



# UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO EN SOLUCIONES  
ACUOSAS MEDIANTE LA PARED CELULAR OBTENIDA DE LA  
CÁSCARA DE CACAO.

MENDOZA TINOCO KERLY DAYANA  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2019



# UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA  
SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO EN SOLUCIONES  
ACUOSAS MEDIANTE LA PARED CELULAR OBTENIDA DE LA  
CÁSCARA DE CACAO.

MENDOZA TINOCO KERLY DAYANA  
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA  
2019



# UTMACH

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA  
SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN  
TRABAJO EXPERIMENTAL

ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO EN SOLUCIONES ACUOSAS  
MEDIANTE LA PARED CELULAR OBTENIDA DE LA CÁSCARA DE CACAO.

MENDOZA TINOCO KERLY DAYANA  
INGENIERA QUÍMICA

LAPO CALDERON BYRON

MACHALA, 13 DE FEBRERO DE 2019

MACHALA  
2019

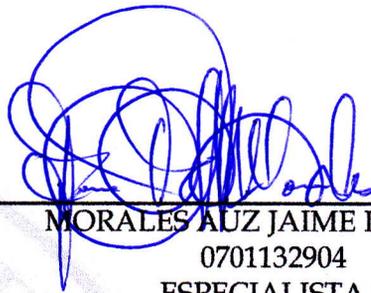
**Nota de aceptación:**

Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE LA PARED CELULAR OBTENIDA DE LA CÁSCARA DE CACAO., hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.



---

LAPO CALDERON BYRON  
0704203439  
TUTOR - ESPECIALISTA 1



---

MORALES AUZ JAIME ROBERTO  
0701132904  
ESPECIALISTA 2



---

PESANTEZ FREDIS FRANCO  
0703244012  
ESPECIALISTA 3

Machala, 13 de febrero de 2019

## Urkund Analysis Result

**Analysed Document:** TESIS KERLY DAYANA MENDOZA TINOCO.docx (D47259244)  
**Submitted:** 1/25/2019 7:44:00 PM  
**Submitted By:** kmendoza\_est@utmachala.edu.ec  
**Significance:** 2 %

### Sources included in the report:

Tesis-final-urkund.docx (D47253553)  
Trabajo de Titulación - tesis (Urkund).docx (D47253206)  
TSISIS CORREGIDA LOOR.docx (D11959394)

### Instances where selected sources appear:

3

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

La que suscribe, MENDOZA TINOCO KERLY DAYANA, en calidad de autora del siguiente trabajo escrito titulado ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE LA PARED CELULAR OBTENIDA DE LA CÁSCARA DE CACAO., otorga 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 tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

La autora declara 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.

La autora como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume 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.

Machala, 13 de febrero de 2019



MENDOZA TINOCO KERLY DAYANA  
0705646099

## **DEDICATORIA**

Este trabajo lo dedico a mis amados padres Hernan y Marcia, a mis hermanos Alex y Yessenia, a mis sobrinas Maelyn y Alyss a quienes los amo con la vida, los cuales han sido mi pilar fundamental para seguir adelante cada día y así ir cumpliendo de a poco mis objetivos, metas y sueños planteados. También se lo dedico a mi abuelita Rebeca que es mi ejemplo de vida, de lucha y de perseverancia quien me apoya, me motiva y me da sus tan acertados consejos para que sea cada día una mejor persona y me insita a que nunca olvide mis raíces y mis sueños.

**Kerly Dayana**

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco principalmente a mis Padres, hermanos, sobrinas y familiares por creer siempre en mí y por no dejarme abandonar mis sueños, a mi tutor Ing. Byron Lapo por su apoyo y amistad, a mis mejores amigas Gabriela, Alejandra y Nicole por regalarme tantos bellos momentos que siempre llevare en mi corazón, por su cariño, paciencia y apoyo incondicional, a mis compañeras y docentes por su amistad y el tiempo compartido durante estos años, también a la Universidad Técnica de Machala por haberme dado la oportunidad de formarme como profesional y como persona; y por último y no menos importante al Instituto de Fomento al Talento Humano (IFTH) por la beca concedida, que me ayudo a culminar mis estudios universitarios.

**Kerly Dayana**

## RESUMEN

### ADSORCIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE LA PARED CELULAR OBTENIDA DE LA CÁSCARA DE CACAO

#### AUTORA

Egda. Kerly Dayana Mendoza Tinoco.

#### TUTOR

Ing. Byron Gonzalo Lapo Calderón Mg.Sc.

La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de las plantas, y su composición varía respecto al origen de las mismas<sup>1</sup>. Debido a las propiedades adsorbentes que tiene la cáscara de cacao, es posible transformarlo en pared celular. De acuerdo con lo dicho anteriormente, un objetivo de este trabajo de investigación es la creación de la pared celular de la cáscara de cacao (PCCC) para utilizarla en la adsorción de As (III) y Sb (III) en soluciones acuosas.

Para la obtención de este material se partió de la cáscara de cacao seca (15 g de CC), a la misma que se la trató con 70 % de etanol por 24 horas. Este residuo insoluble se lo trató con 90 % de DMSO por 24 horas a temperatura ambiente en agitación mecánica y luego incubada con 2.5 ml –  $\alpha$  – amilasa en 0.01 M tampón de fosfato pH 7 durante 24 h a 37° C. La suspensión se filtró y la fracción soluble se lavó finalmente con 70 % de etanol y acetona hasta retirar por completo los residuos y se secaron en la estufa de calentamiento a fin de obtener la pared celular de la cáscara de cacao (PCCC)<sup>2</sup>. La caracterización del material se basó en la determinación de extraíbles, lignina, holocelulosa, celulosa y potencial de carga cero. A su vez, el estudio de adsorción de As (III) y Sb (III) consistió en el estudio de pH, estudios de isotermas de equilibrio, cinéticas de adsorción y ciclos de adsorción y desorción con HCl a 0.1 N. Los pHs óptimos tanto para As (III) y Sb (III) fueron de 6 y 4 respectivamente; la capacidad de adsorción de este material, calculadas a través de las isotermas de Langmuir tuvo una capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) para As (III) de 144.034 mg/g y para Sb (III) de

102.04 mg/g y con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.726 y 0.902 respectivamente; y en el ajuste cinético se ajustó mejor al modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.92 para As (III); mientras para Sb (III) un coeficiente de correlación  $R^2$  de 0.86.

En el mismo sentido, la desorción cumple un papel muy importante, por lo que se realizó un estudio en 3 ciclos de adsorción-desorción, pero esto no descarta que se pueda hacer más ciclos, ya que la misma nos sirve y demuestra los niveles de reusabilidad de la pared celular obtenida de la cáscara de la mazorca del cacao, este análisis nos dejó resultados positivos tales como que nuestro material puede ser reusado sobre 3 veces, logrando eficiencias de adsorción y desorción mayor a un 50 %, lo que significa que el material es más estable comparando con la cáscara de cacao crudo o sin tratamiento con DMSO.

El actual trabajo experimental permitió mejorar las propiedades adsorbentes de la cáscara de cacao, creando un biomaterial más estable y eficiente como es la pared celular (PCCC) el mismo que fue emplearlo en la adsorción de As (III) y Sb (III) de soluciones acuosas.

**Palabras claves:** As (III), Sb (III), Isotermas, adsorción, pared celular, lignocelulosa, cinética, desorción.

## **ABSTRACT**

### **ADSORPTION OF ARSENIC AND ANTIMONY IN THE CELL WALL OBTAINED BY AQUEOUS SOLUTIONS OF THE SHELL COCOA**

#### **AUTHOR**

Egda. Kerly Dayana Mendoza Tinoco

#### **TUTOR**

Ing. Byron Gonzalo Lapo Calderón Mg.Sc.

Lignocellulose is the main component of the cell wall of plants, and its composition varies according to the origin of the same<sup>1</sup>.

Due to the adsorbent properties of the cocoa shell, it is possible to transform it into a cell wall. According to the above, the objective of this research work is the creation of the cell wall of the cocoa husk (PCCC) to be used in the adsorption of As (III) and Sb (III) in aqueous solutions.

To obtain this material, we started with the dry cocoa peel (CC), which was treated with 70% ethanol for 24 hours. This insoluble residue (AIR) was treated with 90% DMSO for 24 hours at room temperature under mechanical stirring and then incubated with 2.5 U ml<sup>-1</sup> α-amylase in 0.01 M phosphate buffer pH 7 for 24 h at 37 ° C. The suspension was filtered and the soluble fraction was finally washed with 70% ethanol and acetone until the residues were completely removed and dried in the heating oven in order to obtain the cell wall of the cocoa husk (PCCC) <sup>2</sup>. The characterization of the material was based on the determination of extractables, lignin, holocellulose, cellulose and zero charge potential. In turn, the study of adsorption of As (III) and Sb (III) consisted in the study of pH, studies of equilibrium isotherms, adsorption and adsorption kinetics and desorption with HCl at 0.1 N. The optimum pH values for both As (III) and Sb (III) were 6 and 4 respectively; the adsorption capacity of this material, calculated through the Langmuir isotherms had a maximum adsorption capacity (q<sub>max</sub>) for As (III) of 144,034 mg / g and for Sb (III) of 102.04 mg / g and with a correlation coefficient R<sup>2</sup> of 0.726 and 0.902 respectively; and in the kinetic fit it was better adjusted to the pseudo second order model

with a correlation coefficient  $R^2$  of 0.92 for As (III); while for Sb (III) a correlation coefficient  $R^2$  of 0.86.

The desorption plays a very important role in this research for the same thing that a study was conducted in 3 cycles, but this does not rule out that you can do many more cycles, since it serves and demonstrates the levels of reusability of the cell wall obtained from the husk of the cocoa pod, this analysis gave us positive results such as that our material can be reused over 3 times achieving adsorption and desorption efficiencies greater than 50% and this means that the material is more stable compared to the Raw cocoa husk or no treatment with DMSO.

The current experimental work allowed to improve the adsorbent properties of the cocoa shell, creating a more stable and efficient biomaterial such as the cell wall (PCCC), which was used in the adsorption of As (III) and Sb (III) solutions. watery

**Keywords:** As (III), Sb (III), Isotherms, adsorption, cell wall, lignocellulose, kinetics, desorption.

## INDICE

DEDICATORIA .....	I
AGRADECIMIENTO .....	II
RESUMEN .....	III
ABSTRACT .....	V
INDICE GENERAL .....	VII
INDICE DE FIGURAS .....	X
INDICE DE GRÁFICAS .....	XI
INDICE DE TABLAS .....	XII
INDICE DE ANEXOS .....	XIII
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	3
Objetivo General .....	3
Objetivo Especifico .....	3
CAPITULO I .....	4
1. MARCO TEÓRICO .....	4
1.1. Contaminación de causas de agua. ....	4
1.2. Arsénico .....	4
1.2.1. Fuentes naturales del arsénico. ....	5
1.2.2. Riesgos del Arsénico en la salud según la Organización Mundial de la Salud (OMS). ....	6
1.2.3. Toxicidad .....	6
1.2.4. Especiación química del arsénico .....	6
1.3. Antimonio .....	7
1.3.1. Usos .....	7
1.3.2. Riesgos en la salud .....	7
1.3.3. Especiación química del antimonio .....	7
1.4. Métodos de eliminación de arsénico y antimonio en aguas naturales y aguas residuales. ....	8
1.5. Cacao en Ecuador .....	9
1.5.1. Producción de cacao por provincias del Ecuador. ....	10
1.6. Cáscara de Cacao .....	10
1.7. Pared Celular .....	10
1.7.1. Generalidades .....	10
1.7.2. Composición .....	11
1.7.3. Aplicaciones .....	12
1.8. Proceso de adsorción .....	12

1.8.1.	Generalidades .....	12
1.8.2.	Isotermas de adsorción .....	12
1.8.3.	Cinética de adsorción.....	13
1.8.4.	Adsorción y desorción.....	14
<b>CAPITULO II .....</b>		<b>15</b>
<b>2.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>15</b>
2.1.	Materiales.....	15
2.2.	Reactivos .....	15
2.3.	Equipos.....	16
2.4.	Desarrollo experimental.....	16
2.4.1.	Preparación de los reactivos.....	16
2.4.2.	Preparación del material adsorbente (PCCC).....	17
2.4.3.	Caracterización de la PCCC y CC.....	18
2.4.3.1.6.	Potencial de carga cero .....	21
2.4.4.	Estudios de Adsorción .....	22
2.4.4.1.	Dependencia del pH .....	22
2.4.4.2.	Isotermas de adsorción .....	22
2.4.4.3.	Cinética de adsorción.....	23
2.4.4.4.	Adsorción y Desorción.....	23
<b>CAPITULO III .....</b>		<b>25</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>25</b>
3.1.	Caracterización del material .....	25
3.1.1.	Composición química de la pared celular de la cáscara de cacao (PCCC) y de la cáscara de cacao cruda (CC). .....	25
3.1.2.	Potencial de carga cero ( $pH_{pzc}$ ) .....	25
3.2.	Estudio de adsorción.....	26
3.2.1.	Dependencia de pH .....	26
3.2.2.	Isotermas de Adsorción.....	28
3.2.2.1.	Isotermas de As (III) .....	28
3.2.2.2.	Isotermas de Sb (III) .....	28
3.2.3.	Cinética .....	31
3.2.3.1.	Cinética de As (III) .....	31
3.2.3.2.	Cinética de Sb (III) .....	32
3.2.4.	Adsorción y desorción.....	33
<b>CAPITULO IV .....</b>		<b>35</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>35</b>
<b>CAPITULO V .....</b>		<b>36</b>

