



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ELABORACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN A PARTIR DE TANINOS
CONDENSADOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN
SOLUCIONES ACUOSAS.

ERAS SARAGURO HEIDY BRIGITTE
INGENIERA QUÍMICA

RAMIREZ CASTRO JOSE LUIS
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2022



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

ELABORACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN A PARTIR DE
TANINOS CONDENSADOS PARA LA RECUPERACIÓN DE
ITRIO EN SOLUCIONES ACUOSAS.

ERAS SARAGURO HEIDY BRIGITTE
INGENIERA QUÍMICA

RAMIREZ CASTRO JOSE LUIS
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2022



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

ELABORACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN A PARTIR DE TANINOS
CONDENSADOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN SOLUCIONES
ACUOSAS.

ERAS SARAGURO HEIDY BRIGITTE
INGENIERA QUÍMICA

RAMIREZ CASTRO JOSE LUIS
INGENIERO QUÍMICO

CARCHI TANDAZO TANYA ALEXANDRA

MACHALA, 22 DE SEPTIEMBRE DE 2022

MACHALA
2022

ELABORACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN A PARTIR DE TANINOS CONDENSADOS PARA LA RECUPERACIÓN DE ITRIO EN SOLUCIONES ACUOSAS

INFORME DE ORIGINALIDAD

4%

INDICE DE SIMILITUD

3%

FUENTES DE INTERNET

0%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

| | | |
|---|---|-----|
| 1 | Submitted to Universidad Técnica de Machala Trabajo del estudiante | 1% |
| 2 | hdl.handle.net Fuente de Internet | 1% |
| 3 | dspace.ucuenca.edu.ec Fuente de Internet | <1% |
| 4 | dspace.utb.edu.ec Fuente de Internet | <1% |
| 5 | doczz.es Fuente de Internet | <1% |
| 6 | dspace.esPOCH.edu.ec Fuente de Internet | <1% |
| 7 | search.scielo.org Fuente de Internet | <1% |
| 8 | tesis.ucsm.edu.pe Fuente de Internet | <1% |

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

Los que suscriben, ERAS SARAGURO HEIDY BRIGITTE y RAMIREZ CASTRO JOSE LUIS, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado ELABORACIÓN DE ESPUMAS DE CARBÓN A PARTIR DE TANINOS CONDENSADOS PARA LA RECUPERACIÓN 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.

Machala, 22 de septiembre de 2022



ERAS SARAGURO HEIDY BRIGITTE
0707095493



RAMIREZ CASTRO JOSE LUIS
0706544905

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres los cuales me han apoyado en mis estudios, ya que han sido un pilar fundamental en mi vida tanto física como psicológicamente, sin ellos no habría completado muchos de mis objetivos por eso les estoy agradecido. A mi mejor amiga Kiara Bereche la cual me brindó su apoyo en muchas ocasiones durante nuestros estudios académicos, así mismo me dio ánimos para continuar con su actitud alegre y divertida. Por último, a mis mascotas las cuales me han brindado su amor incondicional y muchos momentos alegres.

José Luis Ramírez Castro

Dedico esta tesis de todo corazón a mis padres biológicos que, aunque ya no están conmigo sé que estarían orgullosos de este paso más en mi vida. Además, la vida me proporcionó por segunda vez a unos maravillosos padres "Marina Saraguro y Celio Saraguro", que me criaron con todo el amor y cariño del mundo. En todo momento de mi vida me protegieron y me guiaron por el camino del bien. Por lo tanto, queridos padres esta tesis va dedicada a ustedes por qué también es su esfuerzo. Con amor para ustedes queridos padres.

