



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

**APLICACIÓN DE RAQUIS DE BANANO OXIDADO CON REACTIVO
TEMPO PARA LA ADSORCIÓN DE ITRIO EN SOLUCIONES ACUOSAS**

**LEON ALVAREZ LUIS IRAEL
INGENIERO QUIMICO**

**GOMEZ VIVANCO WILLIAM PAUL
INGENIERO QUIMICO**

**MACHALA
2022**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

**APLICACIÓN DE RAQUIS DE BANANO OXIDADO CON
REACTIVO TEMPO PARA LA ADSORCIÓN DE ITRIO EN
SOLUCIONES ACUOSAS**

**LEON ALVAREZ LUIS IRAEL
INGENIERO QUIMICO**

**GOMEZ VIVANCO WILLIAM PAUL
INGENIERO QUIMICO**

**MACHALA
2022**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

TRABAJOS EXPERIMENTALES

**APLICACIÓN DE RAQUIS DE BANANO OXIDADO CON
REACTIVO TEMPO PARA LA ADSORCIÓN DE ITRIO EN
SOLUCIONES ACUOSAS**

**LEON ALVAREZ LUIS IRAEL
INGENIERO QUIMICO**

**GOMEZ VIVANCO WILLIAM PAUL
INGENIERO QUIMICO**

LAPO CALDERON BYRON GONZALO

**MACHALA
2022**

APLICACIÓN DE RAQUIS DE BANANO OXIDADO CON REACTIVO TEMPO PARA LA ADSORCIÓN DE ITRIO EN SOLUCIONES ACUOSAS

por William-luis Gomez-leon

Fecha de entrega: 08-mar-2023 01:34p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2032254690

Nombre del archivo: TESIS_GOMEZ-LEON_URKUND.docx (125.87K)

Total de palabras: 8901

Total de caracteres: 45792

APLICACIÓN DE RAQUIS DE BANANO OXIDADO CON REACTIVO TEMPO PARA LA ADSORCIÓN DE ITRIO EN SOLUCIONES ACUOSAS

INFORME DE ORIGINALIDAD

3%

INDICE DE SIMILITUD

2%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	Submitted to Universidad Técnica de Machala Trabajo del estudiante	1%
2	doku.pub Fuente de Internet	<1%
3	Submitted to Universidad del Atlántico Trabajo del estudiante	<1%
4	www.iingen.unam.mx Fuente de Internet	<1%
5	doczz.es Fuente de Internet	<1%
6	hdl.handle.net Fuente de Internet	<1%

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, LEON ALVAREZ LUIS IRAEL y GOMEZ VIVANCO WILLIAM PAUL, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado APLICACIÓN DE RAQUIS DE BANANO OXIDADO CON REACTIVO TEMPO PARA LA ADSORCIÓN DE ITRIO EN SOLUCIONES ACUOSAS, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.



LEON ALVAREZ LUIS IRAEL

1900677384



GOMEZ VIVANCO WILLIAM PAUL

0707024683

DEDICATORIA

Con mucho cariño dedico este trabajo de investigación a mi querida madre Betty Vivanco por brindarme su apoyo en todo momento con mis estudios. A mi padre Ángel Gomez por darme consejos y animarme a nunca dejar de luchar por mis sueños y objetivos. A mis hermanos y cuñados que siempre me han ayudado cuando alguna situación se presentaba y también por que han sido ejemplos a seguir de personas trabajadoras. A mis sobrinos por brindarme su alegría y risas en momentos que más lo necesitaba y por último y no menos importante a mis mascotas que me han acompañado todos estos años en mi carrera, en especial en esas noches largas de estudio.

William Paúl Gómez Vivanco

El trabajo de investigación se lo dedico a mi hermosa madre quien ha sido el pilar fundamental durante todo este proceso estudiantil. A mi querida esposa e hijos que me motivaron a seguir en la lucha cuando más los necesitaba en aquellos momentos que pensaba que el mundo se venía encima pero junto a ellos todo fue más fácil. A mis hermanas que me ayudaron siempre en esos momentos que necesitaba un consejo para la toma de decisiones y todo fue más claro junto a ellas. A mis sobrinos que siempre me divertían en esas noches de estrés y por último a la persona que marco mi vida un antes y después sabiendo que fue ese maestro de valores de trabajo de enseñanza y del sentido común de la vida mi querido hermano.

Luis Israel León Álvarez

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, estamos muy agradecidos con Dios por habernos dado vida, salud y bendiciones en nuestros día a día. Gracias a nuestros padres por apoyarnos en cada decisión, por brindarnos su cariño y alentarnos durante estos años. A nuestros hermanos, por su compañía y apoyo que siempre nos dieron. A nuestras familias y amigos por la ayuda que de una u otra manera nos dieron durante todo este tiempo.

Agradecemos también al Ing. Byron Lapo y a la Ing. Tanya Carchi por la guía, apoyo y confianza brindado durante todo este proceso de elaboración de tesis.

Al personal docente y de servicio de la Universidad Técnica de Machala por la ayuda desinteresada que nos prestaron durante el desarrollo de nuestra tesis.

De corazón, muchas gracias.

William Paúl Gómez Vivanco

Luis Irael León Álvarez

RESUMEN

AUTORES:

Egdo. William Paúl Gómez Vivanco.

Egdo. Luis Israel León Álvarez.

TUTOR:

Ing. Quim. Byron Lapo.

Los elementos de tierras raras como el itrio presentan múltiples aplicaciones en dispositivos tecnológicos, pero también inconvenientes como su escasez al ser considerado un elemento crítico y la contaminación del agua debido a su extracción. La investigación actual tiene como objetivo valorizar los desechos de banano utilizando el raquis de banano para la fabricación de dos materiales adsorbentes. El primer material se trata de la biomasa del raquis de banano insolubilizada con etanol industrial al 96% (MIE) y el segundo material es a partir del primero, pero modificado con un reactivo llamado TEMPO (MIE-T).

El raquis de banano dentro de su composición química tiene holocelulosa, celulosa, hemicelulosa, lignina y otros componentes extraíbles. Por ello se caracterizaron ambos adsorbentes para conocer el porcentaje de sus componentes, y en todos los casos el porcentaje de cada componente fue mayor para el bioadsorbente MIE. El rendimiento y los mecanismos de adsorción se estudiaron mediante estudios de dependencia de pH, isothermas de equilibrio y cinética.

En el proceso de adsorción, el parámetro de pH tiene un papel muy importante, ya que afecta de manera significativa a que los grupos funcionales que se encuentran en la biomasa se activen y también la solubilidad de los solutos de interés. Fenómenos como la interacción entre la fase sólida y el medio acuoso donde hay liberación, retención o movilidad de un soluto a pH y temperatura constante pueden ser descritos por curvas de isothermas de adsorción en equilibrio. Para conocer las tasas de adsorción, la energía de activación y los mecanismos limitantes de un proceso es necesario hacer un estudio cinético de adsorción. Incluso a través de todos los estudios podríamos tener las bases para establecer parámetros de diseño de un reactor para el proceso de recuperación de REE. Para el estudio de equilibrio se utilizaron modelos matemáticos no lineales como Langmuir y Freundlich; y para el estudio de cinética se usó modelos de Pseudo Primer Orden (PPO) y de Pseudo Segundo Orden (PSO).

Las pruebas realizadas mostraron que los dos materiales trabajan a un pH óptimo de 5. A pH 5 se obtuvieron buenas capacidades de adsorción para ambos materiales, pero el material que tuvo una mejor capacidad de adsorción fue el oxidado con TEMPO, donde su Q_{max} fue $492.995 \text{ mg de } Y^{3+} \cdot g^{-1}$ de MIE-T. El proceso de adsorción alcanza su mejor punto desde los 60 min hasta los 120 min. Esta investigación indica que los desechos del banano insolubilizados con etanol y oxidados con TEMPO son biorecursos prometedores para recuperar itrio con un coste de proceso moderado y alta capacidad de adsorción.

Palabras clave: adsorción, itrio, raquis de banano, TEMPO, materiales bioadsorbentes, isotermas, cinética.

ABSTRACT

. AUTHORS:

Egdo. William Paul Gomez Vivanco.

Egdo. Luis Irael León Álvarez.

TUTOR:

Ing. Quim. Byron Lapo.

Rare earth elements such as yttrium have multiple applications in technological devices, but also drawbacks such as its scarcity as it is considered a critical element and water contamination due to its extraction. The current research aims to valorize banana waste using the banana rachis for the manufacture of two adsorbent materials. The first material is the biomass of the banana stem insolubilized with 96% industrial ethanol (MIE) and the second material is from the first, but modified with a reagent called TEMPO (MIE-T).

The banana rachis within its chemical composition has holocellulose, cellulose, hemicellulose, lignin and other extractable components. Therefore, both adsorbents were characterized to know the percentage of their components, and in all cases the percentage of each component was higher for the MIE bioadsorbent. The adsorption yield and mechanisms were studied by pH dependence studies, equilibrium isotherms, and kinetics.

In the adsorption process, the pH parameter plays a very important role, since it significantly affects the activation of the functional groups found in the biomass and also the solubility of the solutes of interest. Phenomena such as the interaction between the solid phase and the aqueous medium where there is release, retention or mobility of a solute at constant pH and temperature can be described by equilibrium adsorption isotherm curves. In order to know the adsorption rates, the activation energy and the limiting mechanisms of a process, it is necessary to carry out a kinetic study of adsorption. Even through all studies we could have the bases to establish design parameters of a reactor for the REE recovery process. Nonlinear mathematical models such as Langmuir and Freundlich were used for the equilibrium study; and for the kinetics study, Pseudo First Order (PPO) and Pseudo Second Order (PSO) models were used.

The tests carried out showed that the two materials work at an optimum pH of 5. At pH 5, good adsorption capacities were obtained for both materials, but the material that had

a better adsorption capacity was oxidized with TEMPO, where its Q_{max} was 492,995. mg of Y^{3+} . g^{-1} of MIE-T. The adsorption process reaches its best point from 60 min to 120 min. This research indicates that ethanol-insolubilized and TEMPO-oxidized banana wastes are promising bioresources for yttrium recovery with moderate process cost and high adsorption capacity.

Keywords: adsorption, yttrium, banana stems, TEMPO, bioadsorbent materials, isotherms, kinetics.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTO.....	4
RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	7
ÍNDICE GENERAL.....	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	12
ÍNDICE DE TABLAS.....	13
ÍNDICE DE ANEXOS.....	14
LISTADO DE ABREVIATURAS.....	15
INTRODUCCIÓN.....	16
OBJETIVOS.....	18
OBJETIVO GENERAL.....	18
OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	18
CAPÍTULO I.....	19
1. MARCO TEORICO.....	19
1.1 Tierras raras.....	19
1.1.1 <i>Itrio</i>	19
1.1.2 <i>Problemas ambientales</i>	20
1.1.3 <i>Mineralogía y reservas mundiales</i>	21
1.1.4 <i>Situación actual y mercado mundial</i>	22
1.2 El banano.....	24
1.2.1 <i>Producción de banano a nivel mundial y en el Ecuador</i>	25
1.2.2 <i>Áreas bananeras en el Ecuador</i>	26
1.2.3 <i>Utilidad de los residuos de banano</i>	27
1.2.4 <i>Raquis de banano</i>	28
1.2.4.1 <i>Aplicación como material adsorbente</i>	28
1.3 Adsorción.....	29
1.3.1 <i>Bioadsorción y bioadsorbentes</i>	30
1.4 Desorción.....	30
1.5 Oxidación TEMPO.....	31
1.6 Evaluación del material adsorbente.....	31
1.7 Estudio de pH.....	31
1.8 Estudio de equilibrio.....	32
1.8.1 <i>Isoterma de adsorción de Langmuir</i>	32
1.8.2 <i>Isoterma de adsorción de Freundlich</i>	32
1.9 Cinética de adsorción.....	33

CAPÍTULO II.....	34
2. METODOLOGIA.....	34
2.1 Ubicación de la investigación.....	34
2.2 Muestras de estudio.....	34
2.3 Reactivos, materiales y equipos.....	34
2.3.1 Reactivos	34
2.3.2 Materiales.....	34
2.3.3 Equipos	35
2.4 Desarrollo experimental.....	36
2.4.1 Preparación de la materia prima.....	36
2.4.2 Obtención del material insoluble en etanol (MIE).....	36
2.4.3 Oxidación del MIA con el reactivo TEMPO (MIE-T).....	36
2.4.4 Caracterización del material	37
2.4.4.1 Extraíbles.....	37
2.4.4.2 Holocelulosa.....	37
2.4.4.3 Celulosa.....	38
2.4.4.4 Hemicelulosa.....	38
2.4.4.5 Lignina.....	39
2.4.5 Preparación de la solución patrón de Itrio.....	39
2.4.6 Dilución de la solución de óxido de itrio.....	40
2.4.7 Estudios de adsorción	40
2.4.7.1 Dependencia de pH.....	40
2.4.7.2 Isotermas de adsorción.....	40
2.4.7.3. Cinética de adsorción.....	41
CAPITULO III.....	42
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	42
3.1 Aislamiento de los materiales lignocelulósicos.....	42
3.1.1 Determinación de extraíbles.....	42
3.1.2 Determinación de holocelulosa.....	42
3.1.3 Determinación de celulosa	43
3.1.4 Determinación de hemicelulosa.....	43
3.1.5 Determinación de lignina.....	44
3.1.6 Composición de MIE y MIE-T.....	44
3.2. Estudios de adsorción.....	45
3.2.1 Estudio de pH.....	45
3.2.2 Estudio de equilibrio.....	47
3.2.2.1. Isoterma de Langmuir.....	48
3.2.2.2 Isoterma de Freundlich.....	49
3.2.3 Estudio cinético.....	52

3.2.3.1 <i>Pseudo primer orden</i>	53
3.2.3.2 <i>Pseudo segundo orden</i>	54
CAPITULO IV.....	57
4.1 Conclusiones.....	57
4.2 Recomendaciones.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	59
ANEXOS.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Itrio (Y).....	20
Figura 2. Ranking de los países con mayores reservas de tierras raras en 2021.....	21
Figura 3. Planta de banano.....	25
Figura 4. Porcentaje de la producción total mundial.....	26
Figura 5. Provincias productoras de banano en el Ecuador.....	27
Figura 6. Residuos generados por la planta de banano.....	28
Figura 7. Proceso de adsorción.....	29
Figura 8. Proceso de obtención del MIE-T.....	37
Figura 9. Estudios de adsorción.....	40
Figura 10. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del MIE.....	46
Figura 11. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del MIE-T.....	46
Figura 12. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Y^{3+} del MIE.....	48
Figura 13. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Y^{3+} del MIE-T.....	49
Figura 14. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Y^{3+} del MIE.....	50
Figura 15. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Y^{3+} del MIE-T.....	51
Figura 16. Modelo cinético PPO del bioadsorbente MIE.....	53
Figura 17. Modelo cinético PPO del bioadsorbente MIE-T.....	54
Figura 18. Modelo cinético PSO del bioadsorbente MIE.....	55
Figura 19. Modelo cinético PSO del bioadsorbente MIE-T.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Precios de óxidos de tierras raras.....	23
Tabla 2. Mercados y aplicaciones de los elementos de tierras raras.....	24
Tabla 3. Composición química del raquis de banano.....	28
Tabla 4. Porcentaje de extraíbles en raquis de banano.....	42
Tabla 5. Porcentaje de holocelulosa en MIE y MIE-T.....	43
Tabla 6. Porcentaje de celulosa en MIE y MIA-T.....	43
Tabla 7. Porcentaje de hemicelulosa en MIE y MIE-T.....	44
Tabla 8. Porcentaje de lignina en MIE y MIE-T.....	44
Tabla 9. Composición de MIE y MIE-T.....	45
Tabla 10. Resultados del estudio de pH.....	47
Tabla 11. Resultados de Isotermas de Langmuir y Freundlich de MIE y MIE-T.....	48
Tabla 12. Capacidad de adsorción de diferentes bioadsorbentes aplicados a la adsorción de itrio.....	52
Tabla 13. Resultados de los modelos cinéticos PPO y PSO para MIE y MIE-T.....	53