<b>5. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>36</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>37</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>42</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Arseniato y arsenito especiación como una función del pH.....	7
<b>Figura 2.</b> Diagrama esquemático especiación de antimonio como una función del pH, 8	
<b>Figura 3.</b> Estructura de la pared celular de la planta .....	10
<b>Figura 4.</b> Diagrama de las capas de la pared celular de una fibra de algodón.....	11
<b>Figura 5.</b> a) Pared celular Primaria; b) Pared Secundaria (foto MEB). .....	11

## INDICE DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b> Potencial de Carga Cero de la PCCC .....	26
<b>Gráfica 2.</b> Efecto de pH de la PCCC para As (III) .....	27
<b>Gráfica 3.</b> Efecto de pH de la PCCC para Sb (III).....	27
<b>Gráfica 4.</b> Isotherma de As (III) .....	28
<b>Gráfica 5.</b> Isotherma de Sb .....	29
<b>Gráfica 6.</b> Cinética de As (III) en PCCC .....	31
<b>Gráfica 7.</b> Cinética de Sb (III) en PCCC .....	32
<b>Gráfica 8.a)</b> Adsorción y Desorción de As (III), <b>b)</b> Adsorción y Desorción de Sb (III)..	33

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades Químicas del As.....	4
<b>Tabla 2.</b> Propiedades fisicoquímicas de algunos compuestos de arsénico.....	5
<b>Tabla 3.</b> Remoción de As y Sb empleando diferentes métodos.....	8
<b>Tabla 4.</b> Resultados de la Caracterización química.....	25
<b>Tabla 5</b> Parámetros de adsorción para los modelos matemáticos de isothermas de Langmuir y Freundlich.....	29
<b>Tabla 6.</b> Qmax de diferentes materiales.....	30
<b>Tabla 7.</b> Parámetros cinéticos de As (III).....	32
<b>Tabla 8.</b> Parámetros cinéticos de Sb (III).....	33

## INDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1.</b> Obtención de la Pared Celular de Cáscara de Cacao .....	43
<b>Anexo 2.</b> Pulverización del material adsorbente.....	43
<b>Anexo 3.</b> Preparación de solución patrón.....	44
<b>Anexo 4.</b> Ajuste de pH. ....	44
<b>Anexo 5.</b> Lectura de muestras en equipo de absorción atómica .....	45
<b>Anexo 6.</b> Datos experimentales de Potencial de carga cero.....	45
<b>Anexo 7.</b> Datos experimentales de estudio de pH de As (III).....	46
<b>Anexo 8.</b> Datos experimentales de estudio de pH de Sb (III) .....	46

## INTRODUCCIÓN

Las industrias han ido evolucionando constantemente a nivel mundial, pero en mayor porcentaje en los últimos años, lo cual se puede también evidenciar con los serios problemas medioambientales y sociales. Las aguas residuales procedentes de las industrias como plantas de beneficios de minerales, petroleras, eléctricas, agroindustriales, químicas y electrónicas están causando contaminación ambiental, debido principalmente por su alto contenido de metales pesados. Entre los elementos más tóxicos podemos mencionar al arsénico y el antimonio, los cuales son metaloides muy contaminantes para la salud humana y también del medioambiente<sup>3</sup>.

El arsénico trivalente (As(III)) es uno de los contaminantes más tóxicos y peligrosos en la naturaleza, se lo encuentra con gran facilidad en las aguas subterráneas y superficiales, sus niveles de toxicidad son superiores que los del antimonio. La exposición crónica del arsénico dependiendo de la dosis y del individuo, provoca daños al riñón, pulmones, vejiga e incluso cáncer a la piel. En cuanto al antimonio (Sb(III)), es liberado al ambiente por las industrias, así como también se lo puede encontrar de forma natural, por tal razón los seres vivos se encuentran expuestos principalmente a este metal. Los daños en la salud por exposición a niveles altos de antimonio podrían causar enfermedades del corazón, pulmón e incluso cáncer<sup>3</sup>.

En los últimos años se ha vuelto una necesidad poder encontrar nuevos métodos, técnicas y materiales para la eliminación o recuperación de estos contaminantes, con el fin de prevenir enfermedades a la salud del ser humano, medioambiente y al ecosistema. Los métodos más comunes para suprimir los metales pesados en aguas residuales incluyen técnicas como intercambio iónico, precipitación, osmosis inversa, reducción electroquímica. La gran parte de estas técnicas tienen costos muy elevados<sup>3,4,5</sup>, sin embargo el proceso de adsorción ofrece ventajas frente a estos procesos, dado que los materiales empleados son de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

Bajo este contexto se creó la bioadsorción como otra alternativa para la eliminación o recuperación de metales pesados<sup>6</sup>, con el fin de dar usos a los distintos materiales bioadsorbentes tales como quitosano, alginatos, y los provenientes de residuos agroindustriales o lignocelulósicos. A continuación, se mencionará algunos y los más importantes como la celulosa, hemicelulosa, lignina, fibras de celulosa, pared celular.

La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de las plantas, esta biomasa producida por la fotosíntesis es la fuente de carbono renovable más prometedora para solucionar los problemas actuales de energía y materias primas<sup>1</sup>.

La cáscara de la mazorca del cacao es un desecho de la industria del cacao. Estando el Ecuador entre los países que más exportan cacao al mundo<sup>3,7</sup>, por ende, existe abundancia de desecho de cáscara de cacao el cual nos permite elegirlo como materia prima para la elaboración de la pared celular de la cascara de cacao, la misma que se utilizará como bioadsorbente de bajo costo. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo de investigación es adsorber As(III) y Sb(III) de soluciones acuosas mediante la pared celular de la cáscara de cacao (PCCC), teniendo en cuenta varias variables que podrían perturbar el proceso de adsorción, tales como el pH y concentración iniciales de los elementos antes mencionados<sup>8</sup>.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

- Adsorber metales pesados como As (III) y Sb (III) presentes en soluciones acuosas mediante la utilización de la pared celular obtenida de la cáscara de cacao.

### Objetivo Especifico

- Obtener y caracterizar la pared celular de la cáscara de cacao.
- Comprobar la capacidad de adsorción de As (III) y Sb (III) en medios acuosos, mediante el ajuste con modelos matemáticos no lineales.
- Aplicar modelos matemáticos para la determinación de los parámetros cinéticos de adsorción de la pared celular de la cáscara de cacao sobre el As (III) y Sb (III).
- Determinar la reusabilidad de la pared celular de la cáscara de cacao mediante ciclos de adsorción y desorción.

## CAPITULO I

### 1. MARCO TEÓRICO

#### 1.1. Contaminación de causas de agua.

La contaminación de las fuentes de agua es causada principalmente por los seres humanos y sus actividades diarias, los factores que se alteran principalmente son las concentraciones normales de las sustancias, elemento y compuestos químicos. Algunos de los elementos químicos latentemente alterados y más tóxicos son los metales pesados, y entre ellos tenemos: Sb, As, Se, Zn, Hg, Ni, Pb, Cd, Cu, Cr<sup>9</sup>.

#### 1.2. Arsénico.

El As es un elemento perteneciente al grupo V-A de la tabla periódica, con número atómico 33 y peso atómico 74,92 g/mol. Por su posición en dicho grupo, muestra propiedades de metaloide, sin embargo, por su electronegatividad y energía de ionización predominan las características de no metal y forma más sencillamente aniones que cationes<sup>9,10</sup>. Además el As no sufre descomposición en el ambiente y se encuentra en la tierra, en particular en las rocas volcánicas, accediendo el 0,00005% de la corteza terrestre a nivel mundial<sup>11,12</sup>.

**Tabla 1.** Propiedades Químicas del As (III).

<b>Símbolo</b>	As
<b>Clasificación</b>	Elementos nitrogenoídes. Grupo 15° metaloide
<b>Número atómico</b>	33
<b>Números de oxidación</b>	-3, 0, +3, +5.
<b>Isotopos</b>	1 Isótopo natural <sup>75</sup> As 32 inestables cuya vida media oscila entre 0.09579 seg ( <sup>66</sup> As) y 80.3 días ( <sup>73</sup> As)

Fuente:<sup>9,3</sup>

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de algunos compuestos de arsénico.

Compuesto	Ecuación	Punto de fusión (C°)	Punto de ebullición (C°)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad en el agua (g/L)
Arsénico	As	613	—	5.73 a 14 °C	Insoluble
Trióxido de arsénico	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	312.3	465	3.74	37 20 °C
Pentóxido de arsénico	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	315	—	4.32	1500 a 16 °C
Sulfuro de arsénico	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300*	300*	3.43	5x10 <sup>-4</sup>
Ácido DimetilArsénico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)	200	—	—	829 a 22 °C
Arsenato de plomo	PbHAsO <sub>4</sub>	720	—	5.79	Poco soluble
Arsenato de potasio	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	288	—	287	Potasio 190 a 16 °C
Arsenito de potasio	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	—	—	—	Soluble

\* se descompone

Fuente: <sup>9,3</sup>

### 1.2.1. Fuentes naturales del arsénico.

El arsénico (As) existe en la naturaleza en diferentes formas, pero rara vez se lo encuentra en estado sólido, y se lo puede encontrar en plantas y animales en su forma orgánica que es la menos tóxica. La mayoría de las veces, el mismo se combina con el oxígeno, cloro y azufre para formar compuestos inorgánicos que son los más tóxicos<sup>9</sup>.

Como elemento se lo localiza en: la atmósfera, los suelos, en las aguas naturales (superficiales y subterráneas) y en los organismos vivos<sup>11</sup>. Su procedencia principalmente es en las emisiones volcánicas, así como al desarrollo de actividades antropogénicas específicas como la minería, la combustión de combustibles fósiles, el uso de pesticidas, herbicidas y el curado de maderas<sup>11,13</sup>.

### **1.2.2. Riesgos del Arsénico en la salud según la Organización Mundial de la Salud (OMS).**

Según los estudios y análisis realizados en América latina por la Organización Mundial de la Salud (OMS) sobre este contaminante de gran jerarquía para la salud debido a su propiedad tóxica acumulativa<sup>11,12</sup>.

La concentración del As permitida y facultada por la OMS en el agua es de 0.01 mg/L, dicho parámetro cambia entre los países Latinoamericanos entre un rango de 0.01 y 0.5 mg/L de acuerdo a las actividades de sus habitantes<sup>11</sup>. Inclusive la OMS, expresa que una concentración de As de 0.17 g/L se asocia con el riesgo individual de contraer cáncer de piel en el orden de 1/100000, para una persona de 70 Kg, con una ingesta de 2 L/día durante 70 años<sup>11</sup>. El mayor riesgo de exposición al As está probablemente relacionado con el agua de bebida<sup>14</sup>.

### **1.2.3. Toxicidad**

La toxicidad del As está directamente relacionada con la movilidad en el agua; la toxicidad de especies de arsénico sigue el orden (de mayor a menor): arseninas, arsenitos inorgánicos, compuestos orgánicos trivalentes (arsenoxides), arseniatos inorgánicos, compuestos orgánicos pentavalentes; compuestos arsonio, arsénico elemental<sup>15</sup>.

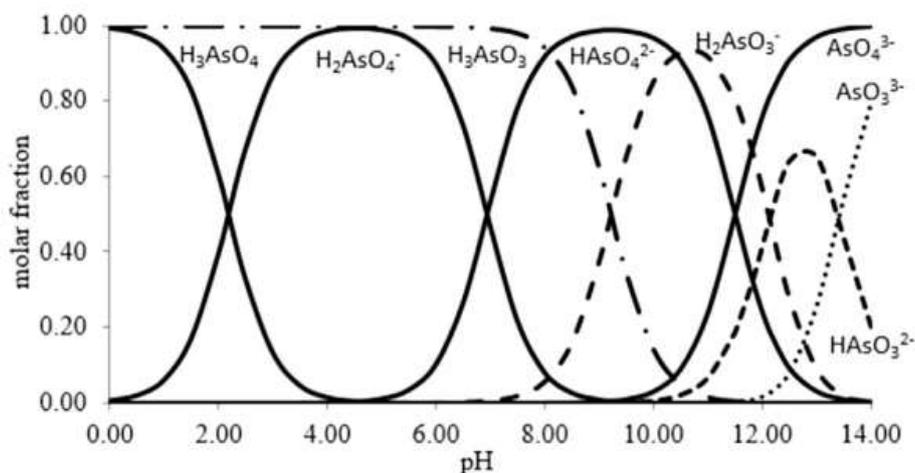
### **1.2.4. Especiación química del arsénico**

Tiene cuatro estados de oxidación: As (5), As (3), As (0) y As (- 3), pero las formas predominantes en el medio ambiente son As (5) y As (3). Se puede encontrar en compuestos inorgánicos u orgánicos<sup>15</sup>.

Como algunas especies tenemos: ácidos arseniosos ( $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3$ ,  $HAsO_2$ ), ácidos de arsénico ( $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4$ ,  $HAsO_2$ ), arsenitos, arseniatos, ácido metilarsénico, ácido dimetilarsénico, arsina, etc., controladas principalmente por el pH<sup>15</sup>.

Bajo condiciones de oxidación, en el intervalo de pH 4 a 8 encuentran típicamente en ambientes naturales,  $H_2AsO_4$ ,  $HAsO_2$  se espera que sean dominante en solución acuosa.  $H_3AsO_4$  puede estar presente para valores de pH fuertemente ácidos y  $AsO_3$  condiciones extremadamente alcalinas. En condiciones reductoras  $H_3AsO_3$  predomina para valores de pH inferiores a 9 (aproximadamente)<sup>15</sup>, más detalladamente en la siguiente gráfica.