Heidy Brigitte Eras Saraguro

AGRADECIMIENTO

Primeramente, le agradezco a Dios por un día más de vida que me ha dado en este mundo, por los logros que he alcanzado y las personas que ha puesto en mi camino a lo largo de mis estudios. A mi familia que es una parte fundamental en mi vida, ya que me han brindado su ayuda como su amor sincero durante toda mi vida. También agradezco a la Ingeniera Tanya Carchi y al Ingeniero Bryan Lapo por haberme guiado con sus conocimientos en esta investigación.

José Luis Ramírez Castro

Primeramente, agradezco a Dios por darme las fuerzas suficientes para afrontar cada una de las situaciones que se presentaron, además mantenerme con vida y salud.

También agradezco a la comunidad universidad técnica de Machala por brindarme la oportunidad de poder desarrollarme como profesional; además a los docentes por inculcarme sus conocimientos y acompañarme en el desarrollo de obtención del título de ingeniera química. Pero sobre todo agradezco a la ingeniera Tanya Carchi e ingeniero Byron Lapo que en calidad de dirigentes me brindaron sus conocimientos, logrando orientarme hacia la meta.

Eternamente estaré agradecido a mi familia porque son lo más sagrado que tengo en la vida, y mis principales motivadores y formadores de lo que soy como persona, sin ustedes y sus consejos, su amor y su cariño, yo no habría llegado donde estoy.

Heidy Brigitte Eras Saraguro

RESUMEN

AUTORES:

Egda. Heidy Brigitte Eras Saraguro.

Egda. José Luis Ramírez Castro.

TUTOR:

Ing. Tanya Carchi.

COTUTOR:

Ing. Byron Lapo

En los últimos años la demanda de los elementos de tierras raras (REE) ha sido cada vez mayor, puesto que son usados ampliamente en la electrónica, metalurgia, agricultura y medicina, etc. El itrio (Y^{+3}) es uno de los elementos principales de las tierras raras, el cual pertenece a la familia de los lantánidos. Es considerado contaminante debido a que ha ocasionado impactos negativos en los ecosistemas y en la calidad de los alimentos. Basado en estos problemas, se busca desarrollar tecnologías amigables con el medio ambiente tales como la bioadsorción.

Se trabajó con dos materiales adsorbentes: geles de taninos condensados (GTC) y espumas de carbón de taninos (ECT) procesados térmicamente "Pirólisis a temperatura de 800 °C.

Para la caracterización de los materiales, se realizó mediante el pH_{pzc}, donde se utilizó una solución de NaCl 0.1M a diferentes rangos de pH que varían de 2 a 12, a 25°C y agitación de 150 rpm por 24 horas. Se obtuvo un pH_{pzc} = 2.9 en los GTC; promoviendo la unión de iones positivos; mientras el ECT fue el pH_{pzc} = 9.1; los cuales tienen la capacidad de atraer aniones.

Luego se realizó el estudio de pH en el cual las condiciones a las que se ajustaron fue a valores de 1, 3, 5 con los dos materiales bioadsorbente; además, se usó una concentración de Y^{+3} a 100 mg.L⁻¹, dosis del bioadsorbente 1 g.L⁻¹, temperatura ambiente (aprox. 25°C) y agitación mecánica de 150 rpm en un lapso de 24 horas. Obteniéndose que el pH óptimo para el GTC fue de 5, mientras que para el ECT fue un pH de 3.

Siguiendo con el estudio de equilibrio se preparó soluciones con concentraciones de Y^{+3} de 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500 y 750 mg. L⁻¹, las condiciones a las que se ajustó el estudio de equilibrio son acorde a los resultados del estudio de pH. Donde se obtuvo que el mejor ajuste se logró con el material ECT y con la isoterma de Langmuir obteniendo un $R^2 = 0,95306$ y una capacidad máxima de adsorción $q_m = 53,16104$ mg.g⁻¹.