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Pelado del raquis de banano.....	65
Anexo 2. Troceado del raquis de banano.....	67
Anexo 3. Secado del raquis de banano en la estufa de aire forzado.....	68
Anexo 4. Tamizado del material de raquis de banano.....	68
Anexo 5. Clasificación del material de raquis de banano por granulometría.....	69
Anexo 6. Insolubilización en etanol del material de raquis de banano.....	69
Anexo 7. Obtención del material insoluble en etanol (MIE).....	70
Anexo 8. Obtención del MIE oxidado con TEMPO (MIE-T).....	70
Anexo 9. Determinación de extraíbles de los materiales bioadsorbentes.....	71
Anexo 10. Aislamiento de los materiales lignocelulósicos.....	71
Anexo 11. Control de temperatura en el aislamiento de los materiales lignocelulósicos.....	72
Anexo 12. Agitación de muestras para el estudio de pH e isothermas de adsorción....	72
Anexo 13. Filtración de las muestras para el estudio de pH e isothermas de adsorción.....	73
Anexo 14. Obtención de muestras para el estudio cinético de MIE y MIE-T.....	73

LISTADO DE ABREVIATURAS

ETR: Elementos de tierras raras

TR: Tierras raras

TRL: Tierras raras ligeras

TRP: Tierras raras pesadas

TEMPO: (radical 2, 2, 6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo)

MIE: Material insoluble en etanol

MIE-T: Material insoluble en etanol oxidado con TEMPO

ICP: Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente

Ppm: Partes por millón

INTRODUCCIÓN

El uso de elementos de tierras raras (ETR) se ha venido incrementando año tras año debido a sus propiedades físicas y químicas presentan grandes aplicaciones en áreas tecnológicas como las energías renovables, medicina y electrónica¹. La mayoría de las tierras raras como el ltrio son elementos críticos que presentan graves problemas como el no poder ser sustituido en el corto plazo y que la fuente de suministro es actualmente un monopolio. China es el principal proveedor de ETR a nivel mundial con más del 90% de las exportaciones por lo que la escasez de estos elementos podría ser inevitable.² Las ETR también han sido señaladas como causantes de la contaminación del suelo y agua debido explotación de sus yacimientos y métodos de extracción no tan amigables con el medio ambiente. De forma natural las ETR se encuentran unidos a elementos radiactivos, por lo tanto, su extracción y refinado genera residuos que se pueden acumular en vertederos³. El reciclaje de ETR como el itrio a través de dispositivos usados o el tratamiento de aguas residuales ricas en ETR es una solución para compensar la demanda del mercado mundial, además de proteger al medio ambiente ahorrando recursos y energía.⁴

Con el pasar del tiempo, se han usado diversos métodos para la extracción de ETR como: extracción solida-liquido, extracción liquido-liquido, flotación, coagulación, floculación, intercambio iónico, coprecipitación, filtración por membrana, tratamiento electroquímico y adsorción. Sin embargo, este último proceso llamado adsorción podría ser la tecnología más prometedora para separar metales y ETR de la fase acuosa por la sencillez del proceso y la posibilidad de utilizar adsorbentes naturales o biológicos.³

En Ecuador se da mucho la actividad agrícola, lo cual genera una gran cantidad de desechos debido a que no se cuentan con procesos que permitan el tratamiento de tales biorecursos y también no son aprovechados porque carecen de valor económico. Lo que normalmente se hace es quemar los residuos a cielo abierto, lo cual también genera contaminación o también suelen ser amontonados en pilas, lo cual puede causar la presencia de insectos o plagas que pueden alterar el ecosistema⁵. Sin embargo, tales residuos podrían ser utilizados para obtener materiales de valor económico dependiendo de su procedencia y cantidad.

A nivel mundial, el banano es uno de los productos de mayor exportación e importación, y entre los principales generados de este cultivo se encuentra Ecuador.⁶ El raquis de banano como residuo orgánico tiene en su composición un 73.5% de celulosa, lignina 12.99%, humedad 8.7%, hemicelulosa 6-8%, y cenizas 6-8%. El raquis de banano por

sus características es una gran opción debido a que en nuestro país se desecha en grandes cantidades y no existe un aprovechamiento del mismo.⁷ Además, se ha comprobado en algunas investigaciones que el raquis en comparación con otras partes del banano es la que presenta la mayor capacidad de adsorción para ETR, siendo un buen bioadsorbente.³

El proceso de adsorción de itrio que se propone, consiste en la aplicación de dos materiales adsorbentes derivados del raquis de banano: un material insoluble en alcohol (MIA) y el mismo material oxidado con un reactivo llamado TEMPO. Se analizará y comparará las variables de adsorción de los materiales, de las cuales dependerá el éxito del proceso. La determinación de la capacidad de adsorción de los biomateriales será importante para determinar la eficiencia, de forma que se pueda establecer un proceso factible para la recuperación de itrio.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Aplicar un bioadsorbente a base de raquis de banano oxidado con TEMPO para la adsorción de itrio en soluciones acuosas.

OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Obtener un material adsorbente del raquis banano oxidado con el reactivo TEMPO.
- Caracterizar los materiales adsorbentes para el estudio de su composición química.
- Evaluar la aplicabilidad de los materiales adsorbentes mediante estudios de pH, isothermas de adsorción y cinética.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEORICO

1.1 Tierras raras

Las tierras raras (TR) están compuestas por 17 elementos químicos, empleados para la elaboración de vehículos híbridos o eléctricos, lámparas fluorescentes, baterías, convertidor catalítico, aparatos electrónicos como celulares, láseres, computadoras, pantallas digitales para video, entre otras, que ha conllevado a un crecimiento trascendental en los últimos años.^{8,3}

Las TR tienen dos grandes grupos: ligeras (TRL), con la presencia de Lantano (La), Neodimio (Nd), Samario (Sm), Cerio (Ce) y Praseodimio (Pr); y las pesadas (TRP), con Disprosio (Dy), Iterbio (Yb), Holmio (Ho), Europio (Eu), Lutecio (Lu), Gadolinio (Gd), Erblio (Er), Tulio (Tm), Terbio (Tb) e Itrio (Y); cuya finalidad es dar respuesta a la demanda generada por el avance de la tecnología presente en la actualidad^{9,10}. Además, se estima que solo 5 de ellos, incluyendo el Itrio, son determinados como metales de gran importancia debido a varias investigaciones, en las cuales, vieron la necesidad de buscar mejores vías para recuperar estos elementos.¹¹

Durante su procesamiento, el producto final tiende a reciclar cerca del 1% de los elementos de tierras raras y el remanente es descartado del ciclo de producción. Como resultado de esto, se ha estudiado distintos métodos como: precipitación química, extracción líquido-líquido, intercambio iónico y adsorción, siendo este último el más aplicado por su gran eficacia y accesibilidad que brinda. Todo esto, es con el objetivo de obtener elementos mucho más concentrados y puros por la gran demanda que han abarcado en los últimos años.^{8,10}

1.1.1 Itrio. El itrio, cuyo símbolo químico es Y, es considerado como uno de los metales más estables en el aire, con un peso molecular de 88,91 y un número 39 en la tabla periódica. Este metal se presenta con un tono gris oscuro, tiene un sistema cristalino hexagonal y puede ser obtenido desde ciertos minerales como Gd₂O₃, monacita y xenotima¹². En función de las características, su empleo a nivel industrial es amplio abarcando desde el campo medicinal, la luminiscencia, tecnología, campo metalúrgico y del cemento, entre otros. Por esta razón, económicamente es un metal muy activo, al igual los otros elementos de tierras raras^{9,13}. La figura 1 muestra el elemento Y en su estado natural.

Figura 1. Itrio (Y).



Fuente: Eras & Ramírez¹⁴

En la actualidad, la obtención de itrio con un alto porcentaje de pureza se ha convertido en un reto, debido a la similitud que presentan sus propiedades químicas y funcionales. Para ello, el método más aplicado es la extracción por solvente, por la eficiencia que presenta. Cabe mencionar que, su exposición ante el ser humano puede conllevar a grandes problemas de salud como cáncer al pulmón y enfermedades hepáticas.

1.1.2 Problemas ambientales. Los problemas ambientales causados por el proceso de obtención y remoción de las tierras raras (TR) generan grandes cantidades de desechos de metales pesados, elementos radioactivos, polvos, entre otros, los cuales provocan daños en los suelos, volviéndolos infértiles para la producción, y la polución en aguas subterráneas.^{2,15}

En el caso de la minería, esta es la causante del 66% del smog fotoquímico que va dirigido al aire y del 78% de las partículas dispersas, ya que, tienden a realizar minería a tajo abierto y durante el periodo de explotación se emplean equipos a base de diésel, aumentando la contaminación.¹⁵

Una de las industrias que genera mayor impacto es la que fabrica todo tipo de dispositivos electrónicos, debido a altos consumos de energía y de agua, un mal manejo en los residuos durante su disposición final ocasionando efectos peligrosos a la salud.¹⁶

Debido a estos impactos, nace la necesidad de realizar investigaciones donde se encuentren alternativas para gestionar los residuos de las tierras raras y, a su vez, ayudar a la disminución de los problemas ambientales durante la compra, la aplicación y remoción de las mismas. Una herramienta relevante para el manejo de los desechos industriales es la gestión ecológica, que hace mención sobre tomar medidas sostenibles

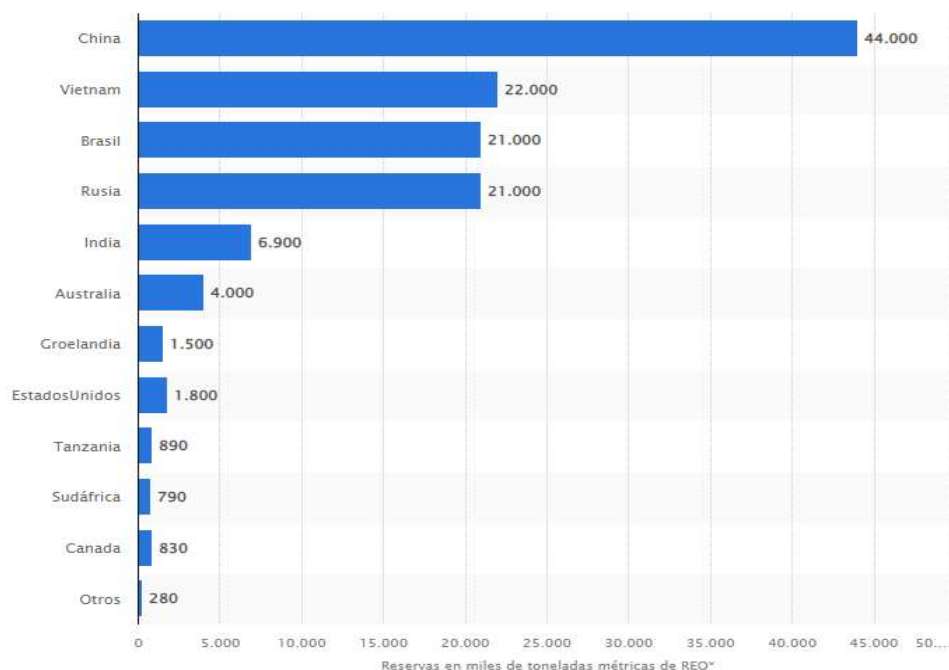
para la compra, el traslado, la extracción, almacenamiento, la recuperación y el aprovechamiento de estos metales, ya sean industrializados o de forma virgen.⁸

1.1.3 Mineralogía y reservas mundiales. Las tierras raras se encuentran en gran proporción en la zona más externa de la tierra y están constituidos por: las ligeras y las pesadas. Las tierras raras ligeras están entre el 80-90% siendo los más frecuentes en los depósitos, y las pesadas, pese ser las más demandadas, están entre el 20-10% y su presencia es limitada. La gran parte de los depósitos tienen concentraciones bajas de tierras raras, por lo cual, para su recuperación éstas son extraídas durante el procesamiento de minerales como productos secundarios.¹⁷

A pesar de que se han reconocido grandes depósitos mundiales, la concentración de estos minerales en algunos yacimientos no se considera factible a nivel económico debido a las propiedades físicas y químicas de las reservas. Por lo tanto, se ve la necesidad de realizar indagaciones para el desarrollo de tecnologías de procesamiento de estos metales y, así, gestionar proyectos factibles económicamente.¹⁷

En los últimos años, se ha podido apreciar un aumento considerable en la cantidad de reservas de tierras raras a nivel mundial abarcando un aproximado de 120 millones de Tm, donde en primera posición se encuentra China con la tercera parte con un equivalente de 44 millones de ton (figura 2). Seguido, se presenta Vietnam, Brasil y Rusia con más de 21 millones de ton¹⁸.

Figura 2. Ranking de los países con mayores reservas de tierras raras en 2021.



Fuente: Fernández¹⁸

Como se mencionó anteriormente, China es el principal país con una producción mayor al 90% de tierras raras en el mundo, con un total de 168 mil Tm procedentes de la extracción de sus minas en el 2021, y menos de un 40% de las reservas medidas¹⁹. Además, tiene una alta productividad en fósforos para bombillas y metales con ferromagnetismo como el imán.⁸

Se estima que en la actualidad las tierras raras se presentan en más de 200 minerales donde se tiene solo a 6 como fuentes principales para su procesamiento. La tres primeras son: Bastnasita [(Ce,La,Y)CO₃F], la Monacita [(Ce,La)PO₄] y la Xenotima [(Y)PO₄], que se constituyen como las fuentes más significativas con un 95% en los depósitos a nivel mundial.²⁰

En Estados Unidos y China se presentan fuentes de Bastnasita con alta acumulación de metales de tierras raras, mientras que, la monacita es la segunda fuente con mayor concentración presente en 6 países, entre ellos: China, Malasia, Australia y Brasil.¹⁷

Las otras tres son: Loparita, Apatita y arcillas para la adsorción de iones²⁰. La Loparita se produce únicamente en Rusia, en cambio, las fuentes de Apatita se conocen como productos secundarios del procesamiento en la obtención de abono fosfatado y, por último, las arcillas se presentan en las reservas del sur de China, los cuales, a pesar de tener poca concentración, son menos costosas por la sencillez en sus procesos.¹⁷

Dependiendo de la fuente para la extracción de los elementos se determinará si es tierra rara ligera o pesada. Por lo general, con Loparita, Monacita, Bastnasita y Apatita se extrae tierras raras ligeras, y con las arcillas y xenotima se obtiene grandes cantidades tierras raras pesadas.¹⁷

1.1.4 Situación actual y mercado mundial. Las tierras raras (TR) presentan ciertas características químicas y físicas que los relacionan entre sí, pero su aplicación a nivel industrial es variada y con propiedades especiales, por lo tanto, no son elementos capaces de ser sustituidos por otros componentes²¹. También, tiene importantes flujos de capital hacia las tecnologías siendo clave para un desarrollo y abastecimiento en la energía sostenible.¹⁷

Por parte de la Unión Europea, se determinó que estos elementos forman parte de las materias primas con mayor estado crítico y con un alto índice de peligro de aprovisionamiento. Así, Estados Unidos dio a conocer que Itrio (Y), Neodimio (Nd), Terbio (Tb), Disprobio (Dy) y Europio (Eu) forman parte del grupo de materias primas críticas, según lo dictaminó el departamento de energía.¹⁷

Con el paso del tiempo, la lucha por las tierras raras ha causado un incremento imprevisto en el precio para el 2011, esto se debe al rápido desarrollo en los mercados emergentes y una disminución en la compra. Esta subida de precio no duró mucho tiempo, ya que, para los años posteriores el valor de las tierras raras disminuyó en consecuencia de las técnicas surgidas para el suministro, como las antiguas canteras y proyectos de minería inversa a partir de productos y residuos industriales reciclados.¹⁷

Se puede visualizar en la tabla 1 los precios de las tierras raras, en el caso del itrio, este presenta un precio de 5,8 US\$/kg para el 2015. En la tabla 1 se muestra los precios de óxidos de tierras raras hasta el año 2015.

Tabla 1. Precios de óxidos de tierras raras.