**Figura 1.** Arseniato y arsenito especiación como una función del pH.



Fuente: <sup>15</sup>

### 1.3. Antimonio

El Sb es un elemento que ocurre naturalmente, pertenece al grupo V - A de la tabla periódica de los elementos químicos con el número 51 y de peso molecular 121.76 g<sup>14</sup>. Este elemento puede existir en una variedad de estados de oxidación (-3, 0, +3, +5), pero se encuentra principalmente en dos estados de oxidación (3 y 5) en medio ambiente, muestras biológicas y geoquímicas. Su principal mena es la estibina<sup>14</sup>.

El Sb es un metaloide que de forma natural se encuentra en menos cantidad que el As, pero su contaminación es importante dentro de la salud humana y el medio ambiente<sup>14</sup>.

#### 1.3.1. Usos

El Sb se utiliza en forros de freno, componentes semiconductores, rejillas de baterías, del cojinete y de transmisión de potencia de equipos, lámina y tubo y en pigmentos para pinturas. También se aplica como aditivo en material de vidrio y cerámica, como un ingrediente activo<sup>14</sup>.

#### 1.3.2. Riesgos en la salud

Debido al uso de Sb en revestimientos y los discos de freno de automóviles, tiene la liberación Sb como el trióxido de antimonio que es un carcinógeno potencial<sup>14</sup>.

#### 1.3.3. Especiación química del antimonio

Tiene cuatro estados de oxidación: Sb (5), Sb (3), Sb (0), y Sb (-3). En matrices ambientales, biológicas y geoquímicas, Sb generalmente ocurre como Sb (3) y Sb (5). El equilibrio químico de las especies 3 y 5 del Sb, se presenta esquemáticamente en la Figura 2. De acuerdo con solución de pH. Las especies del As cargadas positivamente sólo se producen en condiciones ácidas extremas. Las dos formas inorgánicas comunes

que se presente el Sb en las aguas naturales son: antimoniato de ion e hidróxido de antimonio ( $\text{Sb(OH)}_3$ ) predicciones termodinámicas señalan a la presencia de Sb (5) en óxica y Sb (3) en los medios anóxica<sup>15</sup>.

**Figura 2.** Diagrama esquemático especiación de antimonio como una función del pH,

<b>Sb(III)</b>	$\text{Sb(OH)}_2^+$	$\text{H}_3\text{SbO}_3, \text{Sb(OH)}_3$	$\text{H}_2\text{SbO}_3^-, \text{Sb(OH)}_4^-$
	$\text{SbO}_2^+$	$\text{H}_3\text{SbO}_4$	$\text{H}_2\text{SbO}_4^-, \text{Sb(OH)}_6^-$
<b>pH</b>	2	2.7	10.4

Fuente: <sup>15,16</sup>

#### 1.4. Métodos de eliminación de arsénico y antimonio en aguas naturales y aguas residuales.

Estos metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a los medios que los contienen<sup>9</sup>. Por lo mismo existen diferentes métodos que se han utilizado y también se han propuesto mejoras para eliminar el As y el Sb de una forma más amigable para el medio ambiente; teniendo en cuenta los límites permisibles, límites legales y efectos tóxicos de cada país.

Para la eliminación de estos metaloides tenemos<sup>15</sup>:

- Coagulación.
- Intercambio iónico.
- Oxidación.
- Métodos electroquímicos.
- La fitorremediación, biorremediación y biofiltros.
- Adsorción<sup>15</sup>.

**Tabla 3.** Remoción de As y Sb empleando diferentes métodos.

Especie	CONDICIONES					% Eficiencia de remoción	Ref.
	pH	Conc. Inicial (mg/L)	tTr	T (°C)	Métodos y complemento		
$\text{As}^{+2}$	1	6.080	1 h	Ambiente	Reactor con distribuidor multiarranque sumergido para la alimentación de sulfuro	>99.9	17
As	4	1	5 min	Ambiente	Nanocompuestos como micro partículas superparamagneticas	95 – 99	18

					que actúan como semillas para precipitados de hidróxido de Hierro.		
As <sup>+5</sup>	6.5 a 7.5	50	1 a 2 h	Ambiente	Adsorción con biopolímeros (quitosano reticulado)	q=230 mq/g	19
As <sup>+3</sup>	4	—	—	—	Adsorción con Perlas de gel de quitosano	q= 70 mq/g	19
As <sup>+5</sup>	—	—	—	—	Adsorción con Biomasa fúngica	q= 56.07 mq/g	19
As <sup>+3</sup>	5	1000	—	Ambiente	Adsorción con cáscara de cacao	q= 95.15 mq/g	3
Sb <sup>+3</sup>	8	1000	—	Ambiente	Adsorción con cáscara de cacao	q=168.88 mq/g	3
Sb <sup>+3</sup>	6	—	—	—	Adsorción con Perlas de quitosano	q= 36.2 mq/g	20
Sb <sup>+3</sup>	5	—	4 h	23	Adsorción con algas marrones	q= 5.5 mq/g	21

tTr = Tiempo de Tratamiento.

**Fuente:** Elaboración propia

### 1.5. Cacao en Ecuador

“Ecuador es considerado como un país muy diverso, el mismo que es por su ubicación geográfica. Su economía se basa en la las diferentes actividades que realizan sus habitantes una de las principales fuentes es la agricultura, principalmente la producción de cacao, en el 2014 se registró una exportación de 235000 toneladas métricas de este producto a diferentes países”<sup>22</sup>.

“El cacao tiene como nombre científico Teobroma cacao L. lo que significa de acuerdo a la lengua griega “comida de los dioses”, el mismo que es considerado un árbol oriundo de las selvas de América central y del sur”<sup>23</sup>.

“El cacao es una fruta de origen neotropical, su altura es de 3 - 8 metros, las hojas tienen forma alargada y color verde oscuro, las flores son pequeñas y los pétalos son largos”<sup>23</sup>.

Las condiciones óptimas para el cultivo de cacao son las siguientes; altura aproximadamente de 410 msnm, el terreno tiene que ser rico en N y K, clima húmedo, la temperatura óptima para el cultivo se halla en un rango establecido entre 18 y 32 °C pero se considera que el idóneo es de 24°C<sup>22</sup>.

La mata de cacao comienza a rendir sus frutos cuando tiene 4 ó 5 años. En el mismo año que madura, puede tener 6.000 flores, pero sólo 20 maracas<sup>23</sup>. Los ciclos cortos de altas o bajas temperaturas pueden afectar capullos, floración, número de granos, peso de grano y, consiguientemente, los rendimientos<sup>22</sup>.

### 1.5.1. Producción de cacao por provincias del Ecuador.

Las provincias que corresponde únicamente a cultivo independiente son: Los Ríos con el 24.1%, Guayas el 21.08%, Manabí el 21.63%, Esmeraldas el 10.09% y El Oro el 7.69%. El resto se ubica en la Sierra y Amazonía<sup>23</sup>.

### 1.6. Cáscara de Cacao

Peritos en la producción de cacao determinaron que en la explotación se utiliza sólo el 10% del peso de la fruta fresca, 90% pertenecía a los productos de desecho, tales como cáscara de cacao, la cual representa el 75% del peso total de las vainas cosechadas; esto ha originado el desarrollo de varios estudios, con la intención de agrandar el valor comercial y diversificar la utilización de los desechos, pero de manera especial la cáscaras de cacao en diferentes aplicaciones y áreas de producción<sup>22</sup>.

### 1.7. Pared Celular

#### 1.7.1. Generalidades

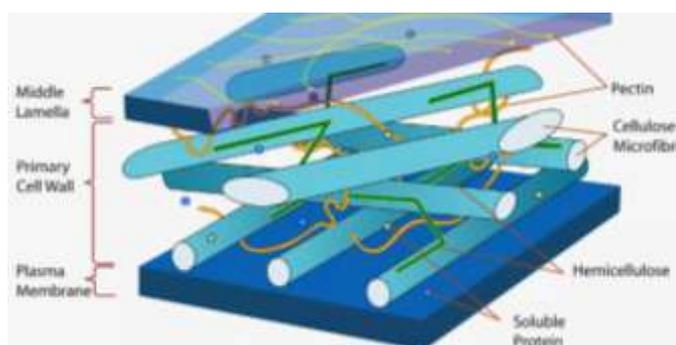
La pared celular es porosa, la cual permite que algunas sustancias, incluidas las proteínas, celulosa, hemicelulosa, lignina y otras sustancias, pasen a la célula mientras mantienen otras sustancias fuera<sup>24</sup>. La pared celular es la que protege y le da forma a la célula.

La pared celular de la planta está constituida por tres partes fundamentales que son:

- Laminilla media.
- Pared primaria.
- Pared Secundaria<sup>25</sup>.

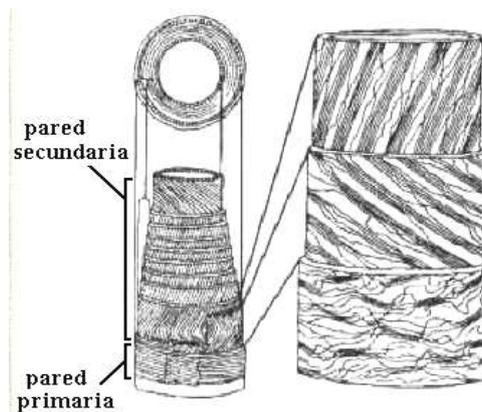
Vale aclarar que todas las células de la planta tienen una laminilla media y una pared celular primaria, pero no todas tienen una pared celular secundaria. En la figura 3 se muestra la estructura de la pared celular de la planta y en la figura 4 las capas de una fibra de algodón <sup>24</sup>.

**Figura 3.** Estructura de la pared celular de la planta



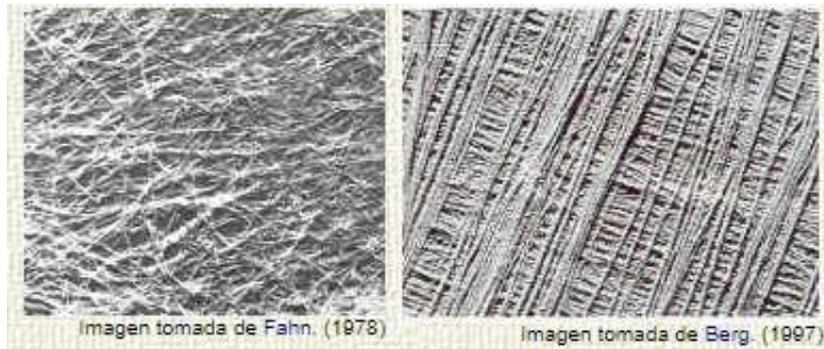
Fuente:<sup>24</sup>

**Figura 4.** Diagrama de las capas de la pared celular de una fibra de algodón.



**Fuente:**<sup>26</sup>

**Figura 5.** a) Pared celular Primaria; b) Pared Secundaria (foto MEB).



**Fuente:** <sup>26</sup>

### 1.7.2. Composición

Las composiciones químicas de la biomasa cambian dependiendo de sus especies, ambientes de cultivo, los períodos de cosecha, e incluso regiones de la misma planta<sup>27</sup>.

Existe una variación en la composición de la pared celular entre diferentes tipos de plantas, sobre la base de la evidencia morfológica y bioquímica, ahora existe un amplio apoyo para el predecesor existente más cercano de las plantas terrestres entre las algas verdes *Charophycean*<sup>28</sup>.

- **La biomasa lignocelulósica** es un biopolímero complejo compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina con otros componentes menores, tales como la ceniza, proteínas y otras sustancias extractivas<sup>27</sup>.
  - **La celulosa** es un polisacárido lineal con la repetición de unidades de glucosa unidas por segundo- 1,4 enlaces glicosídicos<sup>27</sup>.

- **La hemicelulosa** es un componente más complicado, ya que se compone de heteropolisacáridos que contienen diferentes pentosas y hexosas<sup>27</sup>.
- **La lignina** La lignina, polímero aromático dominante de la naturaleza, se encuentra en la mayoría de las plantas terrestres en el intervalo aproximado de peso en seco de 15 a 40 % y proporciona integridad estructural<sup>29</sup>.

### 1.7.3. Aplicaciones

- La pared celular primaria (PCP) tiene muchas funciones biológicas esenciales, incluida la cohesión tisular, la defensa, el intercambio iónico, la producción de oligosacarinas y la regulación de la expansión celular<sup>30, 28</sup>.
- La alfalfa transgénica reveló que el alto contenido de lignina se correlaciona con la recalcitación de los materiales de la pared celular a la sacarificación enzimática durante la producción de biocombustibles<sup>31</sup>.

## 1.8. Proceso de adsorción

### 1.8.1. Generalidades

“El comportamiento de adsorción de un adsorbente es vigorosamente dependiente de la forma química del adsorbato. El conocimiento de la química y la especiación de arsénico y antimonio es entonces esencial para entender y optimizar proceso de adsorción”<sup>15,3</sup>.

Ambos metaloides se han estudiado en adsorbentes convencionales, pero muchos otros materiales (naturales, biomateriales y los desechos, con o sin tratamiento adicional) han sido evaluadas como adsorbentes potenciales en fase acuosa<sup>15</sup>.

### 1.8.2. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción puede definirse como la relación de equilibrio entre la cantidad de soluto adsorbido por un adsorbente y la concentración de equilibrio, que pueden ser ajustadas a través de modelos de adsorción. Entre los más conocidas tenemos al modelo de Langmuir y de Freundlich<sup>8,32</sup>.

#### 1.8.2.1. Isotermas de Langmuir.

“Se emplea especialmente en ajuste de datos experimentales vinculados con la eliminación de iones metálicos, colorantes y contaminantes orgánicos”<sup>8,32</sup>.