Por último, para el estudio de la cinética la concentración de la solución de Y^{+3} fue de 50 mg.L^{-1} , la temperatura, agitación mecánica, dosificación fue la misma que el de los anteriores estudios y, se consideró trabajar en un tiempo de 5 horas; sin embargo, debido a que el comportamiento fue constante para ambos casos se tomaron los respectivos datos hasta 3,5 horas. El modelo cinético se ajustó mejor al pseudo primer orden para el material ECT obteniendo un $R^2 = 0,976$ y una $q_e = 35,619 \text{ mg.g}^{-1}$.

Por lo tanto, se concluye que el comportamiento que tomaron los ECT al ajustarse a la isoterma de Langmuir se atribuye a la adsorción en la monocapa y a la superficie homogénea. Del mismo modo la conducta que tomó el material ECT para el modelo cinético PPO se debe al enlace físico que existe entre el adsorbato y el material adsorbente, en un medio sólido-líquido.

Palabras claves: geles de taninos condensados, espumas de carbón, materiales bioadsorbentes, pirólisis, isothermas, cinética.

ABSTRACT

AUTHORS:

Egda. Heidy Brigitte Eras Saraguro.

Egda. José Luis Ramírez Castro.

TUTOR:

Ing. Tanya Carchi.

COTUTOR:

Ing. Byron Lapo.

In recent years, the demand for rare earth elements (REE) has been increasing, since they are widely used in electronics, metallurgy, agriculture, and medicine, etc. Yttrium (Y^{+3}) is one of the main rare earth elements, which belongs to the lanthanide family. It is considered a contaminant because it has caused negative impacts on ecosystems and food quality. Based on these problems, it is sought to develop environmentally friendly technologies such as bioadsorption.

We worked with two adsorbent materials: condensed tannin gels (GTC) and thermally processed tannin carbon foams (ECT) "Pyrolysis at a temperature of 800 °C.

For the characterization of the materials, it was carried out using pH_{pzc}, where a 0.1M NaCl solution was used at different pH ranges that vary from 2 to 12, at 25°C and stirring at 150 rpm for 24 hours. A pH_{pzc} = 2.9 was obtained in the GTC; promoting the binding of positive ions; while the ECT was pH_{pzc} = 9.1; which have the ability to attract anions. Then the pH study was carried out in which the conditions were adjusted to values of 1, 3, 5 with the two bioadsorbent materials; in addition, a concentration of Y^{+3} was used at 100 mg.L⁻¹, bioadsorbent dose 1 g.L⁻¹, room temperature (approx. 25°C) and mechanical agitation of 150 rpm over a period of 24 hours. The optimum pH for GTC was 5, while for ECT it was pH 3.

Continuing with the equilibrium study, solutions were prepared with Y^{+3} concentrations of 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500 and 750 mg. L⁻¹, the conditions to which the equilibrium study was adjusted are in accordance with the results of the pH study. Where it was obtained that the best adjustment was achieved with the ECT material and the Langmuir isotherm, obtaining an $R^2 = 0.95306$ and a maximum adsorption capacity $q_m = 53.16104$ mg.g⁻¹.

Finally, for the study of the kinetics the concentration of the Y^{+3} solution was 50 mg.L⁻¹, the temperature, mechanical agitation, dosage was the same as that of the previous studies and, it was considered to work in a time of 5 hours; however, because the behavior was

constant for both cases the respective data were taken up to 3.5 hours. The kinetic model was better adjusted to the pseudo first order for the ECT material obtaining an $R^2 = 0.976$ and a $q_e = 35.619 \text{ mg.g}^{-1}$.

Therefore, it is concluded that the behavior of the ECTs when adjusted to the Langmuir isotherm is attributed to the adsorption on the monolayer and the homogeneous surface. Likewise, the behavior of the ECT material for the PPO kinetic model is due to the physical bond that exists between the adsorbate and the adsorbent material, in a solid-liquid medium.