Óxido	Precio US\$/kg			
	2009	2011	2013	2015
Cerio	3,9	102,0	8,3	2,1
Lantano	4,9	104,1	8,0	6,4
Itrio	15,0	56,0	23,0	5,8
Europio	492,9	2842,9	1161,4	282,0
Terbio	361,7	2334,2	974,0	502,8
Disproσιο	115,7	1449,8	550,4	248,4
Praseodimio	18,0	197,3	92,3	66,1
Neodimio	19,1	234,4	70,7	44,3

Fuente: Ron Cusme¹⁷

La producción de tierras raras a nivel mundial, interpretada en ton de óxidos de TR, presenta aproximadamente entre 130 mil y 140 mil toneladas anualmente, donde China es el más grande productor en los últimos años abarcando el 95%. Cabe mencionar que, las tierras raras pesadas tienen un volumen total de 1800 ton por año, a diferencia de las ligeras, cuyo dato es individual, se determinó que dos de sus elementos, Cerio⁺³ y Lantano⁺³, son los más producidos con el 60% de producción en relación al volumen total obtenido.¹⁴

Australia, Brasil, Estados Unidos, Malasia, Rusia y la India son los países que presentan porcentajes menores de producción de tierras raras a nivel mundial. China, gracias a su alta tasa producción y por tener grandes depósitos de estos recursos, es considerado

el único país que capaz de tener dominio en el monopolio de estos elementos. La mayoría de países se han visto en la dependencia de las adquisiciones desde China aumentando la demanda de las tierras raras.¹⁷

A partir del 2007, este país asiático ha puesto en marcha nuevas reglas para lograr conservar los depósitos de tierras raras y, asimismo, disminuir el impacto ambiental en el país²². En la actualidad, China realiza más del 90% de los procesos de minería y de purificación, y cercar del 75% de uso interno en los elementos explotados. Además, el 97% de las reservas, de la minería, de las ventas de las tierras raras y el 89% del proceso de aleación, son controladas por el país asiático.¹⁷

La Unión Europea ha logrado tener un aumento anual del 7% en las tasas de tierras raras, por lo cual, para el 2021 tuvo como objetivo alcanzar cerca de las 52,5 toneladas métricas fomentando el reciclaje y aprovechamiento de estos metales en vez de ser descartados²³. En la tabla 2 se muestra el mercado y aplicaciones de los ETR.

Tabla 2. Mercados y aplicaciones de los elementos de tierras raras.

Mercado	Aplicación	Tierras raras (RE)
Catalizadores	Catalizador de craqueo fluido	Mezcla de tierras raras
	Catalizados de automóvil	Mezclas de tierras raras ligeras
Cerámicas	Baldosas cerámicas esmaltadas	Ce, Pr
	Hierro forjado	Mezcla de tierras raras
	Aleaciones de Al y Mg	Ce, Nd, Pr
	Aleaciones refractarias	Y
Otros	Imanes permanentes	Sm, Pr, Ce, Nd, Dy, Er, Gd
	Fósforos para lámparas fluorescentes	Y, Dg, Eu, La, Tb, Tm
	Electrónicos	Y, Gd, Nd, Tb
	Nuclear	Gd, Eu
	Capacitadores	Nd, La, Sm

Fuente: Ron Cusme¹⁷

1.2 El banano

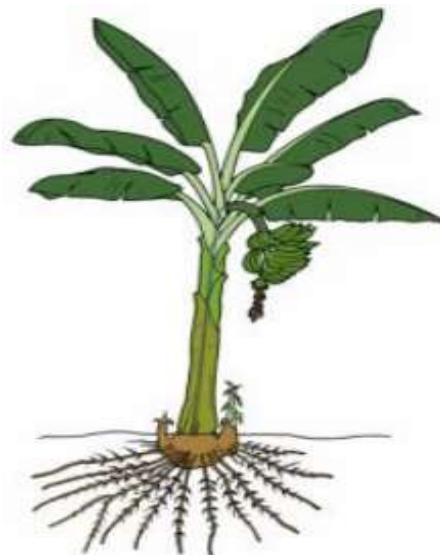
El banano, también conocido como plátano, guineo, guineo maduro, cambur, entre otros, dependiendo del país, es un producto comestible de diversos tipos de plantas herbáceas cuyo nombre científico es *Musa accuminata*²⁴. Se considera una de las

plantas con mayor tamaño y de grandes variedades, donde el guineo dulce uno de los más consumidos en varios países.²⁵

Por lo general, la planta de banano es procedente de zonas con climas tropicales y ciertas zonas de Asia por su clima húmedo²⁶. El tamaño de la planta va a depender de la variedad que se produzca, pero se considera un rango entre 3 a 7 metros de altura, con tallo y hojas de forma curvada, que al brotar tienden a medir aproximadamente 2 metros de alto por 60 centímetros de anchura.⁷

Además, se estima que se han sembrado alrededor de 130 países con un rendimiento de 144 millones ton de fruto anualmente³. La figura 3 muestra una imagen representativa de la planta de banano.

Figura 3. Planta de banano.



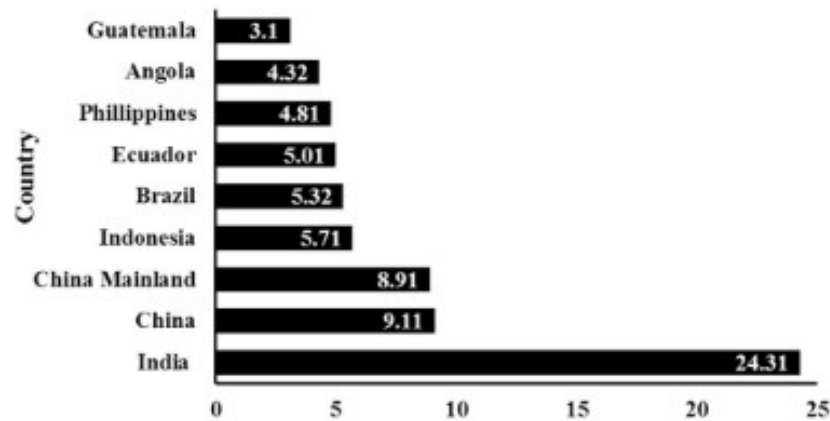
Fuente: Palacios Bau⁷

1.2.1 Producción de banano a nivel mundial y en el Ecuador. El banano es un producto de una planta herbácea del género *Musa*, la cual tiene el segundo lugar entre los frutos más consumidos a nivel mundial. Su producción se da en zonas donde el clima es cálido y templado, tal como se presenta en la India, seguido China, China continental, Brasil y nuestro país, Ecuador. Se considera que se produce aproximadamente 150 millones de toneladas de banano en 140 países.²⁷

En la figura 4, se observa que la India ocupa el primero lugar en el mundo con una producción del 24,31%, lo que equivale a una aproximación de 29,8 millones de ton de fruto aportando a la economía 8\$ millones. Como segundo y tercer lugar se tiene a China y China continental con un tanto por cierto de 9,11% y 8,91% e Indonesia con 5,71% de

banano. En la figura 4 se puede apreciar el porcentaje de la producción de banano total a nivel mundial.

Figura 4. Porcentaje de la producción total mundial.



Fuente: Bhushan et al.²⁵

En el caso de Brasil, este país ocupa el quinto lugar en el mundo con 470 mil hectáreas direccionadas al cultivo de banano, alcanzando una producción del 5,32% de banano, lo que es igual a 6 millones toneladas de fruto²⁸. Y, Ecuador tiene una producción anual de 5,01% considerándose el sexto país con mayor producción de banano.²⁵

Su historia en la producción bananera tiene inicios en el siglo XX, donde por primera vez, se plantó y exportó este fruto de la clase Gros Michael, que actualmente ya no se cultiva. De acuerdo con la FAO, el banano en nuestro país corresponde como la segunda especie con mayor demanda por parte de consumidores internacionales, con un 10% en todas las exportaciones del país.⁷

Cabe mencionar que, es una de las frutas más consumidas por su valor nutricional en la dieta de miles de personas. A pesar de que en el año 2015 se tuvo una disminución del 1% en la producción bananera, las condiciones vegetales y climáticas siguen siendo aptas para su cultivo debido a que muchos agricultores siguen brindando cuidado a las plantaciones en las bananeras.⁷

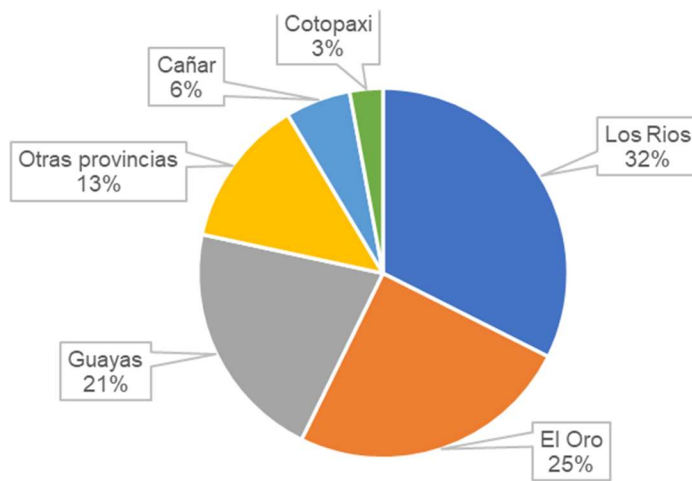
1.2.2 Áreas bananeras en el Ecuador. El nacimiento de grandes, medianos y pequeños productores y exportadores de banano predominan en zonas donde las condiciones climáticas son cálidas y aptas para su producción, lo que ha permitido proveer a los habitantes con una demanda a nivel mundial en todo el año.⁷

De acuerdo con Palacios Mayra⁷, la producción bananera en nuestro país se encuentra en las siguientes áreas: en el Norte: la provincia de Pichincha y Esmeraldas; en el centro:

engloba las bananeras de Quevedo, los Ríos, Cotopaxi y parte del Guayas teniendo a Velasco Ibarra; en el área Oriental-El triunfo: provincia del Cañar con la troncal, Azuay con Sant Ana y Guayas con el triunfo; en el área Naranjal: abarca Tanguel, Naranjal y Balao; y, en el Sur: corresponde a la provincia del El Oro con sus cantones: Pasaje, Santa Rosa, Machala, Guabo y Arenillas²⁹.

El Instituto Nacional de Estadísticas y Censos determina que la provincia de Los Ríos tiene un 32,4% de producción en banano, con el primer lugar en el país, seguido está de El Oro cerca del 24,75%, con un segundo lugar, como tercer lugar está la provincia del Guayas con 21,05% y el 13% lo ocupan el resto de provincias (**Figura 5**).³⁰

Figura 5. Provincias productoras de banano en el Ecuador.



Fuente: Cabrera Zhiminaicela et al.³⁰

1.2.3 Utilidad de los residuos de banano. Durante la cosecha de las plantas de banano se producen una gran cantidad de desechos lignocelulósicos, entre ellos: raquis o pinzote (BR), la piel o cáscara (BP), seudotallo y las hojas de banano, los mismos que, han sido empleados en algunos países como material adsorbente a nivel industrial para atrapar elementos orgánicos, metales con alta densidad, iones con carga negativa, plaguicidas, etc.³

Es más, sus residuos suelen ser aprovechados para la producción de combustibles, como material de empaque y tiras de cartón. Hasta la actualidad, no se han reportado investigaciones sobre el uso de estos residuos en el proceso de adsorción y, mucho menos, como un elemento adsorbente para la separación de tierras raras (RE).³ En la figura 6 se muestra los residuos generados por la planta de banano.

Figura 6. Residuos generados por la planta de banano.



Fuente: Bhushan et al.²⁵

1.2.4 *Raqis de banano.* Uno de los desechos agroindustriales con mayor relevancia presentes en la provincia de El Oro es el raquis de banano o pinzote, en comparación de otros residuos que se obtienen de la planta de banano. A pesar de la gran demanda que se produce en nuestro país, este desecho no es aprovechado de manera adecuada por las industrias, lo que ha provocado que muchos de los racimos obtenidos en la cosecha sean depositados en el suelo para su degradación.³¹

Tabla 3. Composición química del raquis de banano.

Composición	Porcentaje
Celulosa	73,5%
Hemicelulosa	6-8%
Lignina	12,99%
Cenizas	6-8%
Humedad	8,7%

Fuente: Álvarez & Molina³¹

La fibra es uno de los compuestos que abarca la mayor cantidad de porcentaje dentro de la composición química del raquis de banano, el cual, está dividido por 3 polímeros naturales como: celulosa, lignina y hemicelulosa; presentes en la tabla 3. Estas propiedades han permitido que puedan ser empleados para la fabricación de nuevos productos o como material adsorbente, con la finalidad de otorgar un valor agregado.³²

1.2.4.1 *Aplicación como material adsorbente.* El estudio sobre los bioadsorbentes derivados de residuos de banano, como el raquis de banano, ha permitido su aplicación

en la adsorción de insecticidas para los tallos, en metales de alta densidad (pesados) y tintes catiónicos en la corteza del banano.³¹

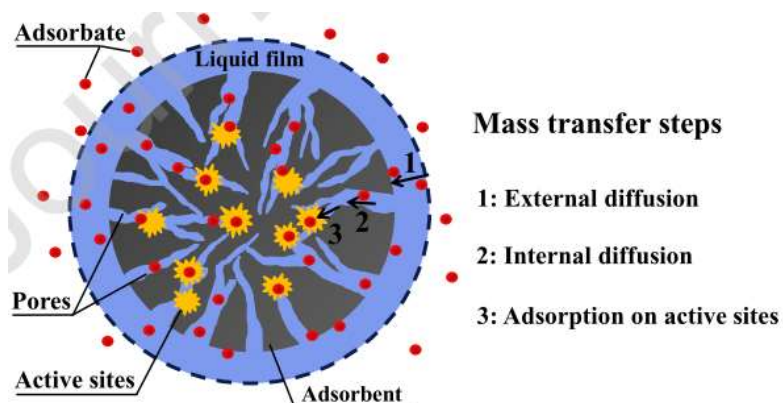
Actualmente, las tierras raras tienen su fuerte auge en las grandes tecnologías, en las fábricas de vidrios para el pulido y coloreado, en imanes a base de óxido férrico, y más. Como claro ejemplo se tiene al Itrio, un elemento indispensable para las lámparas fluorescentes, lo que ha permitido su innovación en lámparas LEDs. También, su aporte se presenta como convertidor catalítico para la polimerización de eteno y en la cerámica por la adición de este mineral.³³

1.3 Adsorción

La adsorción es considerado uno de los métodos más favorables aplicados a la recuperación de elementos de tierras raras (TR) por la facilidad que abarca su proceso y la facultad de poder usar otros tipos de adsorbentes, no solo natural, sino, de origen biológico.³

En definición, consiste en la acumulación y unión de moléculas en la superficie de un material conformada por dos fases: la primera se conoce como fase líquida o gaseosa y representa al adsorbato; y, la segunda es la sólida, conocida como adsorbente. Esta técnica se ha convertido en una de las más empleadas en diversos campos, como en la depuración de aguas residuales para remover contaminantes orgánicos y metales pesados presentes en disoluciones acuosas generadas por acción del hombre, con poco impacto en la naturaleza, económico y eficaz^{14,15}. En la figura 7 se muestra el proceso de adsorción.

Figura 7. Proceso de adsorción.