La isoterma de Langmuir permite evaluar la máxima capacidad de adsorción producida en la superficie<sup>8,32</sup>; la ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = (q_{\max} b C_{eq}) / (1 + b C_{eq}) \quad (1)$$

**Donde:**

- $q_e$  es la capacidad de adsorción (mg/g) en equilibrio con la concentración  $C_{eq}$  (mg/ L).
- $q_{max}$  es la capacidad de adsorción (mg/g) de saturación en la monocapa.
- $b$  es el coeficiente de afinidad del adsorbente (L /mg)<sup>8,32</sup>.

#### **1.8.2.2. Isotermas de Freundlich.**

“Se aplica para sistemas en los que la superficie de adsorción es generalmente heterogénea”<sup>8,32</sup>.

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

**Donde:**

$K_F$  y  $n$  son parámetros propios del modelo.

$n$  es una constante relacionada con la afinidad del adsorbente y el soluto<sup>8,32</sup>.

#### **1.8.3. Cinética de adsorción.**

Es un proceso en función del tiempo, el cual nos permite conocer la velocidad de adsorción y que alcance el equilibrio.<sup>8</sup>

Dependiendo la estructura del material absorbente, podemos mencionar algunos mecanismos de difusión<sup>8</sup>:

- **Difusión externa:** transferencia del adsorbato a partir de la capa externa a la superficie del adsorbente<sup>8,32</sup>.
- **Difusión intraparticular:** comenzando en la superficie del adsorbato hasta los sitios de adsorción<sup>8,32</sup>.

**1.8.3.1. Modelo cinético Pseudo – primer orden:** conocido también como ecuación de Lagergren, la cual razona que la fuerza impulsora es la resta entre la concentración del soluto adsorbido y tiempo. La ecuación de la velocidad, que se aplica en los análisis de los resultados experimentales es<sup>8</sup>:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3)$$

**Donde:**

- $k_1$  es la velocidad de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ),
- $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio ( $\text{mg/g}$ ),
- $t$  tiempo ( $\text{min}$ ),
- $q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido en un tiempo determinado ( $\text{mg/g}$ )<sup>8,32</sup>.

**1.8.3.2. Modelo cinético Pseudo – segundo orden:** se lo utiliza para conocer la velocidad controlada de la adsorción química, la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de centros activos del material adsorbente, la ecuación lineal de este modelo es<sup>8,32</sup>:

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

La constante de velocidad de este modelo se emplea para determinar la velocidad de adsorción inicial,  $h$  ( $\text{mg} / \text{g min}$ ), obtenidas de la gráfica  $t/q$  vs  $t$  (tiene  $1/q_e$  como la pendiente y  $1/k_2 q_e^2$  como el intercepto)<sup>8,32</sup>.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

#### **1.8.4. Adsorción y desorción.**

La adsorción disminuye la cantidad de metal de la columna de agua y lo almacena en el substrato, la desorción lo restablece a la columna de agua, donde logran ocurrir la recirculación y la bioasimilación<sup>33</sup>, es de gran importancia acotar que el estudio de adsorción-desorción de metales pesados es decisivo en la oferta de tácticas reales de mitigación, reducción o eliminación de estos en los medios naturales<sup>33</sup>.

“La caracterización de la adsorción – desorción implica, al menos, un estudio previo cinético que permita establecer las condiciones del equilibrio o pseudo-equilibrio sobre el que se va a basar la caracterización de la adsorción”<sup>34</sup>.

## CAPITULO II

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo de investigación requirió de los siguientes materiales, reactivos y equipos:

#### 2.1. Materiales

- Guantes.
- Mascarillas.
- Bata de laboratorio.
- Vasos de precipitación de 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml.
- Varillas de agitación.
- Recipientes para muestras de 30 ml.
- Balón volumétrico de 25 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml.
- Probetas de 10 ml, 25 ml, 100 ml, 250 ml.
- Papel filtro.
- Embudos.
- Soporte para embudos.
- Frascos para reactivos de 250 ml, 500 ml, 1000 ml.
- Fundas auto cierre.
- Marcadores.
- Agitadores de vidrio.
- Pissetas.
- Micro pipetas 0.5 ul, 10 ul, 100 ul, 1000 ul.
- Espátula.
- Lunas de reloj
- Cinta adhesiva.
- Agitadores magnéticos.
- Tubos de ensayo.
- Gradillas.
- Celdas.
- Crisoles.
- Desecador.

#### 2.2. Reactivos

- Tartrato de antimonio y potasio ( $C_8H_{10}K_2O_{15}Sb_2$ ).

- Trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ).
- Estándar de arsénico de 1000 ppm.
- Estándar de antimonio de 1000 ppm.
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0.1 molar, 1 molar, 2 molar.
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 0.1 molar, 1 molar, 12 molar.
- Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) 0.01 N.
- Ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) 64 %.
- Ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ) 87 %.
- Ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  0.1 N.
- Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) 98 %.
- Yoduro de potasio ( $\text{IK}$ ).
- Agua destilada.
- Agua desionizada.
- Dimetilsulfóxido o DMSO ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ).
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) al 96%.
- $\alpha$ -amilasa.
- Tampón fosfato.
- Acetona comercial ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ).
- Ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- Hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ )

### 2.3. Equipos

- Balanza analítica (SHIMADZU AUX 220).
- Espectrofotómetro de absorción atómica (SHIMADZU AA6300).
- Potenciómetro (METTLER TOLEDO).
- Estufa de calentamiento (MEMMERT VN6400 4051785).
- Generador de hidruros (SHIMADZU HGV 1).
- Equipo de agitación (CIMAREC).
- Equipo de extracción acelerada (THERMO SCIENTIFIC ASE 150)

### 2.4. Desarrollo experimental.

#### 2.4.1. Preparación de los reactivos.

##### 2.4.1.1. Solución madre de Antimonio.

Se pesa 1.37 g de  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$  para preparar 500 ml de solución patrón de Sb (III) a una concentración inicial de 1000 ppm, luego de pesar se procede a calentar la solución

a 80°C y finalmente se le agrega HNO<sub>3</sub> 5 M hasta que pase de un color blanco a transparente.

#### **2.4.1.2. Solución madre de Arsénico.**

Se pesa 0.66 g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para preparar 500 ml de solución patrón de As (III) a una concentración inicial de 1000 ppm, luego de pesar se procede a calentar la solución a 60°C y finalmente se le agrega NaOH 1 M hasta que cambie a una tonalidad transparente.

#### **2.4.1.3. Borohidruro de sodio**

A este reactivo se lo debe preparar el mismo día que se realizaran las lecturas en el equipo de adsorción atómica (EAA) – generador de hidruros (VGH), el mismo que se hace de la siguiente manera. Se pesa 1.5 g de NaBH<sub>4</sub> y 1 g de NaOH para un volumen de 100 ml.

#### **2.4.1.4. Ácido clorhídrico 5 M**

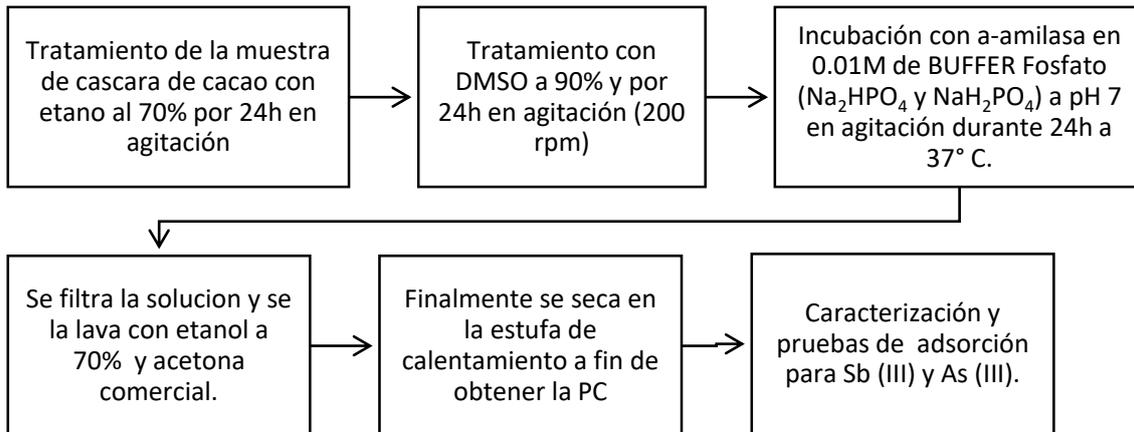
Se toma un volumen de 103 ml de HCl concentrado y se lo lleva a un volumen de 250 ml. Este reactivo se lo utiliza para las lecturas en EAA - VGH

#### **2.4.2. Preparación del material adsorbente (PCCC).**

Se tomó 15 g de muestra de cáscara de cacao seca previamente pulverizada, la misma que se la trato con etanol al 70 % 24 horas con el fin de extraer los compuestos solubles hidroalcohólicos. Este residuo insoluble alcohol (AIR) se trató con DMSO al 90 % durante 24 horas a temperatura ambiente en agitación mecánica y luego incubadas con α –amilasa obtenida de páncreas porcino con 0.01 M tampón o buffer de fosfato a pH 7 durante 24 h a 37° C. La suspensión se filtró y la fracción soluble se lavó finalmente con etanol al 70 % y acetona comercial hasta retirar por completo los residuos de los procedimientos anteriores y se secaron en la estufa de calentamiento a fin de obtener la pared celular (PC)<sup>2</sup>.

El Diagrama 1, muestra el procedimiento del tratamiento del material adsorbente.

**Diagrama 1.** Flujo del proceso de preparación del material adsorbente.



**Fuente:** Elaboración propia

Las lecturas de adsorción fueron a través del espectrofotómetro de adsorción atómica por el método de generación de hidruros para las determinaciones de As(III) y por flama directa (acetileno-aire) para Sb(III).

Para trabajar de una forma más ordenada y clara en el área de laboratorio se procede a crear un código interno (PCCC) para identificación de cada de los recipientes que contiene la muestra del material adsorbente en este caso la PC obtenida de la cáscara de cacao.

### **2.4.3. Caracterización de la PCCC y CC.**

#### **2.4.3.1. Caracterización química.**

##### **2.4.3.1.1. Eliminación de extraíbles**

Para este paso se siguió el método según la norma TAPPI -T – 204 cm – 97 con ciertas modificaciones<sup>35 36</sup>:

- Se pesó 5 g de cada muestra y se colocaron en las celdas. Luego se colocaron las celdas más la muestra previamente pesadas y etiquetadas en el equipo Dionex (THERMO SCIENTIFIC ASE 150).
- Se colocó el solvente (etanol al 96 %) en el equipo.
- Se inicia la extracción en el equipo Dionex durante 30 min, después de ese tiempo se procedió a sacarlos del equipo para colocarlos en la estufa a 105 °C por 24 h.
- Se los saco de la estufa, se los peso y luego se sacó la muestra de las celdas para continuar con la caracterización<sup>35, 36</sup>.

Para la determinación del porcentaje de extractivos dentro de cada muestra se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ extractivos} = \frac{(PM_o - PM_f) \times 100}{PM_o} \quad (6)$$

**Dónde:**

- **PMo:** peso de la muestra antes de la extracción y secado.
- **PMf:** peso de la muestra después de la extracción y secado<sup>35</sup>.

#### 2.4.3.1.2. Determinación de lignina.

El método que se utilizó es la norma TAPPI T – 222 om-98 o también conocido como el método Klason<sup>37</sup>.

- Se preparó una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% a partir de la solución concentrada (96 %); al mismo tiempo se pesó 1 g de la muestra libre de extraíbles y se colocó en un vaso de precipitación con 15 ml del ácido la cual se la mantiene en agitación constante por 2 horas<sup>35, 37</sup>.
- Luego se trasvasó la muestra a un vaso de precipitación de 500 ml y se le fue agregando agua desionizada hasta llegar a una disolución al 4% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Se dejó en ebullición suave por 4 horas.
- Se filtró las muestras.
- Se pesó los crisoles etiquetados previamente y después se procedió a colocar las muestras en los mismos y para ser llevados a la estufa a 105 °C por 12 horas, luego de ese tiempo se los llevó al desecador y se pesó hasta llegar a peso constante<sup>35, 37</sup>.

Para la determinación del porcentaje de lignina tenemos la siguiente ecuación:

$$\% \text{ lignina} = \frac{PM_f \times 100}{PM_o} \quad (7)$$

**Donde:**

- **PMo:** peso de la muestra antes del hidrólisis ácida y secado.
- **PMf:** peso de la muestra después de hidrólisis ácida y secado<sup>35</sup>.

#### 2.4.3.1.3. Determinación de Holocelulosa

Básicamente la holocelulosa es el total de carbohidratos poliméricos que hay en el material lignocelulósico, es decir la suma del porcentaje de celulosa y hemicelulosa<sup>35</sup>. La misma que se la determino bajo el método de la ASTM D-110.

- Se procedió a pesar 2 g de la muestra libre de extraíbles para ser colocado en un matraz de 250 ml con 150 ml de agua desionizada, 0.2 ml de ácido acético glacial y 1 g de hipoclorito de sodio, se tapó el matraz con parafina y se dejó reposar durante 1 hora en baño maría a manteniendo la temperatura entre 75 a 85 °C<sup>35</sup>.
- Se volvió a añadir 0,2 ml de ácido acético glacial muy frío y 1 g de hipoclorito de sodio, y se repitió este paso cada hora hasta que la muestra se torne blanca<sup>35</sup>.
- Después de que la muestra llego a color blanco se lo lleva el matraz a un baño de hielo hasta llegar a los 10°C, y se filtró el contenido del matraz. Y paralelamente se etiqueto y peso un crisol para colocar la muestra después de ser filtrada.
- Se llevó la muestra en el crisol a secar a 105±3°C en una estufa, ya seca la muestra se la ingresó en el desecador y en último lugar se pesó en una balanza analítica hasta alcanzar peso constante<sup>35</sup>.