Keywords: condensed-tannin gel, carbon foams, bioadsorbent materials, pyrolysis, isotherms, kinetic

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|------|
| DEDICATORIA | I |
| AGRADECIMIENTO | II |
| RESUMEN | III |
| ABSTRACT..... | V |
| ÍNDICE GENERAL | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XI |
| ÍNDICE DE ANEXOS | XII |
| LISTADO DE ABREVIATURAS | XIII |
| INTRODUCCIÓN..... | 15 |
| OBJETIVOS | 17 |
| Objetivo general..... | 17 |
| Objetivos específicos..... | 17 |
| CAPÍTULO I..... | 18 |
| 1. MARCO TEÓRICO..... | 18 |
| 1.1. Agua..... | 18 |
| 1.1.1. Contaminación del agua..... | 19 |
| 1.2. Elementos de tierras raras (REE)..... | 20 |
| 1.2.1. Descubrimiento..... | 21 |
| 1.2.2. Producción mundial | 21 |
| 1.2.3. Aplicaciones..... | 21 |
| 1.3. Itrio..... | 22 |
| 1.3.1. Definición..... | 22 |
| 1.3.2. El impacto del itrio como elemento contaminante | 23 |
| 1.3.3. Aplicaciones..... | 24 |
| 1.4. Taninos..... | 24 |
| 1.4.1. Composición y características estructurales | 24 |
| 1.4.2. Clasificación de los taninos | 25 |
| 1.4.3. Aplicaciones..... | 26 |
| 1.4.4. Geles de taninos condensados..... | 26 |
| 1.5. Pirólisis..... | 27 |

| | |
|--|----|
| 1.5.1. Espumas de carbón de taninos condensados..... | 28 |
| 1.5.2. Aplicaciones..... | 29 |
| 1.6. Caracterización del material..... | 29 |
| 1.6.1. Potencial carga cero (pHpzc)..... | 29 |
| 1.7. Adsorción | 30 |
| 1.7.1. Tipos de adsorción | 30 |
| 1.7.2. Bioadsorción | 31 |
| 1.7.3. Materiales adsorbentes..... | 31 |
| 1.7.4. Estudio de pH..... | 32 |
| 1.7.5. Estudio de equilibrio..... | 33 |
| 1.7.6. Cinética de adsorción..... | 34 |
| CAPÍTULO II..... | 36 |
| 2. METODOLOGIA..... | 36 |
| 2.1. Ubicación de la investigación..... | 36 |
| 2.2. Materiales, reactivos y equipos..... | 36 |
| 2.2.1. Reactivos..... | 36 |
| 2.2.2. Materiales..... | 36 |
| 2.2.3. Equipos..... | 37 |
| 2.3. Materiales adsorbentes..... | 37 |
| 2.3.1. Elaboración de los geles y espumas de carbón derivados de los taninos. | 37 |
| 2.3.2. Pirólisis..... | 39 |
| 2.4. Caracterización del material..... | 39 |
| 2.4.1. Potencial de carga cero (pHpzc)..... | 39 |
| 2.5. Estudios de adsorción..... | 39 |
| 2.5.1. Preparación de las soluciones..... | 39 |
| 2.5.2. Estudio del pH | 40 |
| 2.5.3. Isotermas de adsorción..... | 41 |
| 2.5.4. Cinética..... | 41 |
| CAPÍTULO III..... | 42 |
| 3. RESULTADOS..... | 42 |