Fuente: Wang & Guo³⁴

La adsorción química, la cual se basa en la adhesión directa de las moléculas de un líquido o gas en un área (fase sólida) quedando retenidos por medio de poros o de reacción química. Esta fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato da la aparición de nuevos enlaces químicos en la superficie.¹⁵

La adsorción física, una de las técnicas más simples a emplear, se da al entrar en contacto el gas con alguna superficie de un material, gracias a la interacción que existen entre las fuerzas atractivas débiles como: Van der Waals o intercambio de iones.^{14,31}

1.3.1 Bioadsorción y bioadsorbentes. La bioadsorción se determina como una alternativa en la metalurgia extractiva para la recuperación y concentración de metales valiosos empleando disoluciones de residuos y minerales. Es una técnica menos costosa, siendo más accesible para las personas, su proceso no es complejo y no provoca impactos significativos en el medio ambiente³⁵. En otros términos, la bioadsorción tiene la función de separar las partículas con cargas eléctricas, los radioisótopos o las RE a través del contacto pasivo con materiales de bioenergía en disoluciones.³⁶

Por esta razón, en los últimos años se han llevado a cabo muchas aportaciones en la aplicación de bioadsorbente en el proceso de adsorción para la separación de tierras raras (TR).³⁷

Las características físico-químicas en los diferentes tipos de bioadsorbentes, como por ejemplo de algas y plantas, van a depender de la fuente de procedencia³⁸. Además, se han realizados investigación sobre la aplicación de estos bioadsorbente en la adsorción de tierras raras (TR). Una peculiaridad de la biomasa derivada de la agricultura es la funcionalidad aromática que se presentan en los bioadsorbentes, los cuales, brindan zonas con enlaces mucho más resistentes al interrelacionar iones metálicos y, a su vez, ayudan aumentar su rendimiento.^{37,39}

1.4 Desorción

La desorción es una operación opuesta a la adsorción, pues consiste en la obtención o liberación de aquellos elementos que fueron adsorbidos desde la superficie, considerándose como un paso importante dentro del proceso. Para que la desorción sea efectiva, es necesario elegir de manera adecuada el eluyente, ya que, depende de su origen y mecanismos que integran en la adsorción. Entre los diferentes solventes que se aplican se tiene: ácido nítrico, ácido clorhídrico, cloruro de sodio, cloruro de calcio y

tiourea, por ser baratos, no ocasionar daños al material bioadsorbente y amigable ambientalmente.⁴⁰

1.5 Oxidación TEMPO

El radical TEMPO y sus derivados son catalizadores bien establecidos para procesos de oxidación, y ahora se usan ampliamente en síntesis orgánica y aplicaciones industriales como una alternativa suave, segura y económica a reactivos de metales pesados como catalizadores de oxidación altamente selectivos.⁴¹

Cuando se oxida biomasa lignocelulósica con NaClO y cantidades catalíticas de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) y NaBr en agua a pH 10, se generan cantidades significativas de grupos carboxilato de sodio ($\leq 1,7$ mmol/g) introducido en las celulosas oxidadas. Las morfologías fibrosas originales y las estructuras cristalinas de celulosa no se modifican por oxidación.⁴²

1.6 Evaluación del material adsorbente

Un factor importante en la adsorción es la determinación del adsorbente a emplear en la extracción de minerales en disoluciones acuosas, con la finalidad de que el proceso se realice de manera correcta y efectiva³¹. Su clasificación se presenta en 3 grandes grupos: los materiales de naturaleza inorgánica, como gel de sílice y alúmina activada, siendo esta última de superficie polar; polímeros sintéticos, como de intercambio de iones o sales de ácido acrílico, aplicadas en la depuración de aguas residuales; y, carbones, constituidos por bases inorgánicas y orgánicas para limpiar el agua.¹⁴

Otro punto, es el tamaño del poro presente en la superficie del material, lo que permite a las moléculas adsorbidas puedan fijarse en el área y permitir la extracción del elemento. Los poros se dividen en: microporosos, son aquellos con un tamaño menor a 2 nm; los mesoporos con un rango de 2 – 50 nm; y, por último, los macroporos mayor a 100 nm.³¹

1.7 Estudio de pH

Uno de los parámetros relevantes dentro del proceso, además de las isotermas, es el estudio del pH. Este consiste en establecer el grado que poseen los grupos funcionales para atraer un protón H⁺ (protonación) o dar un catión H⁺ (des-protonación), con la finalidad de conocer la configuración del elemento.⁴³

Es decir, a un pH menor la capacidad del proceso disminuye, debido a que el adsorbente se verá envuelto por grandes cantidades de hidrógeno a su alrededor impidiendo que los iones no se fijen en las superficies.⁴⁴

1.8 Estudio de equilibrio

El estudio de equilibrio está conformado por un conjunto de isothermas de adsorción que detallan la capacidad máxima del proceso y la conducta sobre las interrelaciones entre las dos fases: el adsorbato y adsorbente, presentes en la adsorción¹⁵. Es decir, mediante las gráficas se presentan las partículas que fueron adsorbidas en un área dada a temperatura perenne. Existen diferentes modelos de isothermas para el estudio del equilibrio, entre los más empleados son: Langmuir y Freundlich.⁴³

1.8.1 Isotherma de adsorción de Langmuir. La isoterma de Langmuir es muy empleada para determinar la capacidad máxima que tienen las moléculas de los diferentes biosorbentes para poder adherirse a superficies sólidas gracias a la presión de gas, con temperatura y energía de adsorción no variable.^{14,31}

Esto se representa mediante la ec. (1):

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Donde: q_e es la porción de Y^{3+} (ion metálico) retenido por el sólido con unidades de mg/g; $Q_{m\acute{a}x}$ es la máxima capacidad de cubierta de monocapa con unidades de mg/g; b se considera la constante de Langmuir cuyas unidades son dm^3/mg ; y, por último, C_e siendo la concentración del adsorbato (Y^{3+}) en equilibrio con unidades de mg/L.¹⁴

1.8.2 Isotherma de adsorción de Freundlich. La isoterma de Freundlich es un método experimental utilizado para calificar el proceso de adsorción presente en los sistemas homogéneos, incluyendo la adsorción multicapa, gracias a la interrelación que existe en las moléculas atraídas. Es más, dentro del proceso de adsorción la energía que es adsorbida tiende a decrecer en el adsorbente.⁴⁵

Esto se representa mediante la ec. (2):

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde: q_e significa la porción de Y^{3+} (ion metálico-adsorbato) retenido por el sólido con unidades de mg/g; K_f es la capacidad de adsorción en mg/g; C_e siendo la

concentración del adsorbato (Y^{3+}) en equilibrio con unidades de mg/L; n es la fuerza de adsorción.⁴³

1.9 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es un modelo importante para la determinación del mecanismo en el proceso, de esta manera, saber la variación de la concentración en relación al tiempo establecido teniendo en cuenta el proceso de transferencia de masa, la porción adsorbible y las características del adsorbente.³⁴

De acuerdo con Khadir et al.⁴⁶, la cinética abarca tres pasos relevantes dentro del sistema de adsorción:

La técnica de primer-orden o PFO: emplea ecuaciones de primer grado para tener un control sobre la velocidad en las reacciones y reconoce que el proceso se da en el adsorbente, específicamente, en zonas de unión específica. Por lo general, esta técnica se presenta en la adsorción física y representa mediante la ec. (3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

La técnica de segundo-orden o PSO: se presenta en la adsorción química, donde, las ecuaciones de segundo orden están en relación con el índice de adsorción como se muestra en la ec.(4):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

El modelo Elovich se emplea en la adsorción química cuando hay adsorbentes de distinta naturaleza (heterogéneos).

CAPÍTULO II

2. METODOLOGIA

2.1 Ubicación de la investigación

El presente trabajo de investigación será desarrollado en la Universidad Técnica de Machala en el Laboratorio de Investigaciones ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud. Las lecturas de concentración del analito de interés serán realizadas en un equipo de ICP-OES en el laboratorio de suelos del “Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias” (INIAP) ubicado en la ciudad de Quevedo, provincia de los Ríos.

2.2 Muestras de estudio

Se recolectarán 100 Kg de raquis de banano como muestra para la obtención de los materiales adsorbentes. El método de muestreo será aleatorio simple.

2.3 Reactivos, materiales y equipos

2.3.1 Reactivos

- Oxido de Itrio (Y_2O_3)
- TEMPO
- Bromuro de Sodio (NaBr)
- Hipoclorito de sodio (NaClO) 12%
- Cloruro de sodio (NaCl) 0,01M
- Hidróxido de sodio (NaOH) 0,05M- 0,5M
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.05M
- Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) 0.05M
- Ácido clorhídrico (HCl) 0.05M
- Ácido nítrico (HNO_3) 0.01M
- Alcohol Industrial al 96%
- Agua destilada
- Ácido acético (CH_3COOH)

2.3.2 Materiales

- Bata de laboratorio

- Mascarilla
- Vasos de precipitación (25 ml; 50 ml; 100ml; 250 ml; 600 ml; 1000 ml)
- Balones volumétricos (25 ml; 100 ml; 250 ml; 500 ml, 1000 ml)
- Erlenmeyer (250 ml)
- Papel filtro
- Pipetas graduadas
- Pipetas volumétricas
- Micropipetas
- Termómetro
- Espátula
- Embudos
- Matraces Aforados
- Filtros cuantitativos
- Varilla de agitación
- Papel aluminio
- Frascos ámbar
- Vidrio de reloj
- Gradillas
- Tubos falcón
- Tubos de ensayo
- Tamiz
- Mortero
- Pera volumétrica
- Piseta
- Pinzas
- Crisoles
- Cápsulas de porcelana
- Fundas zipper
- Jeringas

2.3.3 Equipos

- Molino de cuchillas
- Tamiz vibratorio (RO-TAP)
- Agitador orbital (INFORS HT CELLTRON)
- Balanza analítica (SHIMADZU AUX 200)

- Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- Agitador digital con calefacción (CIMAREC)
- pH-Metro (OHAUS STARTER 5000)
- Campana de extracción (LABCONCO)
- Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente (ICP-OES).
Modelo: Optima 8000; Marca: Perkin Elmer
- Tanque de argón

2.4 Desarrollo experimental

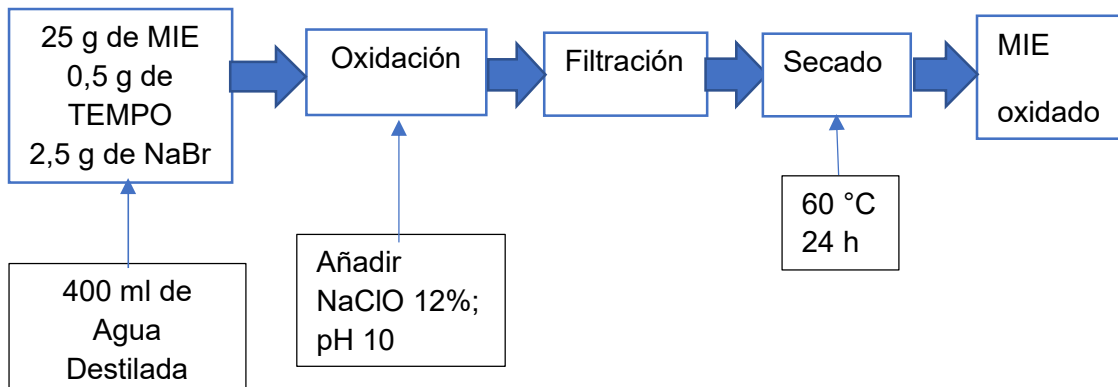
2.4.1 Preparación de la materia prima. El raquis de banano proveniente de la bananera Puerto Grande fue receiptado en el laboratorio de investigaciones a fin de disminuir el tamaño hasta 1 y 2 cm. A continuación, el material paso a una estufa para secarlo, en este proceso se necesita que el material este a una temperatura de 80°C por 48 horas. Finalmente, se llega al tamaño deseado que son 60 y 125 μm para ser almacenado en fundas zipper y así evitar la presencia de humedad y otros factores.⁵

2.4.2 Obtención del material insoluble en etanol (MIE). En este proceso se agregó 20 g de materia prima (60-125 μm) en un vaso de precipitación junto con 400 ml de alcohol industrial 96% y se agitó a 125 RPM durante 24 h, una vez pasado el tiempo se deja que el material se decante para después hacer la filtración donde ocurre la separación del sólido con el líquido. Después se ubica el material en una estufa de aire forzado a 60°C por un tiempo de 24 horas y se almacenó en un recipiente hermetico.³¹

2.4.3 Oxidación del MIA con el reactivo TEMPO (MIE-T). Para el proceso de oxidación del material MIA en presencia del reactivo TEMPO, se pesó 0,5 g de TEMPO, 2,5 g de NaBr y 25 g de MIE, y se vertió en un vaso de precipitación con 400 ml de agua destilada, luego se regulo el pH de la mezcla hasta llegar a un pH de 10 con una solución de NaClO al 12%.

Posteriormente se dejó en agitación por un tiempo de 6 horas para finalmente obtener el material MIE+TEMPO (MIE-T)⁴². Por último se secó en la estufa a 60 °C durante 24 h. La figura 8 muestra el procedimiento de oxidación TEMPO del MIE-T.

Figura 8. Proceso de Obtención del MIE-T



Fuente: Elaboración Propia

2.4.4 Caracterización del material

2.4.4.1 Extraíbles. Se colocó dos papeles filtro en la estufa de aire forzado para la eliminación de la humedad a 65°C por 6 h y luego se pesó el papel. Se peso 5 g de MIE y MIE-T y se los disolvió con 250 ml de etanol al 96% para dejarlo en agitación a 125 RPM durante 24 h. Después se hizo una filtración de las dos muestras y luego se secó la parte retenida a 65°C por un tiempo de 24 h. Finalmente se pesó el papel filtro con el material. El peso final será la resta del peso del material con el papel filtro menos el papel filtro y el peso inicial serán los 5 g que se pesaron al inicio. Con la ec. (5) se determinó el porcentaje de extraíbles de la muestra tratada.⁴⁷

$$\%Extraíbles = \frac{P_0 - P_f}{P_0} \times 100 \quad (5)$$

Dónde:

P₀: Peso inicial.

P_f: Peso final.

2.4.4.2 Holocelulosa. La determinación del porcentaje de holocelulosa se realizó mediante el método ASTM D 1104, donde se pesó 3 g de cada material para ser desplazado a un matraz de 250ml, al cual se agregará agua desionizada con 200µL de ácido acético e hipoclorito de sodio 1g del mismo. Luego se llevó el matraz a un baño maría manteniendo la temperatura en un rango entre 75-80 °C, y se colocó un papel Parafilm en el matraz con una perforación de tal manera permite la expulsión de gases. Pasado una 1 hora se agregarán las mismas cantidades de hipoclorito de sodio y ácido

acético para conseguir un mejor blanqueamiento. A continuación, la muestra será llevada a un choque térmico con agua a 10°C, seguidamente es filtrada para ser llevada a 105°C dentro de la estufa. Por último, se ubicará en un desecador y pesado para el cálculo de porcentaje en holocelulosa. A continuación, se muestra la ec. (6) para determinar el % de holocelulosa.⁴⁸

$$\%Holocelulosa = \frac{P_f \times 100}{P_o} \quad (6)$$

Dónde:

P_o: Peso inicial

P_f: Peso final

2.4.4.3 Celulosa. Para la preparación de la celulosa se pesaron 3 g de material insoluble en etanol y oxidado con TEMPO, a continuación se trató con ácido acético (CH₃COOH) (1% v/v) y clorito de sodio (NaClO₂) (1% p/v), se procedió a dejar en agitación lenta durante 1 hora a 85°C, se deberá añadir un estimado de reactivo hasta que el material se aprecie un color beige blanquecino, seguidamente se añadió NaOH al 17,5% por un periodo de 30 minutos seguido de este paso se agrega agua destilada para diluir el NaOH al 7,5%, de nuevo se agregó ácido acético (10% p / v), luego se lavó con agua destilada, se filtró y finalmente se secó a 65°C en una estufa de aire forzado. Para calcular el % de celulosa se usó la ec. (7)⁴⁸:

$$\%Celulosa = \frac{P_f \times 100}{P_o} \quad (7)$$

Dónde:

P_o: Peso inicial

P_f: Peso final

2.4.4.4 Hemicelulosa. La diferencia de rendimiento de celulosa y holocelulosa nos permitió calcular la cantidad de hemicelulosa que este contenida dentro de los materiales lignocelulósicos. La determinación de hemicelulosa será ejecutada en base al despeje de la ec. (8)⁴⁸.

$$\%Holocelulosa = \%Celulosa + \%Hemicelulosa$$

$$\%Hemicelulosa = \%Holocelulosa - \%Celulosa \quad (8)$$

2.4.4.5 *Lignina*. Se utilizó el método Klason⁴⁹, donde se tuvo que pesar 1,5 g de MIE y MIE-T en un vaso de precipitación de 50 ml. Antes de esto se preparó una solución de H₂SO₄ al 72 %, y se añadió 15 ml a cada muestra. Esperamos a que las muestras cambien de color negro y mantuvimos una constante agitación por 2 h. Después se vaciaron las muestras en vasos de precipitación de 1 L para diluir con agua destilada hasta bajar la concentración del H₂SO₄ al 4% y luego se deja en ebullición suave por 4 horas para después decantar y filtrar las muestras. Mientras tanto se pesa un crisol limpio, seco y etiquetado en donde se ubica la muestra con el papel filtro en la estufa en un rango de temperatura de 65°C a 75°C por 24 h, luego se lleva la muestra a un desecador y se procede a determinar el peso de la muestra, se utiliza la ec. (9) para determinar el porcentaje de lignina presente, la ecuación se basa en el peso de la muestra después del secado y de la hidrólisis ácida.⁵⁰

$$\%Lignina = \left(\frac{P_f}{P_o} \right) \times 100 \quad (9)$$

Dónde:

P_o: Peso inicial

P_f: Peso final

2.4.5 *Preparación de la solución patrón de Itrio*. Para la preparación de una solución patrón de 500 ml de itrio, primero se calculó la cantidad de óxido de itrio necesaria para preparar la solución, que en este caso fue 1.26 g. Luego se colocó 200 ml de agua destilada en un vaso de precipitación y se calentó a 100 °C, mientras que se le iba agregando el óxido de itrio en constante agitación y también se le agregó alícuotas de ácido nítrico concentrado, hasta un total de 3 ml⁵¹. Luego se dejó la solución a temperatura ambiente para que se enfrié y después se aforo en un balón volumétrico de 500 ml. De esta manera obtenemos la solución de 2000 ppm de itrio o solución patrón. Para determinar la cantidad de óxido de itrio necesario para la solución se aplicó la ec. (10)⁹:

$$con \times \frac{Pm}{Z} \times \frac{V_p}{V_t} \quad (10)$$

Dónde:

Conc: concentración a preparar (g/L)

Pm: peso molecular del compuesto (Y₂O₃)

Z: peso atómico del elemento (Y)

Vp: volumen a preparar (L)

2.4.6 *Dilución de la solución de óxido de itrio.* Para diluir la solución patrón de óxido de itrio de 2000 ppm a 100 ppm, primero se calculó el volumen necesario para hacer la disolución a través de la ecuación 6. Se necesitó una alícuota de 12,5 ml de la solución patrón, misma que se vertió en un balón volumétrico de 250 ml para aforar con agua destilada⁹. De esta manera obtenemos nuestra solución de 100 ppm de óxido de itrio. Para determinar el volumen necesario para hacer la disolución se utilizó la siguiente ec. (11)⁹:

$$C1 \times V1 = C2 \times V2 \quad (11)$$

Dónde:

C1: Concentración inicial

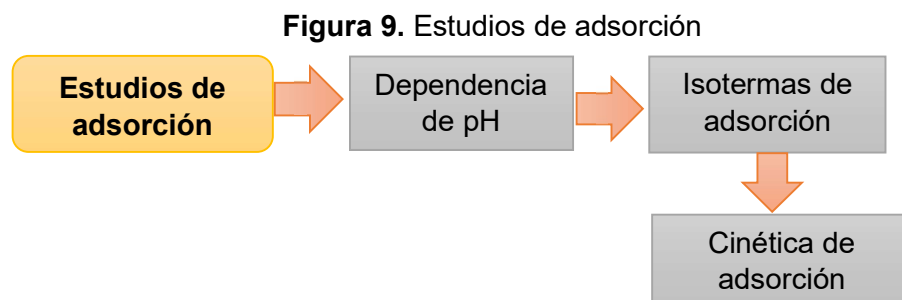
V1: Volumen inicial

C2: Concentración deseada

V2: Volumen a preparar

2.4.7 Estudios de adsorción

La figura 9 muestra las evaluaciones realizadas a los materiales obtenidos:



Fuente: Elaboración Propia

2.4.7.1 *Dependencia de pH.* Para empezar se vertió 100 ml de la solución itrio de 100 ppm en 3 vasos de precipitación, y se llevaron a valores diferentes de pH que fueron de 1, 3 y 5 con la ayuda de soluciones de HNO₃ o Na(OH) (0.1 o 1 N) para llegar al pH requerido⁹. Luego se pesaron aproximadamente 0,025 g de cada material adsorbente (MIE y MIE-T) en tubos falcón, y se agregó 25 ml de solución de itrio. Cabe mencionar que las pruebas se las realizó por duplicado. Las muestras se dejaron en agitación por 24 h a 125 RPM para posteriormente filtrarlas. Para determinar la concentración final de itrio de las muestras, estas fueron analizadas en un equipo ICP.³¹

2.4.7.2 *Isotermas de adsorción.* Para preparar las disoluciones se tomaron 200 ml de la solución de itrio a 2000 ppm y se llevó a pH 5. A partir de la nueva solución patrón de

itrio preparada se tomaron alícuotas para preparar soluciones de itrio a diferentes valores de concentraciones que fueron de 0, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750, y 1000 mg/L de solución⁹. Se pesó 0.025 g de cada material en tubos falcón y se agregó 25 ml de cada solución. Las pruebas se las realizó por duplicado y se dejaron en agitación por 24 h a 125 RPM. Pasado ese tiempo las muestras fueron filtradas tomando alícuotas de 10 ml y llevadas a lectura en el equipo ICP⁹. Para el ajuste de los datos experimentales se usó modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.⁵²

2.4.7.3. Cinética de adsorción. Para empezar, se prepararon dos soluciones de itrio de 500 ml a 100 ppm de concentración y ajustadas a pH 5. Se colocó alrededor de 0,5 g de cada material adsorbente⁵³. La solución junto con el material se mantuvo en constante agitación a 125 rpm durante 4 horas, se tomó una alícuota de 10 ml al primer contacto como valor referencial al tiempo 0, y en un lapso de dos horas se iba tomando una alícuota de 10 ml en un intervalo de 10 minutos y, después de esas 2 horas se procedió a tomar muestras cada 20 minutos hasta finalizar el tiempo. Al final todas las muestras fueron filtradas y leídas en el equipo de absorción atómica.³³

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Aislamiento de los materiales lignocelulósicos.

El raquis de banano en su estructura molecular está constituido por compuestos que son solubles al alcohol como la glucosa y xilosa. Esta parte del banano también está conformado por biopolímeros como la hemicelulosa, celulosa y lignina que pueden ser extraídos siguiendo la metodología establecida.⁵⁴ Por tal razón se mostrarán los resultados de los procesos a continuación:

3.1.1 Determinación de extraíbles. El objetivo de insolubilizar el material del raquis de banano con alcohol es separar todos esos compuestos que pueden afectar al proceso de adsorción de itrio, estos compuestos son monosacáridos solubles como la xilosa y glucosa, así mismo este material fue utilizado para la obtención del otro material adsorbente oxidado con TEMPO. En la siguiente tabla 4 se puede observar el porcentaje de extraíbles de los dos materiales:

Tabla 4. Porcentaje de extraíbles en raquis de banano

Material	P ₀ (g)	P _f (g)	%Extraíbles
Material Insoluble en Etanol (MIE)	5,0029	4,1321	17,40
MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)	5,0045	4,3923	12,23

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos del porcentaje de extraíbles para el bioadsorbente MIE son de 17,40% de extraíbles, mientras que para el MIE-T se obtuvo un 12,23% de extraíbles, siendo MIE el que contiene un porcentaje de extraíbles mayor MIE-T.

3.1.2 Determinación de holocelulosa. La holocelulosa está compuesta por celulosa y hemicelulosa, y también se caracteriza por ser uno de los componentes que más abunda en los materiales lignocelulósicos.⁴⁸ Para obtener el porcentaje de holocelulosa se siguió la metodología de la norma ASTM D-1104 para los materiales bioadsorbentes (MIE y MIE-T) representados en la tabla 5:

Tabla 5. Porcentaje de holocelulosa en MIE y MIE-T

Material	P₀ (g)	P_f (g)	%Holocelulosa
Material insoluble en etanol (MIE)	3,0215	1,7912	59,28
MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)	3,0105	1,5691	52,12

Fuente: Elaboración propia

A través del proceso para la determinación de holocelulosa, se obtuvo 59,28% de holocelulosa en el MIE y un 52,12% de holocelulosa en el MIE-T, siendo el MIE el porcentaje más alto que el de MIE-T, esto se debe a degradación de la lignina y clarificación de las muestras por el ácido acético.⁴⁸

3.1.3 Determinación de celulosa. Para obtener el porcentaje de celulosa de cada material bioadsorbente se siguió la metodología correspondiente donde se utilizan reactivos como el hidróxido de sodio, clorito de sodio y ácido acético que permiten el blanqueamiento.⁵⁵ En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6. Porcentaje de celulosa en MIE y MIA-T

Material	P₀ (g)	P_f (g)	%Celulosa
Material Insoluble en Etanol (MIE)	3,0046	1,4351	47,76
MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)	3,0198	1,3127	43,46

Fuente: Elaboración propia

Mediante la determinación de celulosa, se obtuvo un 47,76% para el MIE y un 43,46% de celulosa para el MIE-T, siendo el porcentaje de celulosa del MIE el más alto. Existe una diferencia de 4,3% entre el MIE y MIE-T.

3.1.4 Determinación de hemicelulosa. Para determinar los porcentajes de hemicelulosa de los materiales adsorbentes se calculó mediante la diferencia entre los porcentajes de holocelulosa y celulosa. Los resultados se los muestra en la tabla 7:

Tabla 7. Porcentaje de hemicelulosa en MIE y MIE-T

Material	%Holocelulosa	%Celulosa	%Hemicelulosa
Material Insoluble en Etanol (MIE)	59,28	47,76	11,52
MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)	52,12	43,46	8,66

Fuente: Elaboración propia

Por medio de la determinación de hemicelulosa, se obtuvo un 11,52% de hemicelulosa para MIE, y un 8,66% de hemicelulosa para MIE-T, siendo el MIE más alto que el MIE-T, los cuales fueron obtenidos mediante la diferencia de porcentajes de holocelulosa y celulosa.

3.1.5 Determinación de lignina. Para obtener los porcentajes de lignina se utilizó el método de Klason. Este método consistió en realizar una hidrólisis ácida, o ataque químico.⁵⁶ La tabla 8 muestra los resultados que se obtuvieron:

Tabla 8. Porcentaje de lignina en MIE y MIE-T

Material	P₀ (g)	P_f (g)	%Lignina
Material Insoluble en Etanol (MIE)	1,5025	0,3628	24,14
MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)	1,5008	0,1970	13,12

Fuente: Elaboración propia

Mediante la determinación de lignina, dio como resultado que el porcentaje de lignina en el MIE es mayor en relación al porcentaje de MIE-T. Los resultados nos indican que existe una diferencia de 11,02% entre el MIE y MIE-T, siendo el MIE-T el valor más bajo, este valor se dio debido a que, para la obtención del MIE-T, se realizó una oxidación con el reactivo TEMPO manteniendo un pH de 10 y a partir de esto se determinó lignina aplicando hidrólisis ácida al 72%.

3.1.6 Composición de MIE y MIE-T. Para la composición de los bioadsorbentes MIE y MIE-T se llevaron a cabo varios métodos que nos permitieron determinar el porcentaje de extraíbles, holocelulosa, celulosa, hemicelulosa y lignina, que son componentes de

los materiales utilizados. En la tabla 9, se muestra la composición de ambos materiales adsorbentes.

Tabla 9. Composición de MIE y MIE-T

Material	% Extraíbles	% Holocelulosa	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina
Material Insoluble en Etanol (MIE)	17,40	59,28	47,76	11,52	24,14
MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)	12,23	52,12	43,46	8,66	13,12

Fuente: Elaboración propia

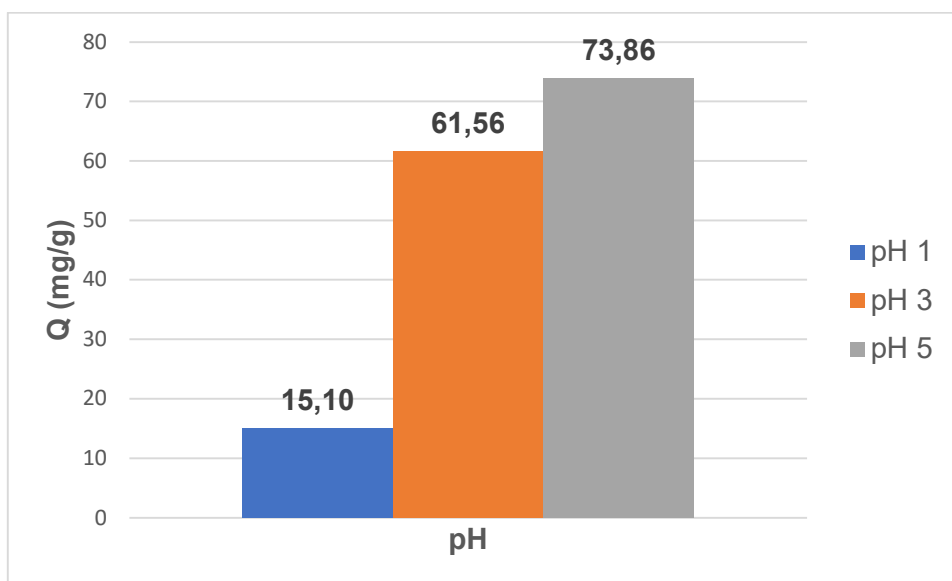
Mediante los estudios de caracterización del MIE y MIE-T, se determinó que los porcentajes de los componentes que contiene el material insoluble en etanol es más alto que el mismo material oxidado con el reactivo TEMPO. Esto se debe a que el bioadsorbente MIE-T pudo haber perdido parte de sus componentes en el proceso de oxidación donde se trabajó a pH básicos de 10.⁴²

3.2. Estudios de adsorción

3.2.1 Estudio de pH. La distribución de solutos en fase de acuosa requiere un pH óptimo para la adsorción de solutos. A partir de los datos obtendremos un resultado preciso sobre el pH favorable para el proceso de adsorción de itrio.

Para realizar el estudio de pH para la adsorción de itrio (Y^{3+}) se experimentó con tres valores distintos de pH (1, 3 y 5) para cada material adsorbente: MIE y MIE-T. En la figura 10 se puede observar que el material adsorbente (MIA) a pH 5 demuestra un mejor comportamiento con una capacidad de absorción $73,86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

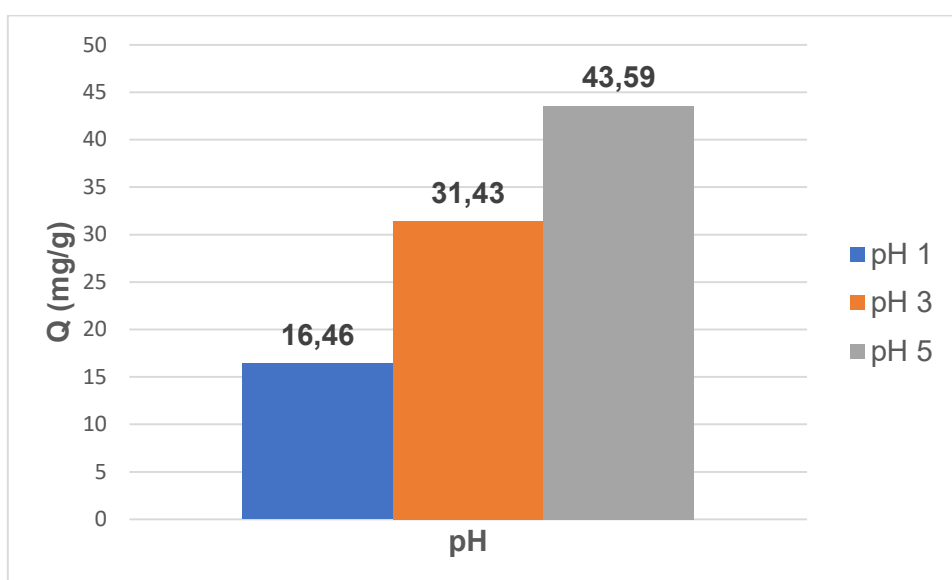
Figura 10. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del MIE



Condiciones: Dosis: 1 g.L^{-1} , volumen: 25 ml, agitación: 120 rpm, tiempo de contacto: 24 horas, temperatura: 25°C , concentración inicial: 100 ppm.

Así mismo, en la figura 11 el material absorbente oxidado con TEMPO (MIA-T) denota una mayor capacidad de adsorción a pH 5. Sin embargo, la capacidad de adsorción fue mayor para el MIE que el MIE-T a pesar de que se trabajó en el mismo nivel de pH en las pruebas realizadas.

Figura 11. Efecto del pH en la capacidad de adsorción del MIE-T



Condiciones: Dosis: 1 g.L^{-1} , volumen: 25 ml, agitación: 120 rpm, tiempo de contacto: 24 horas, temperatura: 25°C , concentración inicial: 100 ppm.

En general, las partículas de MIE y MIE-T muestran la máxima adsorción a pH 5. Por el contrario, los dos materiales realizaron la adsorción más baja a pH 1. En la tabla 10 se muestra los resultados obtenidos del estudio de pH de forma simplificada.