Para determinar la misma se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{PM_f \times 100}{PM_o} \quad (8)$$

**Donde:**

- **PMo:** peso de la muestra antes del tratamiento y secado.
- **PMf:** peso de la muestra después del tratamiento y secado<sup>35</sup>.

#### 2.4.3.1.4. Determinación de celulosa

Se determina la celulosa partiendo de la holocelulosa aplicando el método TAPPI T 212<sup>35,38</sup>:

- Con 1 g de holocelulosa, se colocó en un matraz de 100 ml y se llevó a baño de agua a 25°C, simultáneamente se prepara 50 ml de NaOH al 17.5 %, de los

cuales se colocó 10 ml en el matraz con la muestra, se agita por 3 min y se dejó reposar por 5 min.

- Después de los 5 min de reposo se le agrega 5 ml de NaOH al 17.5 %, se agita por 5 min y se dejó reposar por 30 min.
- Se le agrega 30 ml de agua, se agita y se dejó reposar por 60 min<sup>35,38</sup>.
- Después se procede a filtrar al vacío, se realizó lavados con una solución (25 ml de NaOH al 17.5 % y 30 ml de agua), posteriormente se lavó con 30 ml de agua aplicando al vacío.
- Se agregó 5 ml de ácido acético al 10 % sin aplicar vacío y se dejó reposar durante 3 min, inmediatamente se le agrego 50 ml de agua y se aplicó filtración al vacío.
- Se colocó la muestra en una luna de reloj para secar a  $65\pm 5^{\circ}\text{C}$  en una estufa, se la lleva al desecador y se pesó en una balanza analítica hasta alcanzar peso constante<sup>35,38</sup>.

Para determinar la misma se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \textit{Celulosa} = \frac{PM_f \times 100}{PM_o} \quad (9)$$

**Donde:**

- **PMo:** peso de la muestra antes del tratamiento y secado.
- **PMf:** peso de la muestra después del tratamiento y secado<sup>35</sup>.

#### **2.4.3.1.5. Determinación de hemicelulosa**

A la hemicelulosa se la determina por diferencia entre los porcentajes de holocelulosa y celulosa, como se puede observar en la siguiente ecuación<sup>35</sup>:

$$\% \textit{Hemicelulosa} = \% \textit{Holocelulosa} - \% \textit{Celulosa} \quad (10)$$

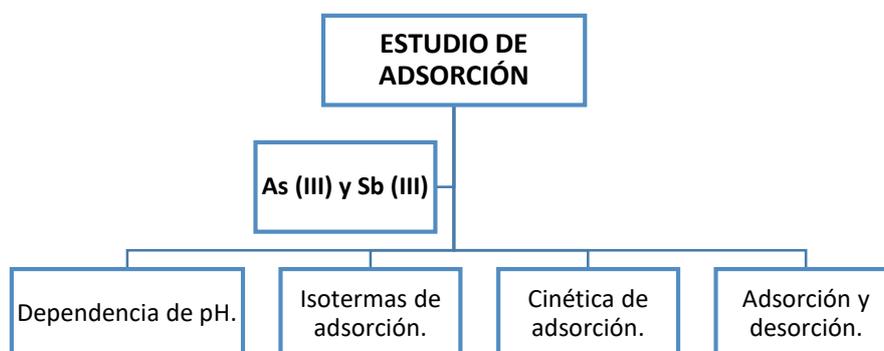
#### **2.4.3.1.6. Potencial de carga cero**

La potencial carga cero se define como el valor de pH donde la carga total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir el número de sitios anicónicos y catiónicos son los mismos<sup>39</sup>; “mientras el punto isoeléctrico es el valor correspondiente a las cargas superficiales externas del material adsorbente”<sup>39</sup>.

#### 2.4.4. Estudios de Adsorción

A continuación, en el diagrama 2 se detalla los estudios que se realizaron para el material absorbente (PCCC).

**Diagrama 2:** Estudio de Adsorción.



**Fuente:** Elaboración propia

##### 2.4.4.1. Dependencia del pH

Se añadió 0.025 g de PCCC en 25 ml de solución de As (III) y Sb (III) en pH 2, 4, 6, 8 cada uno de estos por triplicado obteniéndose así 12 experimentos por metal, se dejó en agitación constante (200 rpm) por 24 horas, luego se filtra las muestras después se lee el pH final de las muestras para pasar finalmente a la lectura en el equipo de adsorción atómica por método de HVG -1 para el cual se utilizaron estándares que van desde 10 ppb hasta 100 ppb preparados a partir del estándar patrón de 1000 ppm.

##### 2.4.4.2. Isotermas de adsorción

Al finalizar el estudio de pH se pudo continuar con las isotermas de adsorción para la cual se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) Se prepararon soluciones madres de 1000 ppm de As (III) y Sb (III), a partir del trióxido de arsénico y del tartrato de antimonio y potasio respectivamente, cada solución se la ajusto ah el pH correspondiente de acuerdo al mejor pH y se lleva la misma a diferentes concentraciones para realizar la isoterma de absorción.
- 2) Para As (III) en concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm y 300 ppm y para Sb (III) se utilizaron concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 250 ppm y 300 ppm; todas estas en 25 ml, los experimentos se realizaron por triplicado obteniendo 33 experimentos para arsénico y 30 experimentos de antimonio.

- 3) Luego de preparadas las soluciones sintéticas, se agregó 0.025 g del material adsorbente (PCCC) a cada muestra, y después de tenerlas listas se las dejó en agitación constante por 24 horas.
- 4) Luego de las 24 horas de agitación y contacto entre el adsorbente y adsorbato se procede a filtrar las muestras para continuar con la lectura de As (III) y Sb (III) en el equipo de espectrofotómetro de adsorción atómica.
- 5) Una vez terminada la lectura se obtuvieron los datos analizados por el equipo y se procede a realizar las isothermas de adsorción y así poder observar el modelo matemático que se ajuste mejor a la isoterma de adsorción. Fueron valorados los modelos de Freundlich, Langmuir.

#### **2.4.4.3. Cinética de adsorción.**

Para establecer la cinética de adsorción del As (III) y Sb (III), se utilizaron la misma concentración de 200 ppm para ambos metales.

- 1) Se utilizó 500 ml de solución para cada metal en el cual se agregó 0.5 g de PCCC a la solución llevada al pH óptimo de cada elemento y con la concentración inicial de 50 ppm para ambos casos.
- 2) Se colocó la solución a agitación constante y desde el minuto 0 se recogieron alícuotas de 10 ml de la muestra, los primeros 60 minutos (min) se tomaron muestras cada 10 min, las siguientes 4 horas (h) cada 20 min y las siguientes 2 h cada 30 min, finalmente se tomaron muestras cada 2 h hasta completar un total de 12 h, este mismo proceso se realizó para ambos elementos obteniendo 23 muestras.

#### **2.4.4.4. Adsorción y Desorción.**

Este es el último estudio que se realizó en esta investigación, para lo cual se procedió a preparar las soluciones de As (III) y Sb (III) a 50 ppm y un volumen de 500 ml los mismos que fueron llevados a los pH de 4 para Sb (III) y 6 para As (III), también se preparó una solución de HCl a 0.1 N que fue utilizada en la desorción.

- 1) Ya preparadas las soluciones de As (III) y Sb (III) a 50 ppm y llevadas al pH óptimo, se inicia el primer ciclo con la adsorción, la cual consiste en pesar 0.025 g de PCCC y agregar 25 ml de las soluciones antes mencionadas a cada experimento, se realizaron 3 réplicas por elemento y después se las dejó en agitación a 200 rpm por 24 h.
- 2) Al culminar las 24 h de agitación se procede a filtrar los experimentos realizados con el fin de guardar la parte líquida para la lectura en AA y la parte sólida

(PCCC) se le realiza unos lavados con agua desionizada y después se la coloca en nuevos frascos con 25 ml de HCl a 0.1 N para la desorción y se la deja en agitación por otras 24 h.

- 3) Este proceso se lo sigue realizando hasta completar 3 ciclos.

## CAPITULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización del material

##### 3.1.1. Composición química de la pared celular de la cáscara de cacao (PCCC) y de la cáscara de cacao cruda (CC).

Después de realizar los cálculos correspondientes de cada prueba podemos presentar a continuación, la tabla 4 con el resumen con los resultados obtenidos durante la caracterización química de los materiales antes mencionados.

**Tabla 4.** Resultados de la Caracterización química.

	PCCC	CC
% Extraíbles	0.6	2.6
% Lignina	41.5	23.87
% Holocelulosa	51.4	73.53
% Celulosa	26.95	37.4
% Hemicelulosa	24.45	36.13

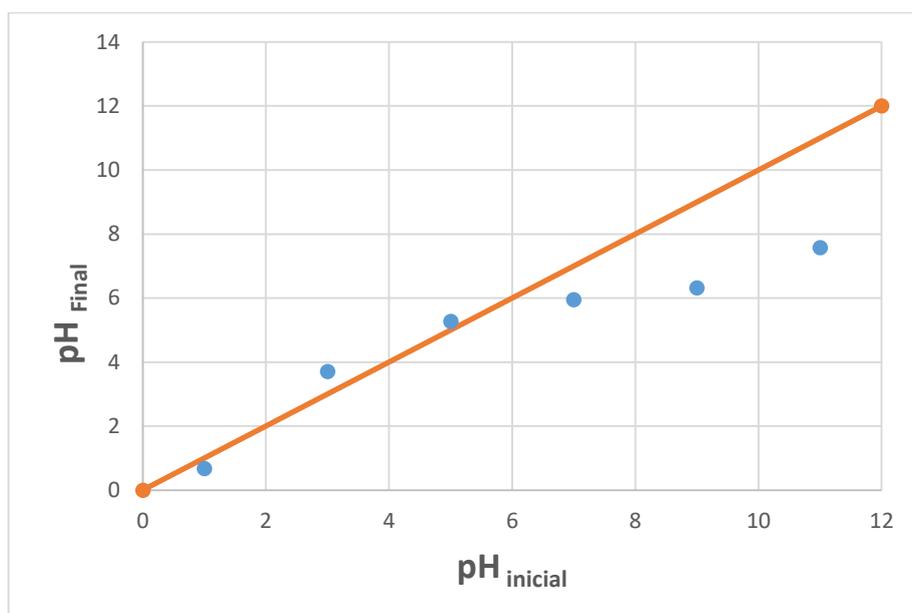
Fuente: Elaboración propia

Los resultados que podemos observar en la tabla 4 nos indica que el porcentaje de extraíbles para la CC es de 2.6 %, y para la PCCC es de 0.6 %; lo que indica que después del tratamiento con DSMO se pudo eliminar los extraíbles como se esperaba para que no exista desgaste en el material durante la aplicación en los procesos de adsorción. Por otra parte, el porcentaje de lignina es de 41.5 % que fue muy favorable para el objetivo de crear un material más resistente y para que pueda ser reutilizado y a su vez bajo los demás porcentajes de la PCCC como es 51.4 % de holo-celulosa, 26.95 % de celulosa y 24.45 % de hemicelulosa. Los mismos que fueron comparados con los resultados de la CC del presente trabajo de investigación, se obtuvo en porcentaje de lignina a 23.87 % más bajo que la PCCC, y todos los demás porcentajes más altos que la PCCC como es la holo-celulosa con 73.53 %, celulosa con 37.4 % y finalmente un 36.13 % de hemicelulosa. Y a su vez se comparó con otras investigaciones acerca de la composición química de la cáscara de cacao (CC), una de ellas es la <sup>40</sup> que obtuvo un porcentaje de lignina de 14.7 %, la <sup>41</sup> un 0.95 % de lignina, mientras la <sup>42</sup> 20 % de lignina.

##### 3.1.2. Potencial de carga cero ( $pH_{pzc}$ )

Para determinar el potencial de carga cero de la PCCC (material adsorbente) se utilizó una solución de NaCl 0.01 N en el rango de pH 1 a 11, el punto o intersección donde se corta la línea, constituye el potencial cero de la PCCC, tal cual como se muestra en la siguiente gráfica.

**Gráfica 1.** Potencial de Carga Cero de la PCCC



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 24 h)

Como se puede observar en la gráfica 1, que el potencial de carga cero de la PCCC es de 5.27, el mismo que se puede comparar con otros materiales similares tal como la cáscara de cacao que dio como resultado 6.90<sup>3</sup> y para la cáscara de coco de 5.4. Con esto se puede decir que la PCCC es muy efectiva para trabajar en pH altos, pero a concentraciones bajas.

### 3.2. Estudio de adsorción

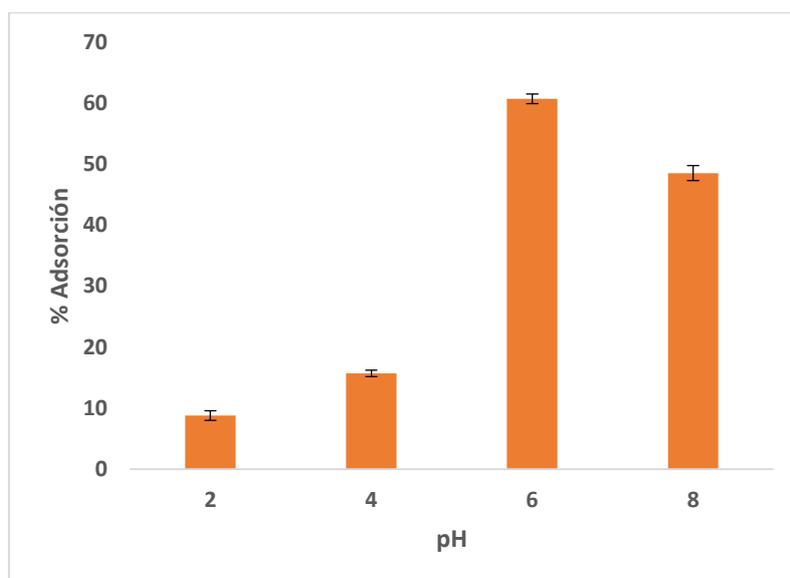
#### 3.2.1. Dependencia de pH

Los metales en disolución acuosa poseen diferentes especies químicas, las mismas que están en función del pH de la disolución en las que se encuentren<sup>3</sup>. También hay que tener en cuenta que las especies químicas tanto del As(III) y Sb(III) predominantes son las negativas las cuales tenemos:  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $Sb(OH)_4^-$ , y positivas tenemos el  $Sb(OH)^{2+}$ , los cuales podrían ser captadas por la PCCC.