| | |
|---|----|
| 3.1. Obtención de los materiales adsorbentes. | 42 |
| 3.2. Caracterización del material adsorbente. | 42 |
| 3.2.1. Potencial de carga cero (pH _{pzc}). | 42 |
| 3.3. Estudio de pH. | 43 |
| 3.4. Estudio de Isotermas de Adsorción. | 46 |
| 3.4.1. Isoterma de Langmuir. | 46 |
| 3.4.2. Isoterma de Freundlich. | 48 |
| 3.5. Cinética de adsorción. | 52 |
| 3.5.1. Pseudo primer orden. | 52 |
| 3.5.2. Pseudo segundo orden. | 54 |
| CAPÍTULO IV | 57 |
| 4. CONCLUSIONES. | 57 |
| CAPÍTULO V | 58 |
| 5. RECOMENDACIONES. | 58 |
| REFERENCIAS. | 59 |
| ANEXOS | 68 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Propiedades del óxido de itrio. | 23 |
| Tabla 2. Materiales adsorbentes para contaminantes..... | 32 |
| Tabla 3. Proporciones y condiciones para la elaboración de geles..... | 37 |
| Tabla 4. Tipos de tratamientos de los materiales bioadsorbentes..... | 38 |
| Tabla 5. Resultados del estudio de pH para los GTC. | 44 |
| Tabla 6. Resultados del estudio de pH para los ECT..... | 44 |
| Tabla 7. Resultados de Isotermas de Langmuir y Freundlich de los materiales adsorbentes | 46 |
| Tabla 8. Resultados de los modelos cinéticos de Pseudo primer orden (PPO) y Pseudo segundo orden (PSO) para los materiales adsorbentes. | 52 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Distribución del agua en el planeta. | 18 |
| Figura 2. Modelo tradicional con sus puentes de hidrógeno. | 19 |
| Figura 3. Contaminación del agua por industrialización. | 19 |
| Figura 4 Usos tecnológicos que tienen las tierras raras | 20 |
| Figura 5. Itrio en estado natural. | 22 |
| Figura 6. Estructura de taninos a) Hidrolizables y b) no hidrolizables | 25 |
| Figura 7. Geles de taninos condensados | 27 |
| Figura 8 Espumas de carbón de taninos condensados | 29 |
| Figura 9. Proceso de elaboración de geles de taninos. | 38 |
| Figura 10. Esquema de los estudios de adsorción. ¡Error! Marcador no definido. | |
| Figura 11. Potencial de carga cero (pHpzc) para geles de taninos condensados GTC.. | 42 |
| Figura 12. Potencial de carga cero (pHpzc) para espumas de carbón de taninos ECT. | 43 |
| Figura 13. Efecto del pH en la adsorción de Itrio (Y^{+3}) | 45 |
| Figura 14. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Y^{+3} del material GTC..... | 47 |
| Figura 15. Isoterma de Langmuir para la adsorción de Y^{+3} del material ECT. | 48 |
| Figura 16. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Y^{+3} del material GTC..... | 49 |
| Figura 17. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Y^{+3} del material ECT. | 50 |
| Figura 18. Modelo cinético Pseudo primer orden del material GTC | 53 |
| Figura 19. Modelo cinético Pseudo primer orden del material ECT | 54 |
| Figura 20. Modelo cinético Pseudo segundo orden del material GTC..... | 55 |
| Figura 21. Modelo cinético Pseudo segundo orden del material ECT. | 56 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo 1. Tanicol Vintage (Tanino comercial de semillas de uvas)..... | 68 |
| Anexo 2. Pesado del tanino semillas de uvas (Vitis vinifera) y preparación de las soluciones de metanol y formaldehído. | 68 |
| Anexo 3. Elaboración de muestras de taninos condensados para su posterior gelificación. | 69 |
| Anexo 4. Gelificación de geles de taninos a través del ingreso de la estufa a una temperatura de 85°C y 100% de ventilación..... | 69 |
| Anexo 5. Geles de taninos condensados de semillas de uvas (Vitis vinifera)..... | 70 |
| Anexo 6. Gel de taninos condensados tamizados..... | 70 |
| Anexo 7. Proceso de pirólisis de los geles de taninos condensados empleando la mufla. | 70 |
| Anexo 8. Espumas de carbón a partir de geles de taninos condensados de semillas de uvas (Vitis vinifera)..... | 71 |
| Anexo 9. Muestras de GTC y ECT con solución de óxido de itrio en agitación. | 71 |
| Anexo 10. Muestras filtradas para las mediciones en el ICP | 72 |

LISTADO DE ABREVIATURAS

GTC: Geles de taninos condensados

ECT: Espumas de carbón de taninos.