Tabla 10. Resultados del estudio de pH

Código	pH	%Adsorción	Capacidad de adsorción (mg. g ⁻¹)
MIE	1	15,672	15,105
MIE-T	1	17,447	16,416
MIE	3	67,738	61,566
MIE-T	3	32,425	31,431
MIE	5	76,517	73,860
MIE-T	5	46,792	43,595

Fuente: Elaboración propia

El parámetro de pH tiene un importante papel en el proceso de adsorción, ya que afecta de manera significativa a que los grupos funcionales que se encuentran en la biomasa se activen y también la solubilidad de los metales. La influencia de las fuerzas electrostáticas es crucial para explicar los fenómenos de dependencia del pH en la adsorción de itrio en los dos materiales derivados del raquis de banano. Los grupos funcionales en presencia de valores de pH bajos no se encuentran disociados y, por lo tanto, su capacidad de enlazarse a los iones de itrio presentes en la solución disminuye. Por lo contrario, al haber un incremento de pH las cargas negativas presentes en la biomasa aumentan, lo que ayuda a la formación de enlaces con los iones de itrio, mejorando así el porcentaje de remoción del soluto de interés.^{3,23}

3.2.2 Estudio de equilibrio. Las curvas de isoterma de adsorción en equilibrio representan los fenómenos entre la fase sólida y el ambiente acuoso en los que puede ocurrir una retención, liberación o movilidad de una sustancia a una temperatura y pH constantes.³ El uso de modelos matemáticos proporciona parámetros fisicoquímicos que describen información sobre los mecanismos de adsorción, las propiedades de la superficie, la afinidad de los adsorbentes y la distribución de las moléculas en las fases sólidas.⁵⁷

Este estudio de isotermas de adsorción permite analizar y evaluar la interacción entre el adsorbente y el adsorbato en el punto de equilibrio.⁵⁷ Mediante la aplicación de ecuaciones de equilibrio se puede establecer la máxima capacidad de adsorción a través de los valores obtenidos en el equipo ICP. Como es de conocimiento se utilizaron

dos materiales adsorbentes (MIE y MIE-T). En la tabla 11 se muestra los resultados obtenidos en el estudio de equilibrio de los bioadsorbentes.

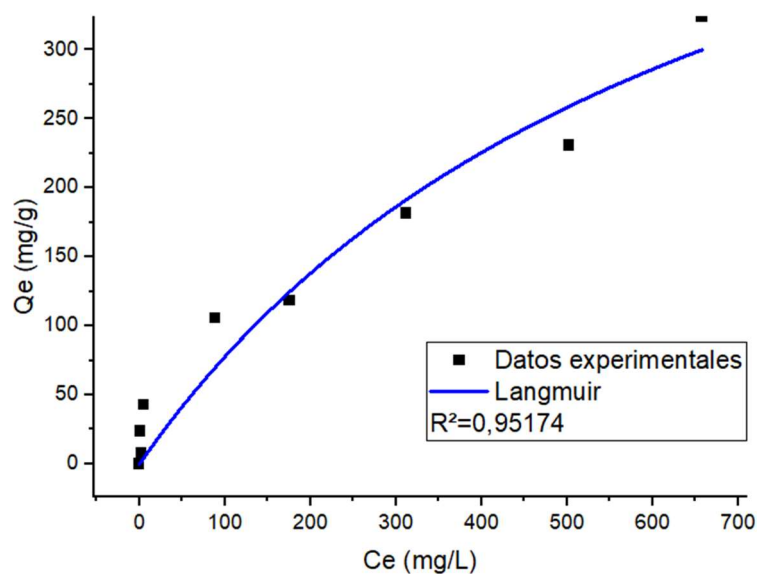
Tabla 11. Resultados de Isotermas de Langmuir y Freundlich de MIE y MIE-T

Modelo Matemático	Formula	Parámetro	Valores		Unidades
			MIE	MIE-T	
Isoterma de Langmuir	$Q_e = \frac{Q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$	Qmax	329,28	492,995	mg. g ⁻¹
		b	0,004	0,0017	-
		R ²	0,951	0,964	-
Isoterma de Freundlich	$Q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}}$	K _f	12,900	5,260	mg. g ⁻¹
		n	2,179	1,652	-
		R ²	0,971	0,969	-

Fuente: Elaboración propia

3.2.2.1. *Isoterma de Langmuir.* El modelo matemático de Langmuir relaciona la concentración del analito de interés (C_e) y la capacidad de adsorción del bioadsorbente (Q_e), además, se asume que la adsorción máxima sucede cuando el adsorbato llega a saturar la superficie del adsorbente formando una capa del analito.⁵⁸

Figura 12. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Y³⁺ del MIE.



Fuente: Elaboración propia

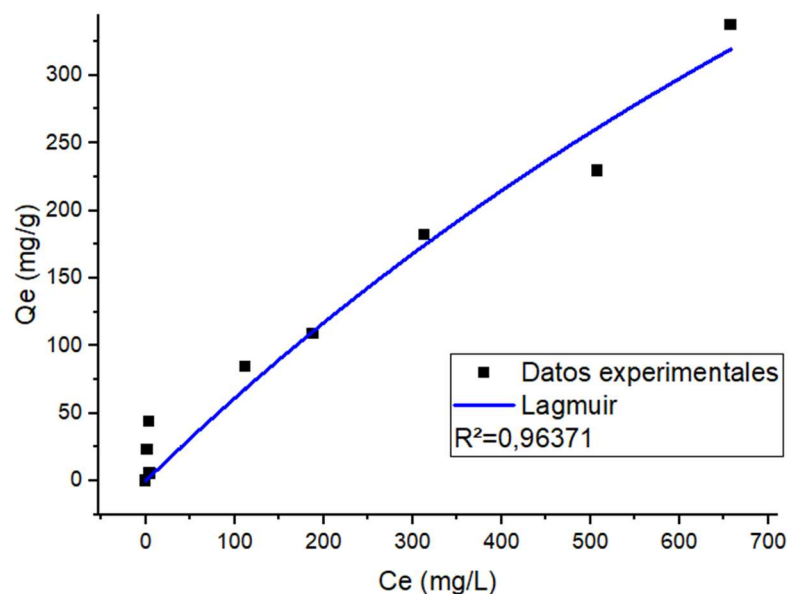
Condiciones: Temperatura ambiente (25°C); dosis 1g.L⁻¹; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo de contacto 24 horas.

En la figura 12 se muestra la curva de equilibrio obtenida con los experimentales. Los cuales fueron ajustados al modelo matemático de la Isoterma de Langmuir para el material insoluble en etanol en la adsorción de Y^{3+} .

Según los datos en la tabla 11, nos demuestra que los iones de itrio se adsorbieron de manera eficiente por el material insoluble en etanol, dado que el ajuste para la isoterma de Langmuir, tuvo un $Q_{max} = 329,280 \text{ mg de } Y^{3+} \cdot g^{-1}$ y, un $R^2 = 0,95174$.

En la siguiente figura 13 se visualiza el ajuste de los datos experimentales que se obtuvieron con el MIE-T. usando el modelo de Langmuir.

Figura 13. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Y^{3+} del MIE-T.



Fuente: Elaboración propia

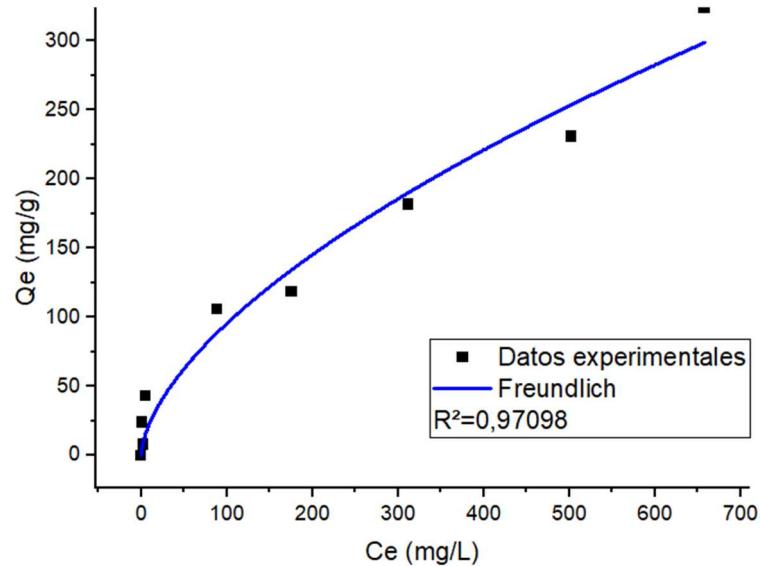
Condiciones: Temperatura ambiente (25°C); dosis $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo de contacto 24 horas.

Acorde a los datos en la tabla 11, de igual manera en este caso los iones de itrio se adsorbieron de manera apropiada por el material insoluble en etanol oxidado con TEMPO, dado que el ajuste para la isoterma de Langmuir, tuvo un $Q_{max} = 492,995 \text{ mg de } Y^{3+} \cdot g^{-1}$ y, un coeficiente de correlación $R^2 = 0,96371$.

3.2.2.2 Isoterma de Freundlich. La isoterma Freundlich al igual que el modelo de Langmuir relaciona la concentración (C_e) y la capacidad de adsorción (Q_e), pero este interactúa con la adsorción en superficies heterogéneas y lo que vendría a ser la multicapa del adsorbente. Los valores n y K_f , significan la intensidad de la adsorción y la capacidad de adsorción.⁵⁹ En la siguiente figura se visualiza el ajuste obtenido con

los datos experimentales del material insoluble en etanol aplicando el modelo de Freundlich.

Figura 14. Isotherma de Freundlich para la adsorción de Y^{3+} del MIE.



Fuente: Elaboración propia

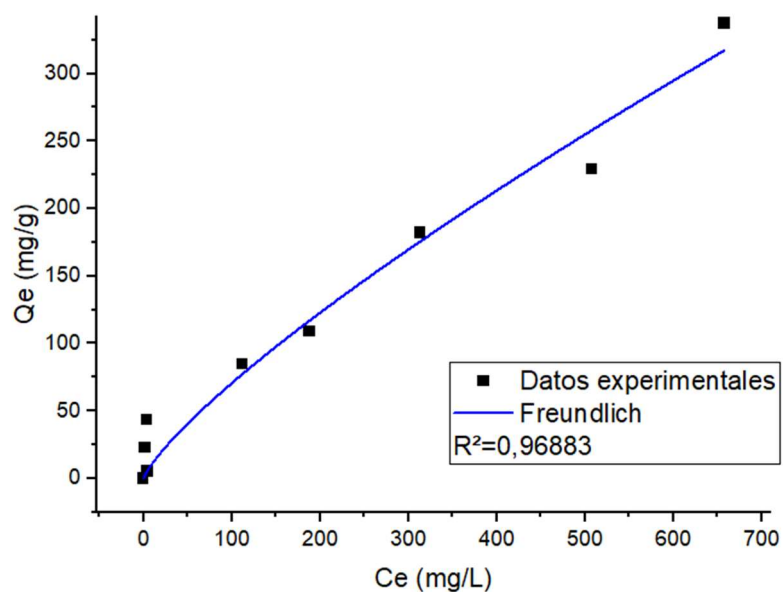
Condiciones: Temperatura ambiente (25°C); dosis 1g.L⁻¹; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo de contacto 24 horas.

Los datos del material insoluble en etanol (MIE) en la tabla 10, evidencian la interacción del bioadsorbente y el analito itrio. El parámetro (K_f) fue 12,900 mg de Y^{3+} . g⁻¹ MIE y un $R^2 =$ de 0,97098.

Según la tabla 11 se evidencia que el MIE-T tiene una mejor capacidad de adsorción que el MIE, utilizando el modelo matemático de Langmuir. El modelo de Freundlich demuestra un mejor ajuste en los dos materiales bioadsorbentes con respecto a los datos experimentales. Al ser el modelo de Freundlich la isoterma que mejor se ajustó, se puede interpretar que la adsorción de los iones del itrio fue una adsorción de multicapa (primero se ocuparon los sitios energéticos más activos y luego la superficie), es decir, hubo una adsorción de una superficie con una distribución de energía heterogénea.⁶⁰

En la figura 15 se observa el ajuste del modelo no lineal de la isoterma de Freundlich para el material insoluble en etanol oxidado con TEMPO (MIE-T). Según los datos en la tabla 11, utilizando el modelo de Freundlich en MIE-T obtenemos que $K_f =$ 5,260 mg de Y^{3+} . g⁻¹ de MIE-T y un $R^2 =$ 0,96883.

Figura 15. Isotherma de Freundlich para la adsorción de Y^{3+} del MIE-T.



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo de contacto 24 horas.

Los materiales (MIE y MIE-T) presentan una mayor adsorción que todos los demás materiales probados a partir de biorecursos, siendo su capacidad solo comparable a la de las macroalgas.

Los biorresiduos de raquis de banano mejoran la comerciabilidad del proceso de recuperación de itrio, ya que son materiales de bajo costo, biodegradables y ampliamente disponibles, lo que representa ventajas notables para la adsorción sobre otras técnicas de extracción utilizadas para la recuperación/remoción de metales de la fase acuosa (es decir, extracción sólido-líquido, flotación, coagulación, floculación, extracción por solventes, intercambio iónico, coprecipitación), que generalmente requieren reactivos químicos peligrosos o instalaciones complejas.³

En la tabla 12, se indica un cuadro comparativo de diferentes bioadsorbentes aplicados a la adsorción de itrio. La capacidad de adsorción de MIE y MIE-T para Y^{3+} son evidentemente superior a la de los hongos, levaduras, Pleurotus ostreatus pretratados con NaOH, alginatos de calcio y sodio. Los materiales adsorbentes de esta investigación se comparan de manera cercana con las nanofibras de celulosa + Cy923 + MTMS y las nanofibras de celulosa + TEMPO. Por lo tanto, los resultados del presente estudio

indicaron que MIE y MIE-T son bioadsorbentes eficientes para la remoción de itrio de soluciones acuosas.

Tabla 12. Capacidad de adsorción de diferentes bioadsorbentes aplicados a la adsorción de itrio

Absorbente	Condiciones de adsorción	Qmax (mg/g)	Referencias
Hongos	pH: 4,5	35-40	61
Levaduras	pH: 4,5	12-15	61
Pleurotus ostreatus pretratado con NaOH	50 mg/L de Y ³⁺ , 150 mg/L de peso seco. celda, pH 6,5, 30 °C, 175 rpm, biosorción 2 h	35.27	62
Alginatos de calcio	pH 4,0, velocidad de agitación 200 rpm, 500 mg/L Y(III)	97,79	63
Alginatos de sodio	pH 6,0, velocidad de agitación 200 rpm, 500 mg/L Y(III)	126,3	63
Serratia marcescens	pH 5,5, velocidad de agitación 169 rpm, 56,41 mg/L, la dosis de biosorbentes de 0,33 g/L	123,65	64
Espumas de carbón a partir de taninos condensados	pH 3, T=25°C, dosis 1 g.L-1, velocidad de agitación 90 rpm; tiempo 24h.	53,16	14
Nanofibras de celulosa +Cy923+ MTMS	pH 1, dosis 1 g.L-1, T= 25°C, velocidad de agitación 150 rpm, tiempo 24h.	1072	9
Nanofibras de celulosa + TEMPO	pH 5, dosis 1 g.L-1, T=25°C, velocidad de agitación 150 rpm, tiempo 24 h.	200	33
MIE	pH 5, dosis 1g.L-1, T=25°C, velocidad de agitación 120 rpm; tiempo 24 h.	329,28	Esta investigación
MIE-T	pH 5, dosis 1g.L-1, T=25°C, velocidad de agitación 120 rpm; tiempo 24 h.	492,995	Esta investigación

Fuente: Elaboración propia

3.2.3 Estudio cinético. Un estudio de cinética de adsorción es crucial para establecer los parámetros de diseño del reactor y el escalado del proceso de recuperación de REE, las tasas de adsorción y los mecanismos limitantes; así como la energía de activación del proceso.³

En este estudio se utilizaron dos modelos matemáticos que son cinética de Pseudo Primer Orden (PPO) y Pseudo Segundo Orden (PSO), Q_t y Q_e representan la capacidad de absorción de iones de itrio en mg.g^{-1} en relación a las constantes de velocidad son K_1 y K_2 y el tiempo (t)³⁴. En la tabla 13 se observa los datos obtenidos de los modelos cinéticos para los dos materiales bioadsorbentes en un rango de tiempo de 0-240 min.