En el actual análisis se realizó el estudio de pH en rangos de 2 a 8 demostrando en los gráficos 2 y 3 que ocurre mejor porcentaje de adsorción para As (III) en pH 6 con un porcentaje de adsorción 60.70 %, mientras para Sb (III) a pH 4 dio como porcentaje de adsorción 92.74 %.

En las siguientes gráficas 2 y 3 están reflejados los estudios de pH realizados a los elementos de estudio.

**Gráfica 2.** Efecto de pH de la PCCC para As (III)

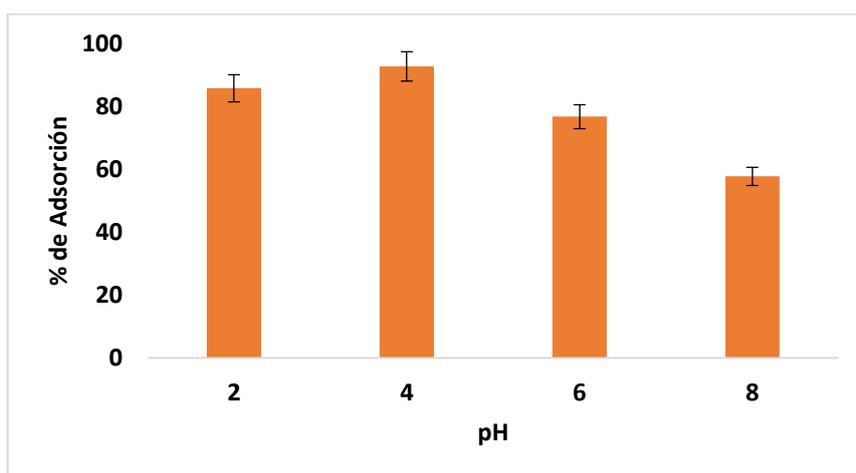


**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 24 h)

Después de las lecturas realizadas en el equipo de espectrómetro de adsorción (EAA), se obtuvo que el mejor pH es de 6 para As (III) para la PCCC en la presente investigación (Gráfica 2).

**Gráfica 3.** Efecto de pH de la PCCC para Sb (III)



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 24 h)

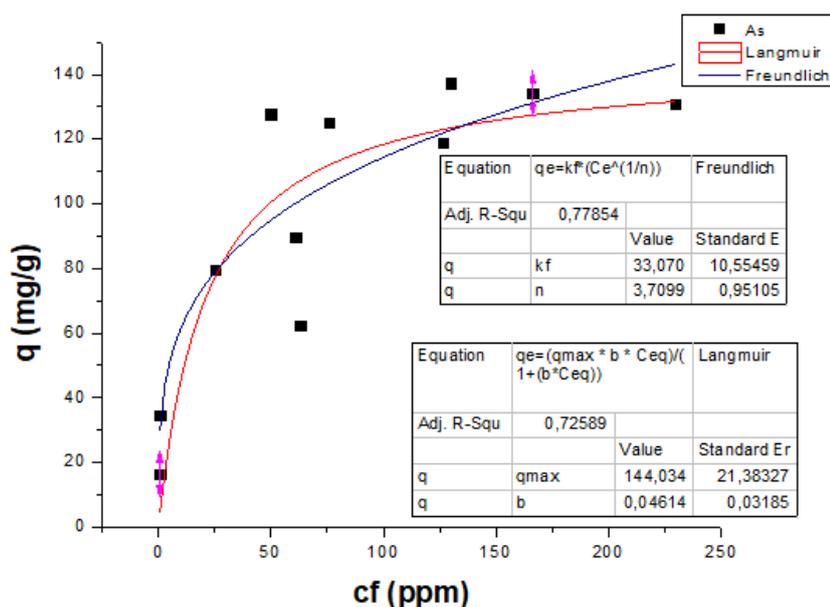
Después de las lecturas en EAA, se obtuvieron buenos resultados sobre la PCCC en Sb (III) a su pH óptimo que fue 4 a diferencia de otras soluciones y a diferentes pHs usadas en el presente trabajo investigativo (Gráfica 3), en otras investigaciones creadas por<sup>3</sup> describe el mismo estudio de Sb (III) pero con otro material adsorbente (cáscara de cacao) dando como resultado a pH 8 un porcentaje de adsorción de 45.15%.

### 3.2.2. Isotermas de Adsorción

#### 3.2.2.1. Isotermas de As (III)

Este estudio refleja el comportamiento del material en el equilibrio<sup>3</sup>, el cual nos permite construir gráficas que nos facilita conocer la  $q_{max}$  de los materiales. Mediante estos datos podemos realizar la modelación para el proceso de adsorción. En la gráfica 4 se puede observar que la mejor  $q_{max}$  es de  $144.034 \pm 21.38$  mg As(III)/ g de PCCC que se ajustó al modelo matemático de la isoterma de Langmuir.

**Gráfica 4. Isoterma de As (III)**



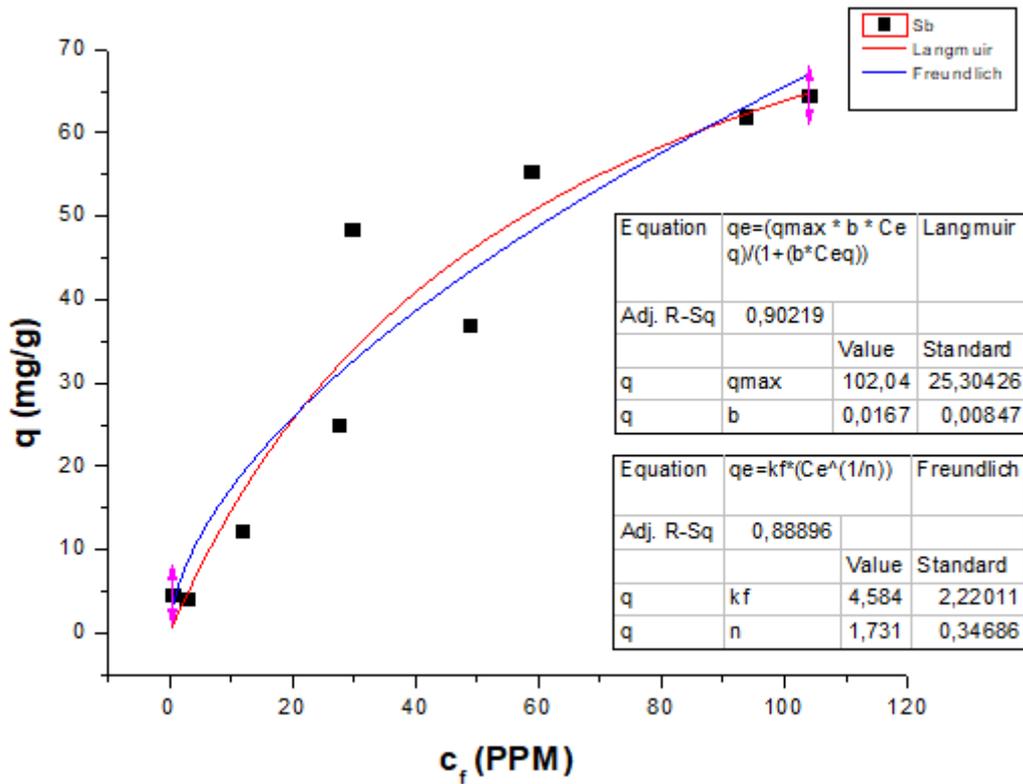
Fuente: Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 24 h)

#### 3.2.2.2. Isotermas de Sb (III)

En la gráfica 5 se evidencia que la  $q_{max}$  del Sb (III) es  $102.04 \pm 25.30$  mg Sb(III)/ g de PCCC, para el modelo matemático de la isoterma de Langmuir que el que mejor se ajustó a este estudio.

**Gráfica 5. Isoterma de Sb (III)**



Fuente: Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 24 h)

Los datos obtenidos fueron evaluados usando los modelos matemáticos de isothermas de Langmuir y Freundlich, pero dando como mejores resultados en ambos elementos fue el modelo de Langmuir con un coeficiente de  $R^2$  de 0.73 para As (III) y 0.90 para Sb (III).

A continuación, en la tabla 5 se realizó un resumen con los parámetros de adsorción de los modelos analizados.

**Tabla 5.** Parámetros de adsorción para los modelos matemáticos de isothermas de Langmuir y Freundlich.

Constantes de isothermas de componentes simples de la PCCC.						
Isothermas	Parámetros	Unidades	Sb (III)		As (III)	
			Valor	Error	Valor	Error
Langmuir	$q_{max}$	mg/g	102.04	25.30426	144.034	21.38327

	b		0.0167	0.00847	0.04614	0.03185
	R <sup>2</sup>		0.90219		0.72589	
<b>Freundlich</b>	kf	mg/g	4.584	2.22011	33.070	10.55459
	N		1.731	0.34686	3.7099	0.95105
	R <sup>2</sup>		0.88896		0.77854	

**Fuente:** Elaboración propia

En la tabla 6, se realiza una comparación de las algunas investigaciones que se han realizado para la adsorción de As (III) y Sb (III) con diferentes biosorbente, con el fin de evidenciar que el presente trabajo de investigación demostró que la PCCC sirve como adsorbente para la minimización de contaminantes en el agua.

**Tabla 6.** Qmax de diferentes materiales.

<b>Biosorbente</b>	<b>Metal</b>	<b>T(°C)</b>	<b>pH</b>	<b>Qmax (mg de As/g o mg Sb /g)</b>	<b>Isoterma</b>	<b>Ref.</b>
Perlas de quitosano	Sb (III)	—	6	36.2	L	20
Perlas de gel de quitosano	As (III)	—	4	70	L	19
Algas marrones	Sb (III)	23	5	5.5	L	21
Cáscara de cacao (CC)	As (III)	—	5	95.15	L	3
Cáscara de cacao (CC)	Sb (III)	—	6	168.88	L	3
<b>PCCC</b>	As (III)	—	6	<b>144.034</b>	L	Presente trabajo
<b>PCCC</b>	Sb (III)	—	4	<b>102.04</b>	L	Presente trabajo

**Fuente:** Elaboración propia

En tabla 6 también se observa que al comparar la  $q_{max}$  de la CC con la PCCC se nota claramente el incremento en la adsorción de As (III) y una leve disminución en Sb (III), esto se podría deber ya que a la CC se le realizó un tratamiento para la eliminación de extraíbles siendo esta una posible razón de porque disminuyó un poco la capacidad de adsorción a comparación con la CC; y a su vez también se puede asumir que con el aumento de la lignina y lo que bajo la celulosa, hemicelulosa y la holocelulosa se le dio a la PCCC mayor fuerza y estabilidad.

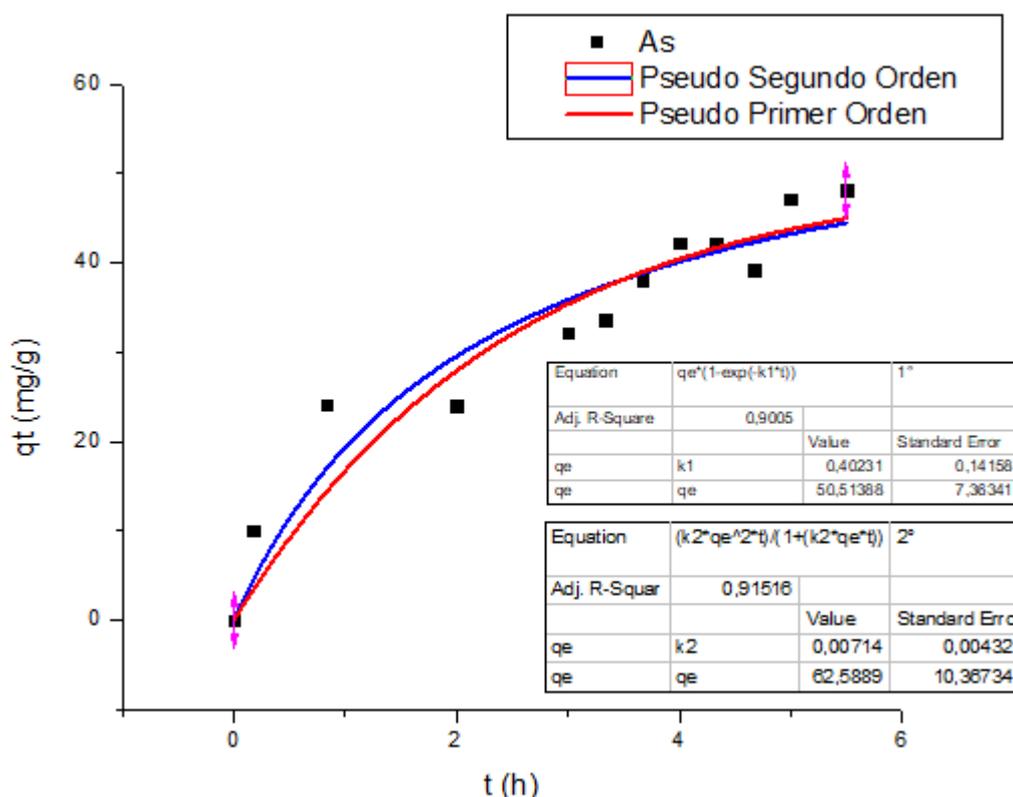
### 3.2.3. Cinética

En la cinética se ve reflejada la velocidad de adsorción en función del tiempo con el objetivo de ver la mejor cinética de la PCCC<sup>8</sup>, también se indica que los modelos más comunes para describir la cinética de adsorción son los modelos de pseudo primer orden y pseudo de segundo orden analizados a continuación<sup>3</sup>.