REE: Elementos de tierras raras

REO: Óxidos de tierras raras

HREE: Elementos pesados de tierras raras

YSZ: Fibras de estabilidad química

MCFC: Celdas de combustible de carbonato fundido

CNT: Nanotubo de carbono

GO: Óxido de grafeno

LTES: Equipos de almacenamiento de energía térmica latente

vdW: Van Der Waals

PPO: Pseudo de Primer Orden

PSO: Pseudo de Segundo Orden

pHpzc: Potencial carga cero

PPM: Partes por millón

ICP: Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente.

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años la demanda de elementos de tierras raras (REE) ha incrementado debido a sus propiedades fisicoquímicas y sus amplias aplicaciones en áreas tecnológicas, como la medicina, electrónica, agricultura, manufactura y energías renovables. Sin embargo, también son considerados contaminantes, por lo que la explotación desenfrenada de sus yacimientos y los malos métodos de extracción han ocasionado impactos negativos en los ecosistemas y en la calidad de los alimentos¹. Además, se sabe que en los últimos años China ha producido más del 90% de REE a nivel mundial y, las exportaciones están restringidas a razón por la cual existe escasez de estos elementos. Por lo tanto, para compensar la demanda del mercado mundial ha sido de gran interés el reciclaje de estos valiosos elementos, de esta forma se apacigua la carga a los fabricantes². Actualmente, para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas por REE se han usado diversos métodos como: extracción líquido-líquido, tratamiento electroquímico, filtración por membrana, intercambio iónico, coprecipitación, floculación y coagulación. Pero, por otra parte, acarrea algunas desventajas, entre ellas se tiene un alto consumo de energía y reactivo, baja selectividad y un costo operativo elevado³.

Como una de las posibles alternativas amigables con el medio ambiente se presenta la adsorción. La adsorción ha sido denominado como un fenómeno superficial, debido a que se adhiere una sustancia sobre otra fase líquida o sólida; este proceso crea una película enlazando el adsorbato hacia la superficie del adsorbente⁴. Finalmente, a través del adsorbente se eliminan las moléculas contaminadas mediante enlaces físicos y químicos⁵. En esta técnica en su mayoría se utilizan materiales porosos, debido a que presentan ventajas tales como: estabilidad térmica, estructura porosa, poros interconectados 3D, química inerte y una excelente estabilidad fisicoquímica⁶. Estos materiales poseen algunos tipos de poros, desde los macrocelulares que tienen un tamaño de celda menor a 100 μm , los microcelulares que tienen tamaño de celda de (1-100 μm), las ultramicrocelulares de (0,1-1 μm), hasta los nanocelulares que se encuentran en un intervalo de (0.1 - 100nm), los cuales favorecen al incremento de la interacción del adsorbato en la superficie del adsorbente⁷.

Una de las características más significativas que debe tener un adsorbente es la capacidad de adsorción. La misma que está dada por el total del adsorbato que se ha adsorbido y la unidad de masa del adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Sin embargo, para que la capacidad de adsorción sea la mejor debe regirse a ciertas propiedades tales como: temperatura, pH, grupos

funcionales, área superficial, capacidad de intercambio catiónico, distribución de tamaño de poros y partículas⁸.

En los últimos años las espumas de carbón han llamado la atención significativamente gracias a sus magníficas propiedades físicas: resistencia al fuego, baja densidad y baja conductividad térmica. Las espumas de carbón se forman a partir de grafeno, grafito y nanotubos de carbono con un aglutinante polimérico. Sin embargo, la fabricación de espumas de grafeno requiere de alto costo de producción, operaciones complejas y de mucho tiempo, por lo que se ha buscado elaborar materiales porosos de carbono a partir de biomasa, como cascarilla de arroz, celulosa y nanofibras de algodón⁹.