Tabla 13. Resultados de los modelos cinéticos PPO y PSO para MIE y MIE-T

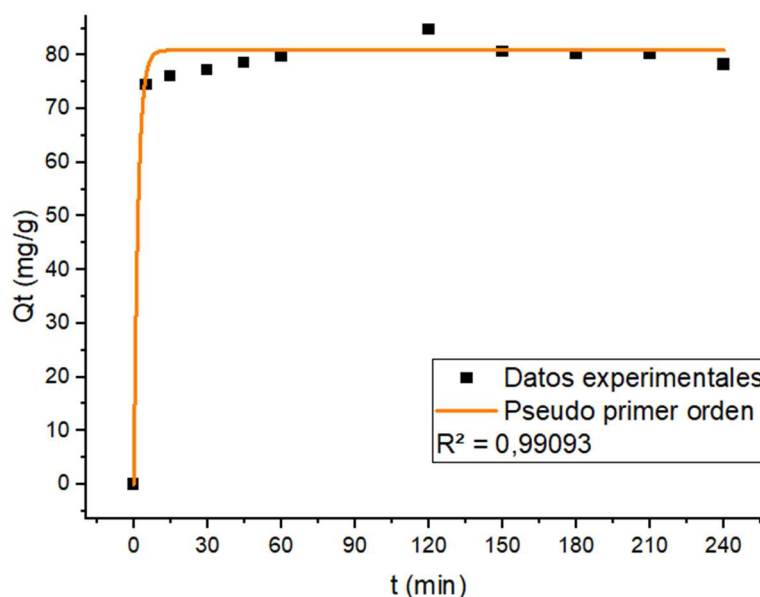
Modelo Matemático	Formula	Parámetro	Valores		Unidades
			MIE	MIE-T	
Pseudo primer orden	$Qt = Qe(1 + e^{-k_1 t})$	Qe	80,905	80,500	mg. g ⁻¹
		K ₁	0,573	0,519	-
		R ²	0,990	0,978	-
Pseudo segundo orden	$Qt = \frac{Qe^2 * K_2 * t}{1 + K_2 * Qe * t}$	Qe	80,485	79,951	mg. g ⁻¹
		K ₂	-2,889	1,029	-
		R ²	0,988	0,973	-

Fuente: Elaboración propia

3.2.3.1 *Pseudo primer orden.* El modelo PPO se ajusta al proceso conocido como fisisorción donde el adsorbato, en nuestro caso el itrio, se enlaza a la superficie del bioadsorbente a través de una interacción física. Además, existe una fuerza de interacción débil debido a la perturbación mínima en la fisisorción.⁶⁵ Este modelo describe los mecanismos de extracción sólido-líquido del proceso, y por ello es muy utilizado en estos casos.⁶⁶

En la figura 16 se representa la curva de los datos experimentales con el material bioadsorbente MIE y su ajuste utilizando el modelo PPO para la adsorción de itrio. En la tabla 13 se observa un R² de 0,990 y un Qe de 80.905 mg de Y³⁺.g⁻¹ de MIE.

Figura 16. Modelo cinético PPO del bioadsorbente MIE

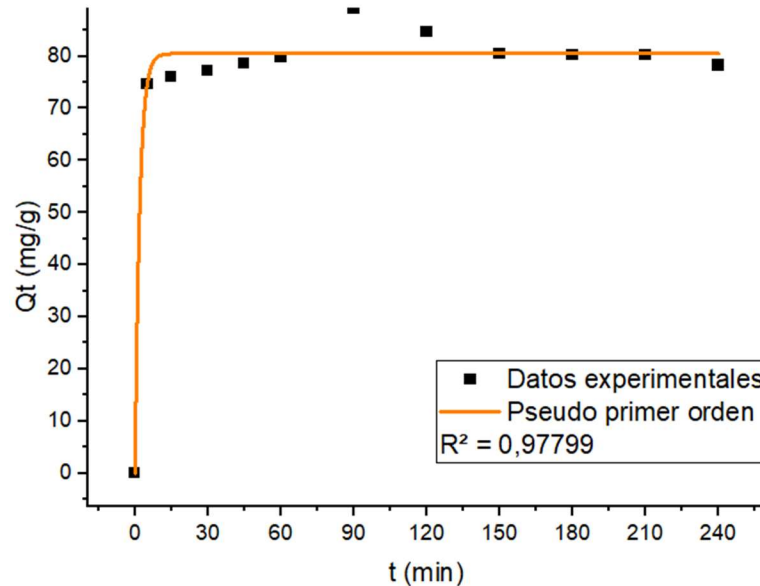


Fuente: Elaboración propia

Condiciones: C_0 100 mg. L⁻¹; temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo 240 min.

En la figura 17 se muestra la curva del modelo cinético PPO para el MIE-T. En la tabla 13 se observa que tiene un $R^2=0,978$ y un $Q_e = 80,500$ mg de Y^{3+} .g⁻¹ de MIE-T.

Figura 17. Modelo cinético PPO del bioadsorbente MIE-T



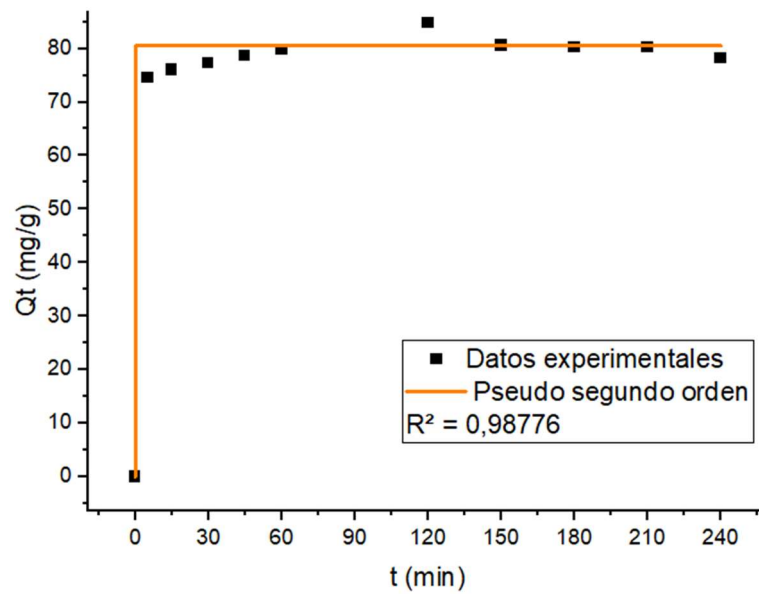
Fuente: Elaboración propia

Condiciones: C_0 100 mg. L⁻¹; temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo 240 min.

3.2.3.2 Pseudo segundo orden. El modelo pseudo segundo orden (PSO) se relaciona con la quimisorción donde se indica que va a existir reacción química entre el adsorbato y la superficie³⁴. Entonces la tasa de adsorción dependerá del número de sitios activos que tenga la superficie del adsorbente.⁶⁵

En figura 18 se muestra los datos experimentales ajustados al modelo cinético PSO para el MIE, en donde se obtuvo un $R^2=0,988$ y una capacidad de adsorción en equilibrio de 80,485 mg de Y^{3+} . g⁻¹ de MIE.

Figura 18. Modelo cinético PSO del bioadsorbente MIE

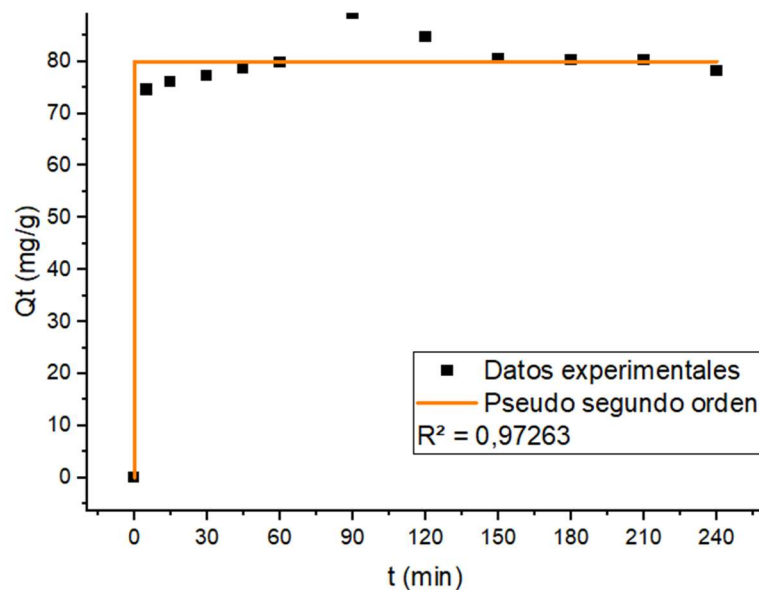


Fuente: Elaboración propia

Condiciones: C_0 100 mg. L^{-1} ; temperatura ambiente ($25^{\circ}C$); dosis 1 g. L^{-1} ; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo 240 min.

En la figura 19 se muestra la curva de los datos experimentales ajustados al modelo PSO para la adsorción de itrio con el bioadsorbente MIE-T. En la tabla 12 se visualiza que tiene un $R^2=0,973$ y un $Q_e = 79,951$ mg de Y^{3+} . g^{-1} de MIE-T.

Figura 19. Modelo cinético PSO del bioadsorbente MIE-T



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: C_0 100 mg. L⁻¹; temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 5; agitación 120 rpm; tiempo 240 min.

El modelo PPO fue el que tuvo un mejor ajuste para el estudio cinética, esto se debe a que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente están dados por enlaces físicos. Lo que quiere decir que las fuerzas que interactúan serán débiles en medios sólido-líquido.

Según un estudio para adsorber tierras raras donde se trabajó con biomasa lignocelulósico del banano se identificaron dos pseudos pasos en el proceso. El primero fue una difusión de película inicial que ocurrió a los 5-8 min y se alcanzó el 60 % de la adsorción de tierras raras, esto represento el transporte del adsorbato desde la fase a granel hasta la superficie externa del adsorbente. En nuestro estudio ocurrió de forma similar con una respuesta del 70-75% de la adsorción de itrio a los 5-15 min. El segundo pseudo paso implicó una difusión intrapartícula que se alcanza a los 30-50 min donde se alcanza el punto de equilibrio. En nuestro caso llegamos al punto de equilibrio a los 60 min en los dos materiales biadsorbentes.³

CAPITULO IV

4.1 Conclusiones

- Se logró obtener un material insoluble en etanol y a la vez oxidado con el reactivo TEMPO, el mismo que denominamos como MIE-T. Este material presentó una coloración marrón y tuvo una granulometría de 60-125 μm .
- Se realizó la caracterización de los dos materiales (MIE y MIE-T) respecto a los porcentajes de extraíbles, holocelulosa, hemicelulosa, celulosa y lignina. La cantidad obtenida de cada componente fue mayor en todos los casos para el bioadsorbente MIE en comparación con el MIE-T.
- Según los estudios de pH para la adsorción de itrio se determinó que los dos biomateriales trabajan de manera óptima a un pH de 5. En el caso de las isothermas de adsorción, el modelo matemático no lineal que mejor se ajustó fue la isoterma de Freundlich donde se obtuvo un coeficiente de correlación R^2 de 0.9710 para MIE y un R^2 de 0.9688 para MIE-T. Las capacidades de adsorción máximas se obtuvieron siguiendo el modelo de Langmuir; donde se obtuvo 329.28 mg de Y^{3+} . g^{-1} de MIE y 492.995 mg de Y^{3+} . g^{-1} de MIE-T, denotando que el bioadsorbente MIE-T fue más eficiente que el MIE. En cuanto a los estudios de cinética, el modelo matemático que mejor se ajustó fue el de Pseudo Primer Orden (PPO) y el punto de equilibrio se alcanzó a los 60 min en los dos materiales bioadsorbentes.

4.2 Recomendaciones

- Realizar estudios para conocer la morfología de los bioadsorbentes.
- Es recomendable ejecutar estudios que permitan conocer la regenerabilidad o el tiempo de vida útil de los dos materiales bioadsorbentes (MIE y MIE-T).
- Realizar estudios más avanzados para una optimización del proceso de oxidación de los residuos del raquis de banano utilizando el reactivo TEMPO.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Jowitt, S. M.; Werner, T. T.; Weng, Z.; Mudd, G. M. Recycling of the Rare Earth Elements. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *13*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>.
- (2) Favot, M.; Massarutto, A. Rare-Earth Elements in the Circular Economy: The Case of Yttrium. *J. Environ. Manage.* **2019**, *240*, 504–510. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.002>.
- (3) Lapo, B.; Bou, J. J.; Hoyo, J.; Carrillo, M.; Peña, K.; Tzanov, T.; Sastre, A. M. A Potential Lignocellulosic Biomass Based on Banana Waste for Critical Rare Earths Recovery from Aqueous Solutions. *Environ. Pollut.* **2020**, *264*, 114409. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114409>.
- (4) Balaram, V. Rare Earth Elements: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Analysis, Recycling, and Environmental Impact. *Geosci. Front.* **2019**, *10* (4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- (5) García Batista, R. M.; Quevedo Guerrero, J. N.; Socorro Castro, A. R. Prácticas Para El Aprovechamiento de Residuos Sólidos En Plantaciones Bananeras y Resultados de Su Implementación. *Rev. Univ. Soc.* **2020**, *12* (1), 280–291. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S2218-36202020000100280.
- (6) Villaseñor, D.; Noblecilla-Romero, Y.; Luna-Romero, E.; Molero-Naveda, R.; Barrezueta-Unda, S.; Huarquilla-Henriquez, W.; González-Porras, C.; Garzón-Montealegre, J. Respuesta Óptima Económica de La Fertilización Potásica Sobre Variables Productivas Del Banano (*Musa Spp.*). *Chil. J. Agric. Amp Anim. Sci.* **2020**, *36* (2), 161–170. <https://doi.org/10.29393/chjaas36-14rodv80014>.
- (7) Palacios Bau, M. G. Caracterización química de la biomasa procedente de las hojas, pseudotallo, raquis y pseudopecíolo de la planta de banano y su relación con el poder calorífico. Tesis, Universidad de Cuenca, 2016. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/26232> (accessed 2022-08-24).
- (8) Borges de Lima, I. Rare Earths Industry and Eco-Management: A Critical Review of Recycling and Substitutes. *Rare Earths Ind. Technol. Econ. Environ. Implic.* **2016**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00019-X>.

- (9) Ortega Torres, E. R.; Pluas Santana, J. B. Aplicación de Nanofibras de Celulosa Impregnadas Con Cyanex 923 Para La Recuperación de Itrio En Fases Acuotas. Tesis, Universidad Técnica de Machala, Machala, 2022. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/18624>.
- (10) Anastopoulos, I.; Bhatnagar, A.; Lima, E. C. Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature. *J. Mol. Liq.* **2016**, *221*, 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.076>.
- (11) Pavón, S.; Fortuny, A.; Coll, M. T.; Sastre, A. M. Improved Rare Earth Elements Recovery from Fluorescent Lamp Wastes Applying Supported Liquid Membranes to the Leaching Solutions. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *224*, 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.015>.
- (12) Wang, Z.; Yin, L.; Xiang, H.; Qin, X.; Wang, S. Accumulation Patterns and Species-Specific Characteristics of Yttrium and Rare Earth Elements (YREEs) in Biological Matrices from Maluan Bay, China: Implications for Biomonitoring. *Environ. Res.* **2019**, *179*, 108804. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108804>.
- (13) Zhang, K.; Kleit, A. N.; Nieto, A. An Economics Strategy for Criticality – Application to Rare Earth Element Yttrium in New Lighting Technology and Its Sustainable Availability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *77*, 899–915. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.127>.
- (14) Eras Saraguro, H. B.; Ramírez Castro, J. L. Elaboración de Espumas de Carbón a Partir de Taninos Condensados Para La Recuperación de Itrio En Soluciones Acuotas. Tesis, Universidad Técnica de Machala, Machala, 2022. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/19972>.
- (15) Cajamarca González, P. P.; Romero Aguilar, K. Y. Espumas de Carbón a Partir de Raquis de Banano Para La Recuperación de Itrio En Soluciones Acuotas. Tesis, Universidad Técnica de Machala, Machala, 2022. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/19969>.
- (16) Silvero Sotelo, M. N.; Villasanti Sánchez, F. Evaluación Del Riesgo Ambiental y Propuesta de Manejo de Lámparas Fluorescentes En Desuso. *Rev. Impacto* **2021**, *1(1)*, 24–34. <https://revistas.uni.edu.py/index.php/impacto/article/view/346>.

