area in Guizhou Province, China. *Int J Environ Res Public Health*. 2018;15(10).



- [8] I. DN, Odunze AC. Elemental contents of spinach and lettuce from irrigated gardens in Kano, Nigeria. *Environ Pollut.* 2016;5(1):73.
- [9] Bati K, Mogobe O, Masamba WRL. Concentrations of some trace elements in vegetables sold at Maun market, Botswana. *J Food Res.* 2016;6(1):69.
- [10] Derakhshan Z, Faramarzian M, Mahvi AH, Hosseini MS, Miri M. Assessment of heavy metals residue in edible vegetables distributed in Shiraz, Iran. *J Food Qual Hazards Control.* 2016;3(1):25–9.
- [11] Schwarze M, Groß M, Moritz M, et al. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of metal cations with oleylethoxycarboxylate. *J Memb Sci.* 2015;478:140–7.
- [12] Jokar M, Mirghaffari N, Soleimani M, Jabbari M. Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions. *J Water Process Eng.* 2019;28:88–99.
- [13] Kończyk J, Źarska S, Ciesielski W. Adsorptive removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes functionalised by selenophosphoryl groups: Kinetic, mechanism, and thermodynamic studies. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2019;575:271–82.
- [14] Taseidifar M, Makavipour F, Pashley RM, Rahman AFMFMM. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environ Technol Innov.* 2017;8:182–90.
- [15] Costa F, Tavares T. Biosorption of nickel and cadmium in the presence of diethylketone by a *Streptococcus equisimilis* biofilm supported on vermiculite. *Int Biodeterior Biodegrad.* 2016;115:119–32.
- [16] He J, Li Y, Wang C et al. Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. *Appl Surf Sci.* 2017;426:29–39.
- [17] Mohamed E-SR, Ahmed MS, Tantawy AA, Gomaa NH, Mahmoud HA. Phytoremediation of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ by an Aquatic Macrophyte *Azolla pinnata* from industrial wastewater in Egypt. *Middle East J Appl Sci.* 2016;6(1):27–39.
- [18] Coelho GF, Gonçaves AC, Nóvoa-Muñoz JC et al. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. *J Clean Prod.* 2016;139:1496–503.
- [19] Al-Ghouti MA, Li J, Salamh Y, Al-Laqtah N, Walker G, Ahmad MNM. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *J Hazard Mater.* 2010;176(1–3):510–20.
- [20] Pino GH, De Mesquita LMS, Torem ML, Pinto GAS. Biosorption of heavy metals by powder of green coconut shell. *Sep Sci Technol.* 2006;41(14):3141–53.
- [21] Hossain MA, Ngo HH, Guo WS, Nguyen TV, Vigneswaran S. Performance of cabbage and cauliflower wastes for heavy metals removal. *Desalin Water Treat.* 2014;52(4–6):844–60.
- [22] Rashed MN. Fruit stones from industrial waste for the removal of lead ions from polluted water. *Environ Monit Assess.* 2006;119(1–3):31–41.
- [23] Alomá I, Martín-Lara MA, Rodríguez IL, Blázquez G, Calero M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2012;43(2):275–81.
- [24] Soriano AN, Orfiana ON, Pangon MJB, Nieva AD, Adornado AP. Simulated biosorption of Cd(II) and Cu(II) in single and binary metal systems by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) using aspen Adsorption®. *ASEAN J Chem Eng.* 2016;16(2):21–43.
- [25] Farooq S, Ruthven DM. Heat effects in adsorption column dynamics. 2. Experimental validation of the one-dimensional model. *Ind Eng Chem Res.* 1990;29(6):1084–90.
- [26] Sanchez N. Biosorción en Tanque agitado de Cd²⁺ y Pb²⁺ con cáscara de cacao [tesis de posgrado]. Cuenca: Universidad de Cuenca; 2016.
- [27] Ministerio del Ambiente. Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria. Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua, Libro 6, Anexo 1. Ecuador; 2015. Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua.
- [28] Lara J, Tejada C, Villabona A, Arrieta A. Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Rev Ion, Investig Optim y Nuevos procesos en Ing.* 2017; 29(2):111–22.
- [29] Meunier N, Laroulandie J, Blais JF, Tyagi RD. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresour Technol.* 2003;90(3):255–63.
- [30] Persson I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl Chem.* 2010;82(10):1901–17.
- [31] Lin X, Huang Q, Qi G et al. Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Sep Purif Technol.* 2017;174:222.