Se prepararon dos materiales adsorbentes: geles (GTC) y espumas de carbón a base de taninos condensados (ECT), y se retículo con formaldehído para la formación de espumas; es interesante el hecho que se pueda formar con aproximadamente 95% de productos naturales y que logren ser competitivas con espumas sintéticas de formaldehído¹⁰. Muchos investigadores han explorado en nuevas tecnologías como los taninos, lignina, azúcar, residuos agrícolas y forestales, y otros materiales de biomasa debido a que son económicos y no tóxicos¹¹.

Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo la elaboración de espumas de carbón a partir de taninos condensados para la recuperación de itrio en soluciones acuosas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Elaborar espumas de carbón a partir de taninos condensados para la recuperación de itrio en soluciones acuosas.

Objetivos específicos.

- Desarrollar espumas de carbón a partir de geles de taninos condensados.
- Realizar un estudio de adsorción de las espumas de carbón para la recuperación de itrio.
- Analizar y revisar los resultados obtenidos del estudio de la adsorción.

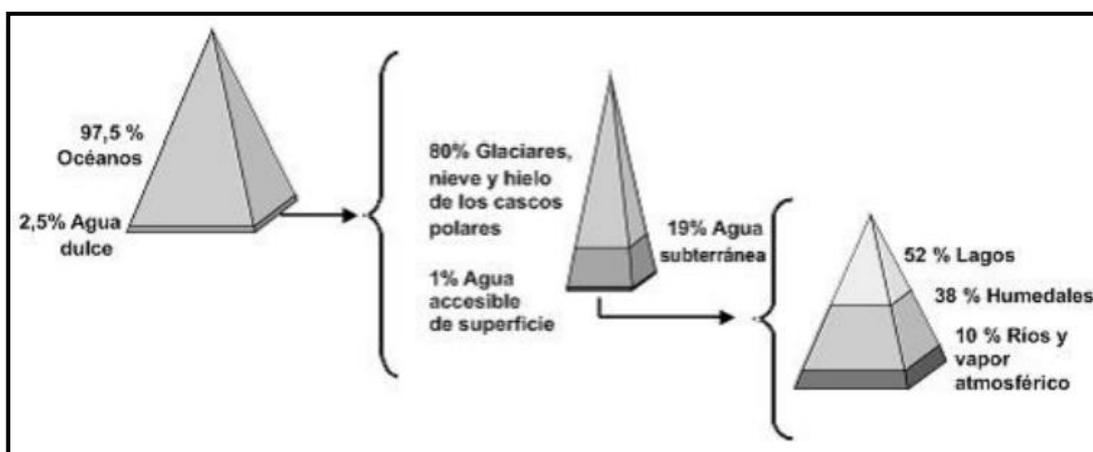
CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO.

1.1. Agua.

El agua es un recurso líquido natural e indispensable para la vida, la cual representa en la superficie terrestre un 70% y se halla principalmente en océanos, lagos y ríos. El agua en el planeta se distribuye en los océanos con un porcentaje del 97.5%, el restante de 2.5% corresponde a agua dulce. Luego, el 80% del agua dulce se destina a los glaciares, el 19% es de agua subterránea y solo un 1% es de agua que se encuentra accesible en la superficie. Una vez más, el agua que se encuentra en la superficie se distribuye en el 52% en lagos, 38% en humedales y 10% en ríos y vapor atmosférico¹². En la figura 1 se observa la distribución del agua en el planeta.