#### 3.2.3.1. Cinética de As (III)

En la gráfica 6 se muestra los datos experimentales de la adsorción de As (III) en función del tiempo.

**Gráfica 6.** Cinética de As (III) en PCCC



Fuente: Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, concentración inicial: 50 ppm, tiempo de contacto: 6 h).

Dentro de la cinética de adsorción, tenemos varios modelos que son utilizados para su descripción entre los más importantes podemos mencionar el pseudo primer orden y el pseudo segundo orden, para el As (III) el que dio mejores resultados fue el pseudo segundo orden con  $q_e=62.5889\pm 10.387$  y  $R^2$  de 0.915, los cuales los podemos evidenciar en la tabla 7.

**Tabla 7.** Parámetros cinéticos de As (III)

	Qmax	K	R <sup>2</sup>
<b>Pseudo primer orden</b>	50.51388	0.40231	0.9005
<b>Pseudo segundo orden</b>	62.5889	0.00714	0.91516

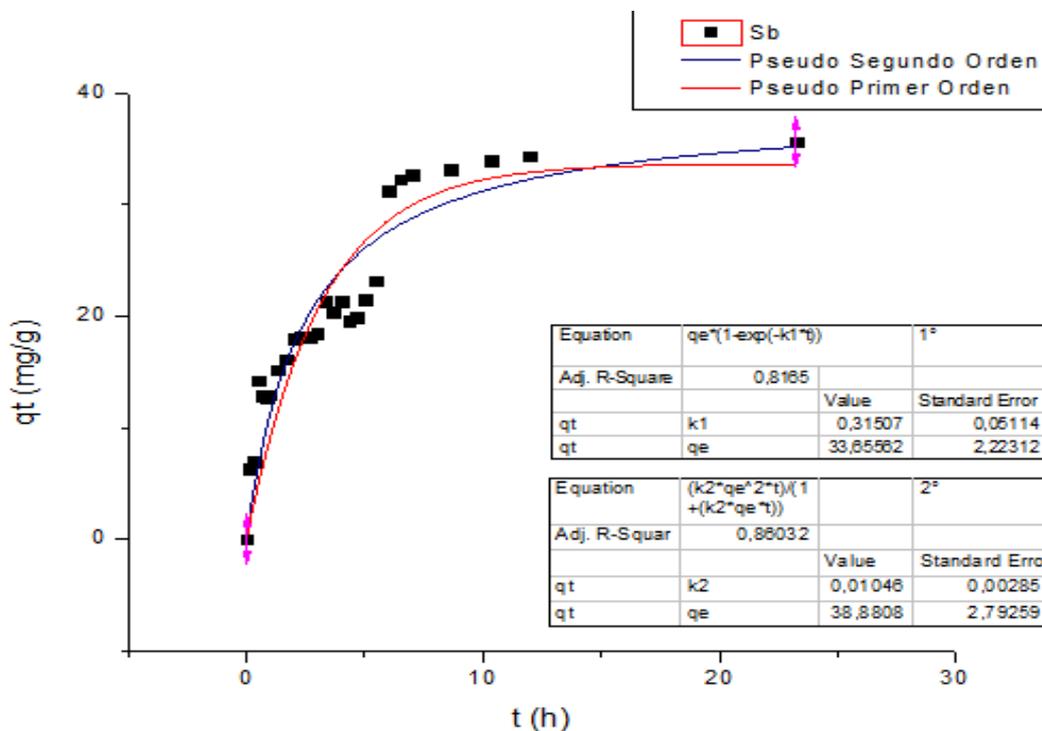
**Fuente:** Elaboración propia

Comparando con otra investigación como<sup>3</sup>, sobre la cáscara de cacao tenemos como resultado  $43.22\pm 1.5$  y  $R^2$  de 0.84 para As (III), siendo resultados también favorables para este metal.

### 3.2.3.2. Cinética de Sb (III)

La grafica 7 muestra los datos experimentales de la adsorción de Sb (III) en función del tiempo.

**Gráfica 7.** Cinética de Sb (III) en PCCC



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 24 h, concentración inicial: 50 ppm)

A continuación, se presenta la tabla 8 con los parámetros cinéticos de Sb.

**Tabla 8.** Parámetros cinéticos de Sb (III)

	Qmax	K	R <sup>2</sup>
<b>Pseudo primer orden</b>	33.65562	0.31507	0.8165
<b>Pseudo segundo orden</b>	38.8808	0.01046	0.86032

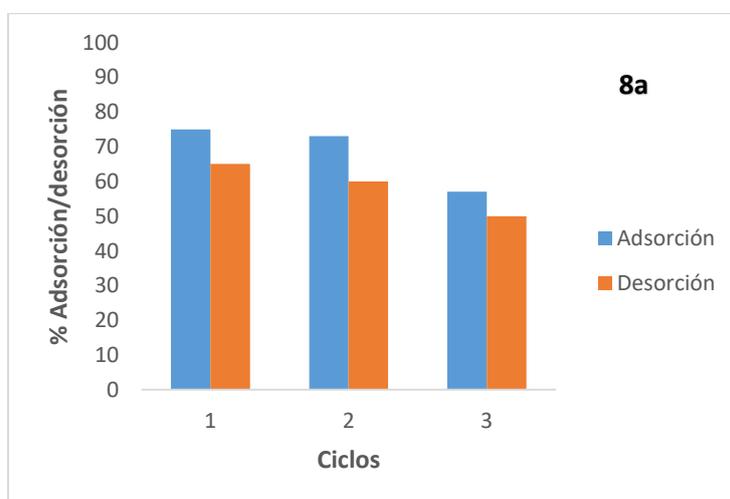
**Fuente:** Elaboración propia

Para el análisis de Sb (III) se ajustaron a los modelos mencionados anteriormente, dando como mejor resultado el modelo de pseudo de segundo orden con  $38.8808 \pm 0.01046$  y  $R^2$  de 0.86 como se puede observar en la tabla 8, en otros trabajos experimentales a partir de la cáscara de cacao<sup>3</sup> para adsorción de Sb (III) ajustado en el modelo pseudo de primer orden con  $53.0847 \pm 1.01558$  y  $R^2$  de 0.93.

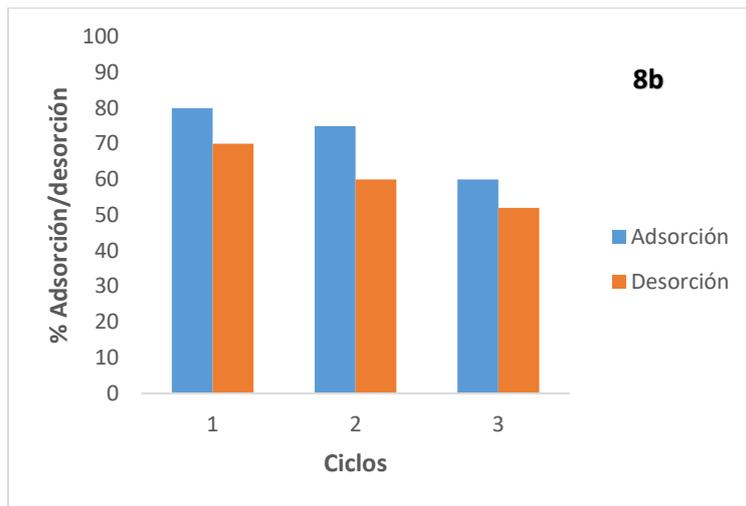
#### 3.2.4. Adsorción y desorción.

Para este análisis se realizó el estudio de la PCCC en 3 ciclos, los mismos que sirvieron para poder valorar la posibilidad de la reutilización de la misma, dando como resultados de los experimentos demostrados en la gráfica 8a sobre el As (III) y en la gráfica 8b sobre Sb (III), que para ambos casos respondió bien el material durante los ciclos dando como resultados en desorción porcentajes desde 75 al 50%. Sin embargo, esto no indica que sólo se puede hacer 3 ciclos, pero por cronograma de esta investigación se limitó a realizar solamente 3 ciclos dando resultados positivos como se esperaba, ya que nuestro material es más resistente que la CC.

**Gráfica 8.a)** Adsorción y Desorción de As (III), **b)** Adsorción y Desorción de Sb (III)



**Fuente:** Elaboración propia.



**Fuente:** Elaboración propia

**Condiciones:** (T: laboratorio (25°C), agitación: 200 rpm, dosis: 1 g/L, tiempo de contacto: 48 h cada ciclo, concentración inicial: 50 ppm)

## CAPITULO IV

### 4. CONCLUSIONES

- Se logró la obtención y caracterización química del material lignocelulósico de PCCC y CC, dónde se pudo cuantificar los porcentajes de extraíbles, lignina, holocelulosa, celulosa y hemicelulosa presentes.
- Mediante la realización del estudio de pH se demostró que el mejor pH inicial para As (III) fue 6, mientras para el Sb (III) se determinó que fue el pH de 4.
- Los datos que se obtuvieron en el laboratorio fueron modelados matemáticamente usando el software Origin 8.0, para así poderlos ajustar con las ecuaciones no lineales de Freundlich y Langmuir, ajustándose mejor el de Langmuir para ambos metales pesados.
- La cinética se ajustó a pseudo segundo orden para ambos casos, obteniendo los parámetros de  $k=0.00714$  para As (III) y  $k=0.01046$  para Sb (III).
- La PCCC es un material que puede ser reusado sobre 3 veces lográndose eficiencias de adsorción y desorción mayor a un 50 %, este hecho significa que el material es más estable comparando con el material crudo. En este trabajo se limitó a realizar 3 ciclos de adsorción y desorción obteniendo resultados positivos, sin embargo, se pudo observar visualmente que el material podría ser mayormente reutilizado.

## **CAPITULO V**

### **5. RECOMENDACIONES**

- Realizar pruebas de adsorción con aguas residuales reales que contengan As y Sb y a su vez otros metales pesados, con el fin de comprobar si existe alguna interferencia en la adsorción por las sales que contienen estas aguas.
- Se sugiere trabajar con los pH óptimos para estos elementos As (III) y Sb (III), mencionados dentro de este trabajo de investigación obtenidos en el laboratorio.
- Realizar un nuevo estudio de desorción con mayor número de ciclos para así poder comprobar la capacidad de los niveles de reusabilidad de nuestro material.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Alvarez-Castillo, A.; Salgado-Delgado, R.; García-Hernández, E.; Domínguez-Domínguez, M. M.; Granandos-Baeza, J. M.; Aguirre-Cruz, A.; Carmona-García, R.; Morales-Cepeda, A.; Herrera-Franco, P. J.; Licea-Claveríe, A.; et al. *Aprovechamiento Integral de Los Materiales Lignocelulósicos.*; 2012; Vol. 13.
- (2) Rebaque, D.; Martínez-Rubio, R.; Fornalé, S.; García-Angulo, P.; Alonso-Simón, A.; Álvarez, J. M.; Caparros-Ruiz, D.; Acebes, J. L.; Encina, A. Characterization of Structural Cell Wall Polysaccharides in Cattail (*Typha Latifolia*): Evaluation as Potential Biofuel Feedstock. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *175*, 679–688.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.021>.
- (3) Sánchez, Y. *Adsorción de Antimonio y Arsénico En Soluciones Acuosas Mediante Biomasa Lignocelulósica de Cáscara de Cacao.*; Machala, Ecuador, 2018.
- (4) Osakwe, C. E.; Sanni, I.; Sa'id, S.; Zubairu, A. Adsorption of Heavy Metals from Wastewaters Using *Adonidia Digitata* Fruit Shells and *Theobroma Cacao* Pods as Adsorbents : A Comparative Study. *Au J. Technol.* **2014**, *18* (1), 11–18.
- (5) Cabrera, L. “*Bioadsorción de Iones de Plomo y Cromo Procedentes de Aguas Residuales Utilizando La Cáscara Del Tomate de Árbol (Solanum Betaceum)*”; Cuenca . Ecuador, 2017.
- (6) Adriana, P.; Juan, R. Adsorción Competitiva de Ni ( II ) y Pb ( II ) Sobre Materiales Residuales Lignocelulósicos. **2015**.
- (7) Carolina, S.; Jerez, C. *Aprovechamiento de La Cáscara de La Mazorca de Cacao Como Adsorbente* Carolina Ardila Suárez, 2011.
- (8) Zapata, Z.; Melissa, J. *Aplicación de Perlas de Quitosano Modificado Con Hierro Para Adsorción de Mercurio En Soluciones Acuosas.*; Machala, Ecuador, 2017.
- (9) Rios, P. Cinética De Bioadsorción De Arsénico Utilizando Cáscara De Banano Maduro En Polvo. **2014**, 1–84.
- (10) Casal, A. G. *Characteritation of Cell Cacao*; 2015.  
<https://doi.org/10.1109/OFC.2005.192829>.
- (11) John, M. S.; Alfaro, D. B. Determinación de Arsénico En Agua Potable Del

Cantón Del Grecia Determination of Arsenic in Drinking Water from the Canton of Grecia. <https://doi.org/10.15517/isucr.v17i35.25561>.