- (17) Ron Cusme, C. A. Estudio de la recuperación de europio e itrio a partir de tubos de rayos catódicos desechados, Escuela Politécnica Nacional, Quito, 2016. <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/15247> (accessed 2022-08-24).
- (18) Fernández, R. Tierras Raras: Reservas Mundiales Por Países 2021. *Statista*, 2022. <https://es.statista.com/estadisticas/635934/reservas-mundiales-de-tierras-raras-por-paises/> (accessed 2023-01-15).
- (19) Xiao, S.; Geng, Y.; Rui, X.; Su, C.; Yao, T. Behind of the Criticality for Rare Earth Elements: Surplus of China's Yttrium. *Resour. Policy* **2022**, *76*, 102624. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2022.102624>.
- (20) Golev, A.; Scott, M.; Erskine, P. D.; Ali, S. H.; Ballantyne, G. R. Rare Earths Supply Chains: Current Status, Constraints and Opportunities. *Resour. Policy* **2014**, *41*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2014.03.004>.
- (21) Opare, E. O.; Struhs, E.; Mirkouei, A. A Comparative State-of-Technology Review and Future Directions for Rare Earth Element Separation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *143*, 110917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110917>.
- (22) Chai, S.; Zhang, Z.; Ge, J. Evolution of Environmental Policy for China's Rare Earths: Comparing Central and Local Government Policies. *Resour. Policy* **2020**, *68*, 101786. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101786>.
- (23) Pavón, S.; Lorenz, T.; Fortuny, A.; Sastre, A. M.; Bertau, M. Rare Earth Elements Recovery from Secondary Wastes by Solid-State Chlorination and Selective Organic Leaching. *Waste Manag.* **2021**, *122*, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.039>.
- (24) Kaur, L.; Dhull, S. B.; Kumar, P.; Singh, A. Banana Starch: Properties, Description, and Modified Variations - A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *165*, 2096–2102. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.058>.
- (25) Bhushan, S.; Rana, M. S.; Nandan, N.; Prajapati, S. K.; Mamta. Energy Harnessing from Banana Plant Wastes: A Review. *Bioresour. Technol. Rep.* **2019**, *7* (March), 100212. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100212>.
- (26) Tiappi Deumaga, M. F.; Villani, N.; Aguedo, M.; Jacquet, N.; Thomas, H. G.; Gerin, P.; Magali, D.; Richel, A. Chemical Composition Analysis and Structural Features

- of Banana Rachis Lignin Extracted by Two Organosolv Methods. *Ind. Crops Prod.* **2019**, 132, 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.022>.
- (27) Panigrahi, N.; Thompson, A. J.; Zobelzu, S.; Knox, J. W. Identifying Opportunities to Improve Management of Water Stress in Banana Production. *Sci. Hortic.* **2021**, 276, 109735. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2020.109735>.
- (28) Pereira, N.; Anjos, F.; Magnago, R. F. Residuos Lignocelulósicos Del Cultivo de Banano: Una Revisión de La Celulosa Procesos Químicos de Extracción. *Rev. Virtual Quím.* **2019**, 11 (4), 1165–1179. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190080>.
- (29) León-Serrano, L. A.; Matailo-Pinta, A. M.; Romero-Ramón, A. A.; Portalanza-Chavarría, C. A. Ecuador: producción de banano, café y cacao por zonas y su impacto económico 2013-2016. *Rev. Científica UISRAEL* **2020**, 7 (3), 103–121. <https://doi.org/10.35290/rcui.v7n3.2020.324>.
- (30) Cabrera, J. B. Z.; Guerrero, J. N. Q.; Batista, R. M. G. La producción de banano en la Provincial de El Oro y su impacto en la agrobiodiversidad. *Rev. Metrop. Cienc. Apl.* **2020**, 3 (3), 189–195.
- (31) Álvarez Arevalo, S. R.; Molina Gorozabel, J. E. Aplicación de Materiales Derivados Del Raquis de Banano Para La Remoción de Cromo En Solución Acuosa. *Univ. Téc. Machala* **2021**, 88.
- (32) Perez, A.; Sanchez, D. Análisis de La Obtención de Fibras de Celulosa a Partir de Raquis de Banano Mediante Extracción Tradicional y Extracción Acelerada., Universidad Técnica de Machala, Machala, 2020.
- (33) Pintado Viveros, K. E. Aplicación de Nanofibras de Celulosa Oxidada Mediante Reactivo Tempo Para La Recuperación de Itrio En Fase Acuosa. Tesis, UTMAH, Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, Machala, 2022. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/18628>.
- (34) Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *J. Hazard. Mater.* **2020**, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

- (35) Mamaní, A.; Ramírez, N.; Deiana, C.; Giménez, M.; Sardella, F. Highly Microporous Sorbents from Lignocellulosic Biomass: Different Activation Routes and Their Application to Dyes Adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7* (5), 103148. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103148>.
- (36) Giese, E. C. Biosorption as Green Technology for the Recovery and Separation of Rare Earth Elements. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, *36* (4), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11274-020-02821-6>.
- (37) Gupta, N. K.; Gupta, A.; Ramteke, P.; Sahoo, H.; Sengupta, A. Biosorption-a Green Method for the Preconcentration of Rare Earth Elements (REEs) from Waste Solutions: A Review. *J. Mol. Liq.* **2018**, *274*, 148–164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.134>.
- (38) Dai, Y.; Sun, Q.; Wang, W.; Lu, L.; Liu, M.; Li, J.; Yang, S.; Sun, Y.; Zhang, K.; Xu, J.; Zheng, W.; Hu, Z.; Yang, Y.; Gao, Y.; Chen, Y.; Zhang, X.; Gao, F.; Zhang, Y. Utilizations of Agricultural Waste as Adsorbent for the Removal of Contaminants: A Review. *Chemosphere* **2018**, *211*, 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
- (39) Xiang, Z.; Tang, N.; Jin, X.; Gao, W. Fabrications and Applications of Hemicellulose-Based Bio-Adsorbents. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *278*, 118945. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118945>.
- (40) Da Costa, T. B.; Da Silva, M. G.; Vieira, M. G. Recovery of Rare–Earth Metals from Aqueous Solutions by Bio/Adsorption Using Non-Conventional Materials: A Review with Recent Studies and Promising Approaches in Column Applications. *J. Rare Earths* **2019**, *38* (4), 339–355. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001>.
- (41) Zhou, Z.; Liu, L. TEMPO and Its Derivatives: Synthesis and Applications. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18* (4), 459–474. <http://dx.doi.org/10.2174/13852728113176660151>.
- (42) Isogai, A.; Zhou, Y. Diverse Nanocelluloses Prepared from TEMPO-Oxidized Wood Cellulose Fibers: Nanonetworks, Nanofibers, and Nanocrystals. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2019**, *23* (2), 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.01.001>.
- (43) Apolo Cuenca, J. S.; Espinoza Quizhpe, L. A. Obtención de Nanofibras de Celulosa a Partir de Raquis de Banano Aplicado a La Remoción de Azul de Metileno. Tesis,

Universidad Técnica de Machala, Machala, 2022.
<http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/19967>.

- (44) Gemici, B. T.; Ozel, H. U.; Ozel, H. B. Removal of Methylene Blue onto Forest Wastes: Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Analysis. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *22*, 101501. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101501>.
- (45) Nandiyanto, A. B. D.; Girsang, G. C. S.; Maryanti, R.; Ragadhita, R.; Anggraeni, S.; Fauzi, F. M.; Sakinah, P.; Astuti, A. P.; Usdiyana, D.; Fiandini, M.; Dewi, M. W.; Al-Obaidi, A. Sh. M. Isotherm Adsorption Characteristics of Carbon Microparticles Prepared from Pineapple Peel Waste. *Commun. Technol.* **2020**, *5* (1), 31–39. <https://doi.org/10.21924/cst.5.1.2020.176>.
- (46) Khadir, A.; Motamedi, M.; Pakzad, E.; Sillanpää, M.; Mahajan, S. The Prospective Utilization of Luffa Fibres as a Lignocellulosic Bio-Material for Environmental Remediation of Aqueous Media: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (1), 104691. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104691>.
- (47) Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of Extractives in Biomass, NREL TP-510-42619. *Natl. Renew. Energy Lab.* **2008**, *1*(1), 25–47.
https://www.researchgate.net/publication/312631371_Determination_of_Extractives_in_Biomass_NREL_TP-510-42619.
- (48) Ogunsuyi, H. O.; Olawale, C. A. Evaluation of Plantain Biomass (*Musa Paradisiaca* L.), as Feedstock for Bio-Ethanol Production. *Green Sustain. Chem.* **2021**, *11* (2), 59–71. <https://doi.org/10.4236/gsc.2021.112006>.
- (49) Tappi. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp (Reaffirmation of T 222 Om-02) Approved by the Standard Specific Interest Group for This Test Method. *TAPPI* **2006**, *1*(1), 1–15. <https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/01/T/0104T222.aspx>.
- (50) Palomar, L. T.; Bautista, A. G. A.; Alpirez, G. M.; Díaz, L. C.; Ramos, R. T.; Uscanga, E. R.; Moreno, M. G. A.; Velázquez, Á. G. Determinación simplificada del contenido de Lignina en paja de trigo por método volumétrico y su caracterización química. *Cienc. Technol.* **2015**. <https://doi.org/10.18682/cyt.v1i15.286>.
- (51) Salman, M.; Athar, M.; Farooq, U. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Indigenous and Modified Lignocellulosic Materials. *Rev. Environ.*

- Sci. Biotechnol.* **2015**, *14* (2), 211–228. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9362-x>.
- (52) Gia Cuenca, D. G.; Portocarrero Torres, C. A. Adsorción de Plomo y Cadmio En Soluciones Acuosas Utilizando La Pared Celular Del Raquis de Banano. Tesis, Universidad Técnica de Machala, Machala, 2019. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/15198>.
- (53) Waghmare, N. K.; Khan, S. Extraction and Characterization of Nano-Cellulose Fibrils from Indian Sugarcane Bagasse- an Agro Waste. *J. Nat. Fibers* **2022**, *19* (13), 6230–6238. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1907831>.
- (54) Montes, S.; Azcune, I.; Elorza, E.; Rekondo, A.; Grande, H.; Labidi, J. Fractionation of Banana Rachis Using Ionic Liquids: Sustainability and Selectivity of Choline Lactate. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *183*, 114956. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114956>.
- (55) Flores-Velázquez, V.; Córdova-Pérez, G. E.; Silahua-Pavón, A. A.; Torres-Torres, José. G.; Sierra, U.; Fernández, S.; Godavarthi, S.; Ortiz-Chi, F.; Espinosa-González, C. G. Cellulose Obtained from Banana Plant Waste for Catalytic Production of 5-HMF: Effect of Grinding on the Cellulose Properties. *Fuel* **2020**, *265*, 116857. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116857>.
- (56) Palomar, L. T.; Bautista, A. G. A.; Alpirez, G. M.; Díaz, L. C.; Ramos, R. T.; Uscanga, E. R.; Moreno, M. G. A.; Velázquez, Á. G. Determinación simplificada del contenido de Lignina en paja de trigo por método volumétrico y su caracterización química. *Cienc. Tecnol.* **2015**. <https://doi.org/10.18682/cyt.v1i15.286>.
- (57) Wang, J.; Guo, X. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- (58) Guo, X.; Wang, J. Comparison of Linearization Methods for Modeling the Langmuir Adsorption Isotherm. *J. Mol. Liq.* **2019**, *296*, 111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>.
- (59) Rajahmundry, G. K.; Garlapati, C.; Kumar, P. S.; Alwi, R. S.; Vo, D.-V. N. Statistical Analysis of Adsorption Isotherm Models and Its Appropriate Selection.

- (60) Vasylyeva, H.; Mironyuk, I.; Mykytyn, I.; Savka, K. Equilibrium Studies of Yttrium Adsorption from Aqueous Solutions by Titanium Dioxide. *Appl. Radiat. Isot.* **2021**, *168*, 109473. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109473>.
- (61) El-Ahmady El-Naggar, N.; Rabei, N. H.; El-Malkey, S. E. Eco-Friendly Approach for Biosorption of Pb²⁺ and Carcinogenic Congo Red Dye from Binary Solution onto Sustainable *Ulva Lactuca* Biomass. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 16021. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73031-1>.
- (62) Hussien, S.; Desouky, O. Biosorption Studies on Yttrium Using Low Cost Pretreated Biomass of *Pleurotus Ostreatus*. *4th Int. Conf. Radiat. Sci. Appl.* **2014**, 139–150.
https://www.researchgate.net/publication/309104039_Biosorption_studies_on_yttrium_using_low_cost_pretreated_biomass_of_Pleurotus_ostreatus.
- (63) Khotimchenko, M.; Kovalev, V.; Khozhaenko, E.; Khotimchenko, R. Removal of Yttrium (III) Ions from Water Solutions by Alginate Compounds. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12* (10), 3107–3116. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0737-2>.
- (64) Liang, C.; Shen, J. Removal of Yttrium from Rare-Earth Wastewater by *Serratia Marcescens*: Biosorption Optimization and Mechanisms Studies. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 4861. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08542-0>.
- (65) López, G. G.; Brousse, M. M.; Vergara, M. L.; Gonzalez, A. M.; Cruz, N. E.; Linares, R. A. Kinetics of Aqueous Extraction of Phenolic Compounds from Processed Yerba Mate Leaves. *Rev. Cienc. Tecnol.* **2021**.
<https://rid.unam.edu.ar:443/handle/20.500.12219/3210>.
- (66) Guzmán Grijalva, H. M.; Alvarado Ibarra, J.; Zamarrón Pulé, M. F.; Esquer Peralta, J. Removal of Eriochrome Black T from Water Using a Chitosan/Zelite Composite: A Kinetic Study. *Biocencia* **2021**, *23* (3), 158–166.
<https://doi.org/10.18633/biocencia.v23i3.1479>.

ANEXOS

Obtención del material lignocelulósico de raquis de banano



Anexo 1. Pelado del raquis de banano



Anexo 2. Troceado del raquis de banano



Anexo 3. Secado del raquis de banano en la estufa de aire forzado



Anexo 4. Tamizado del material de raquis de banano



Anexo 5. Clasificación del material de raquis de banano por granulometría

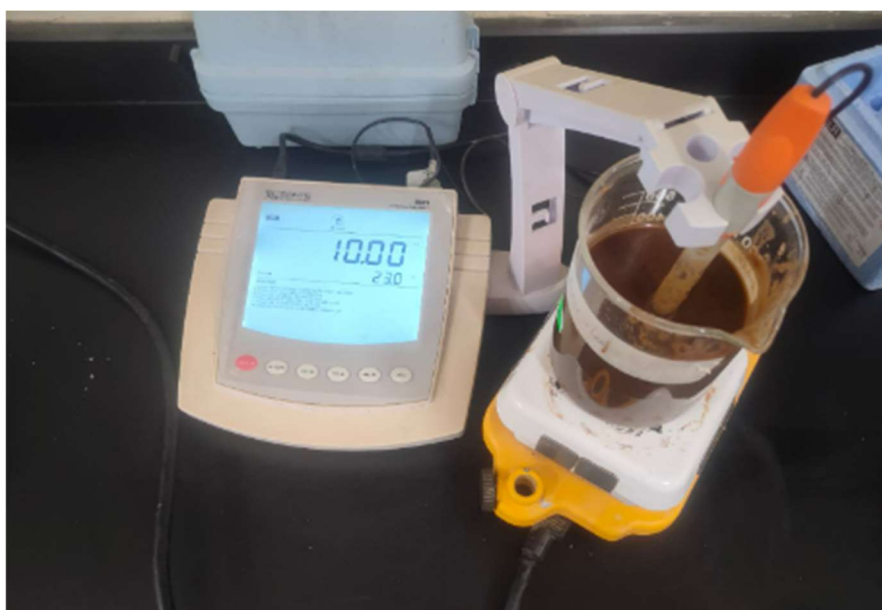
Obtención de los materiales bioadsorbentes



Anexo 6. Insolubilización en etanol del material de raquis de banano



Anexo 7. Obtención del material insoluble en etanol (MIE)



Anexo 8. Obtención del MIE oxidado con TEMPO (MIE-T)



Anexo 9. Determinación de extraíbles de los materiales bioadsorbentes



Anexo 10. Aislamiento de los materiales lignocelulósicos



Anexo 11. Control de temperatura en el aislamiento de los materiales lignocelulósicos

Estudios de adsorción



Anexo 12. Agitación de muestras para el estudio de pH e isothermas de adsorción