- (12) Montero-Campos, V.; Quesada-Kimsey, J.; Ledezma-Espinoza, A.; Sandoval-Mora, J. A.; Campos Instituto, M. (*Arsenic Determination in Water Supplies for Human Consumption of the Province of Cartago, Costa Rica*) Resumen; Vol. 52.
- (13) Welch, A.; Westjohn, D.; Helsel, D. Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *U.S. Geol. Surv.* **2014**.
- (14) Filella, M.; Belzile, N.; Chen, Y.-W. Antimony in the Environment: A Review Focused on Natural Waters: I. Occurrence. *Earth-Science Rev.* **2002**, 57 (1–2), 125–176. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8).
- (15) Ungureanu, G.; Santos, S.; Boaventura, R.; Botelho, C. Arsenic and Antimony in Water and Wastewater: Overview of Removal Techniques with Special Reference to Latest Advances in Adsorption. *J. Environ. Manage.* **2015**, 151, 326–342. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.12.051>.
- (16) Kang, M.; Kawasaki, M.; Tamada, S.; Kamei, T.; Magara, Y. Effect of PH on the Removal of Arsenic and Antimony Using Reverse Osmosis Membranes. *Desalination* **2000**, 131 (1–3), 293–298. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)90027-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)90027-4).
- (17) Guo, L.; Du, Y.; Yi, Q.; Li, D.; Cao, L.; Du, D. Efficient Removal of Arsenic from “Dirty Acid” Wastewater by Using a Novel Immersed Multi-Start Distributor for Sulphide Feeding. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, 142, 209–214. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.12.029>.
- (18) Mandel, K.; Hutter, F.; Gellermann, C.; Sextl, G. Reusable Superparamagnetic Nanocomposite Particles for Magnetic Separation of Iron Hydroxide Precipitates to Remove and Recover Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 109, 144–147. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2013.03.002>.
- (19) Crini, G. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.
- (20) Pardo, Carlos; Romero, B. Estudio De Adsorción De Antimonio En Soluciones Sintéticas Utilizando Perlas De Quitosano Modificado Con Hierro Chifer (III).

2017, No. lii.

- (21) Ungureanu, G.; Santos, S.; Boaventura, R.; Botelho, C. *Environmental Engineering and Management*; 2015; Vol. 14.
- (22) Chafla, A.; Rodriguez, Z.; Torres, V. Revista Cubana de Ciencia Agrícola Instituto de Ciencia Animal. *Rev. Cuba. Cienc. Agrícola* **2016**, 50 (2), 245–252.
- (23) Cevallos Barriga, J. M. “*Producción y Comercialización Del Cacao En El Ecuador Periodo 2009 – 2010*”; Guayaquil, Ecuador, 2011.
- (24) Young, K. D. Bacterial Cell Wall. In *Encyclopedia of Life Sciences*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010.  
<https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0000297.pub2>.
- (25) Van Acker, R.; Vanholme, R.; Storme, V.; Mortimer, J. C.; Dupree, P.; Boerjan, W. Lignin Biosynthesis Perturbations Affect Secondary Cell Wall Composition and Saccharification Yield in Arabidopsis Thaliana. *Biotechnol. Biofuels* **2013**, 6 (1). <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-46>.
- (26) Gonzalez, A. M.; Arbo, M. M. 7.3. Subestructura de la pared  
<http://www.biologia.edu.ar/botanica/tema7/7-3pared2.htm> (accessed Nov 14, 2018).
- (27) Yoo, C. G.; Pu, Y.; Li, M.; Ragauskas, A. J. Elucidating Structural Characteristics of Biomass Using Solution-State 2 D NMR with a Mixture of Deuterated Dimethylsulfoxide and Hexamethylphosphoramide. *ChemSusChem* **2016**, 9 (10), 1090–1095. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600135>.
- (28) Popper, Z. A.; Fry, S. C. Primary Cell Wall Composition of Bryophytes and Charophytes. *Ann. Bot.* **2003**, 91 (1), 1–12. <https://doi.org/10.1093/aob/mcg013>.
- (29) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Bidy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; et al. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science (80-. )*. **2014**, 344 (6185). <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.
- (30) Goldberg, R.; Prat, R.; Morvan, C. Structural Features of Water-Soluble Pectins from Mung Bean Hypocotyls. *Carbohydr. Polym.* **1994**, 23 (3), 203–210.  
[https://doi.org/10.1016/0144-8617\(94\)90103-1](https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90103-1).

- (31) Li, X.; Ximenes, E.; Kim, Y.; Slininger, M.; Meilan, R.; Ladisch, M.; Chapple, C. Lignin Monomer Composition Affects Arabidopsis Cell-Wall Degradability after Liquid Hot Water Pretreatment. *Biotechnol. Biofuels* **2010**, 3 (1), 27. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-27>.
- (32) García Asenjo, N.; Natalia. Una Nueva Generación de Carbones Activados de Altas Prestaciones Para Aplicaciones Medioambientales. **2014**.
- (33) Mauro Navarro, L. N. Estudio de Los Procesos de Adsorción-Desorción de Los Metales Cu, Mn, Pb y Zn En La Cuenca Del Río Maipo. **2014**.
- (34) Álvarez-Benedí, J.; Bolado Rodríguez, S.; Cancillo Carro, I.; Calvo Revuelta, C. Dinámica de Absorción - Desorción de As(V) En Suelos de Cultivos de Castilla y León. *Saturada del* **2003**.
- (35) Palacios, M. G. *Caracterización Química de La Biomasa Procedente de Las Hojas, Pseudotallo, Raquis y Pseudopeciolo de La Planta de Banano y Su Relación Con El Poder Calorífico*; Cuenca, Ecuador, 2016.
- (36) Buchanan, M. Solvent Extractives of Wood and Pulp ( Proposed Revision of T 204 Cm-97 ). **2007**.
- (37) Properties, C. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp ( Reaffirmation of T 222 Om-02 ). **2006**.
- (38) This, S. One Percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp. **2002**, 3–6.
- (39) Villa, A. F. A.; Anaguano, H. A. Determinación Del Punto de Carga Cero y Punto Isoeléctrico de Dos Residuos Agrícolas y Su Aplicación En La Remoción de Colorantes. *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.* **2013**, 4 (2), 27–36.
- (40) Daud, Z.; Sari, A.; Kassim, M.; Aripin, A. M.; Awang, H.; Hatta, Z. M.; Education, V.; Tun, U.; Onn, H.; Pahat, B. Chemical Composition and Morphological of Cocoa Pod Husks and Cassava Peels for Pulp and Paper Production. **2013**, 7 (9), 406–411.
- (41) Cruz, G. Production of Activated Carbon from Cocoa (Theobroma Cacao) Pod Husk. *J. Civ. Environ. Eng.* **2012**, 02 (02). <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000109>.
- (42) Alemawor, F.; Dzogbefia, V. P.; Oddoye, E. O. K.; Oldham, J. H. Effect of

Pleurotus Ostreatus Fermentation on Cocoa Pod Husk Composition: Influence of Fermentation Period and Mn 2+ Supplementation on the Fermentation Process  
39. *African J. Biotechnol.* **2009**, 8 (9), 1950–1958.

# ANEXOS

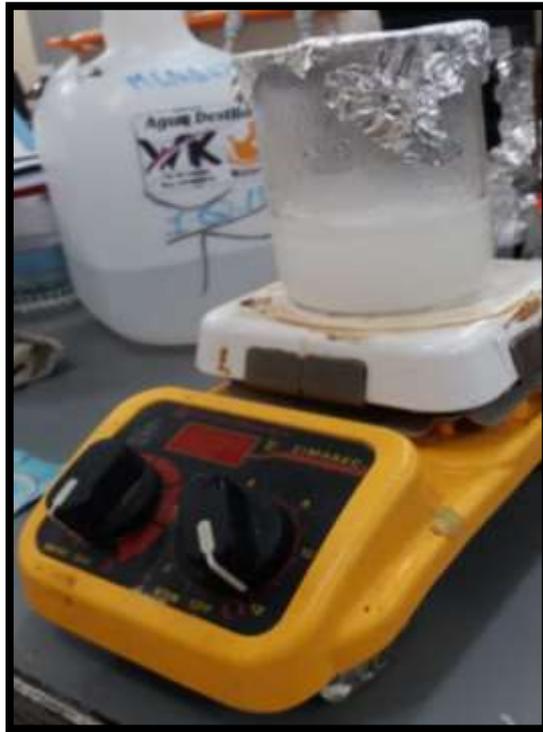
**Anexo 1.** Obtención de la Pared Celular de Cáscara de Cacao



**Anexo 2.** Pulverización del material adsorbente.



**Anexo 3.** Preparación de solución patrón.



**Anexo 4.** Ajuste de pH.



**Anexo 5.** Lectura de muestras en equipo de absorción atómica



**Anexo 6.** Datos experimentales de Potencial de carga cero.

PCCC				
pH Teórico	pH de la solución de ClNa	pH Final	Masa de Adsorbente (gr)	Volumen (L)
1 a	1,116	0,67	0,0246	0,025
1 b	1,116	0,68	0,0245	0,025
3 a	3,04	3,72	0,0248	0,025
3 b	3,04	3,7	0,0249	0,025
5 a	5,05	5,08	0,0249	0,025
5 b	5,05	5,46	0,025	0,025
7 a	7,042	5,89	0,0249	0,025
7 b	7,042	6,02	0,0252	0,025
9 a	9,01	6,33	0,0258	0,025
9 b	9,01	6,32	0,0259	0,025
11 a	11,08	7,65	0,025	0,025
11 b	11,08	7,5	0,0254	0,025

**Anexo 7. Datos experimentales de estudio de pH de As (III)**

PCCC											
pH Teórico	pH Inicial	pH Final	Masa de Adsorbente (gr)	Volumen (L)	Conc. inicial (ppm)	Conc. Final (leído en equipo)	FD	Conc. Final (ppb)	Conc. Final (ppm)	% de Adsorción	q
2A	2,03	2,14	0,0258	0,025	27,4606	24,335	1000	24335	24,335	11,382126	3,029
2B	2,03	2,14	0,0257	0,025	27,4606	27,9072	1000	27907,2	27,9072	-1,6263301	-0,43
2C	2,03	2,14	0,0253	0,025	27,4606	22,8839	1000	22883,9	22,8839	16,666424	4,522
4A	4	4,92	0,0259	0,025	27,4606	31,7025	1000	31702,5	31,7025	-15,447223	-4,09
4B	4	4,92	0,0255	0,025	27,4606	13,0047	1000	13004,7	13,0047	52,642331	14,17
4C	4	4,92	0,0249	0,025	27,4606	24,7257	1000	24725,7	24,7257	9,95936	2,746
6A	5,98	5,73	0,0254	0,025	27,4606	-1,5628	1000	-1562,8	-1,5628	105,69106	28,57
6B	5,98	5,73	0,0251	0,025	27,4606	9,0977	1000	9097,7	9,0977	66,869988	18,29
6C	5,98	5,73	0,0249	0,025	27,4606	4,9117	1000	4911,7	4,9117	82,113646	22,64
8A	8	7,98	0,0248	0,025	27,4606	13,7303	1000	13730,3	13,7303	50	13,84
8B	8	7,98	0,025	0,025	27,4606	14,9582	1000	13730,3	13,7303	50	13,73
8C	8	7,98	0,0251	0,025	27,4606	22,549	1000	14958,2	14,9582	45,528503	12,45
10A	10,04	8,86	0,0258	0,025	27,4606	7,0326	1000	22549	22,549	17,885989	4,759
10B	10,04	8,86	0,0257	0,025	27,4606	-1,3954	1000	7032,6	7,0326	74,390217	19,87
10C	10,04	8,86	0,0257	0,025	27,4606	2,2884	1000	2288,4	2,2884	91,666606	24,49

**Anexo 8. Datos experimentales de estudio de pH de Sb (III)**

PCCC											
pH Teórico	pH Inicial	pH Final	Masa de Adsorbente (gr)	Volumen (L)	Conc. inicial (ppm)	Conc. Final (leído en equipo)	FD	Conc. Final (ppb)	Conc. Final (ppm)	% de Adsorción	q
2A	2,04	3,36	0,0257	0,025	31,3424	5,2529	1000	5252,9	5,2529	83,240275	25,379
2B	2,04	3,36	0,0251	0,025	31,3424	0,7004	1000	700,4	0,7004	97,765327	30,52
2C	2,04	3,36	0,0254	0,025	31,3424	7,4125	1000	7412,5	7,4125	76,349929	23,553
4A	3,96	4,64	0,0256	0,025	31,3424	3,035	1000	3035	3,035	90,316632	27,644
4B	3,96	4,64	0,0249	0,025	31,3424	2,8599	1000	2859,9	2,8599	90,8753	28,597
4C	3,96	4,64	0,0249	0,025	31,3424	0,9339	1000	933,9	0,9339	97,02033	30,531
6A	6,01	4,96	0,0248	0,025	31,3424	-0,0292	1000	-29,2	-0,0292	100,09316	31,625
6B	6,01	4,96	0,0249	0,025	31,3424	8,9883	1000	8988,3	8,9883	71,322234	22,444
6C	6,01	4,96	0,0253	0,025	31,3424	12,8988	1000	12898,8	12,8988	58,845526	18,225
8A	8,01	6,17	0,0251	0,025	31,3424	9,9222	1000	9922,2	9,9222	68,342565	21,335
8B	8,01	6,17	0,0257	0,025	31,3424	18,1226	1000	18122,6	18,1226	42,178646	12,86
8C	8,01	6,17	0,0250	0,025	31,3424	11,6732	1000	11673,2	11,6732	62,755883	19,669