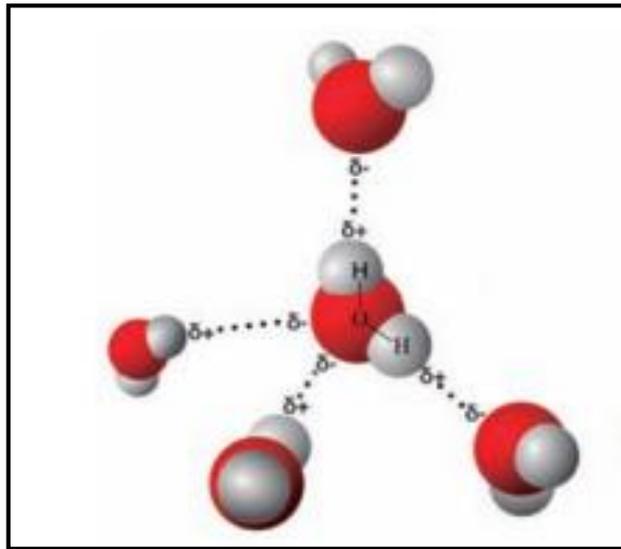
Figura 1. Distribución del agua en el planeta.



Fuente:¹²

El agua está unida por enlaces covalentes, su fórmula molecular es H₂O, es decir está unida con dos átomos de hidrógeno con una de oxígeno, con cargas eléctrica positiva y otra negativa¹². Entre sus características químicas relevantes se sabe que posee un peso molecular de 18.016 g.mol⁻¹, se encuentra en los tres estados fundamentales de la materia y su máxima densidad se alcanza a 1 g.mL⁻¹ con una temperatura de 3.98 °C. El agua es una sustancia maravillosa lo que lo convierte en un solvente universal; facilita la disolución con azúcares, cetonas, aldehídos, alcoholes, estableciendo puentes de hidrógeno¹³. En la figura 2 se aprecia el modelo tradicional de una molécula de agua.

Figura 2. Modelo tradicional con sus puentes de hidrógeno.

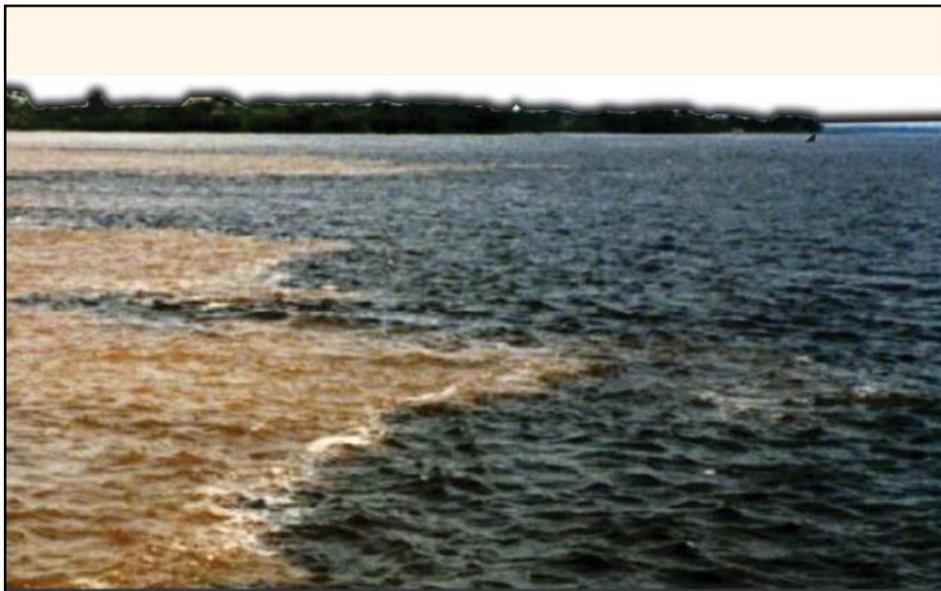


Fuente:¹³

1.1.1. Contaminación del agua.

En la actualidad ha llamado mucho la atención la protección de los recursos naturales y los impactos ambientales producidos por las actividades antropogénicas¹⁴. En la figura 3 se observa la polución del agua producto de la industrialización.

Figura 3. Contaminación del agua por industrialización.



Fuente:¹⁵

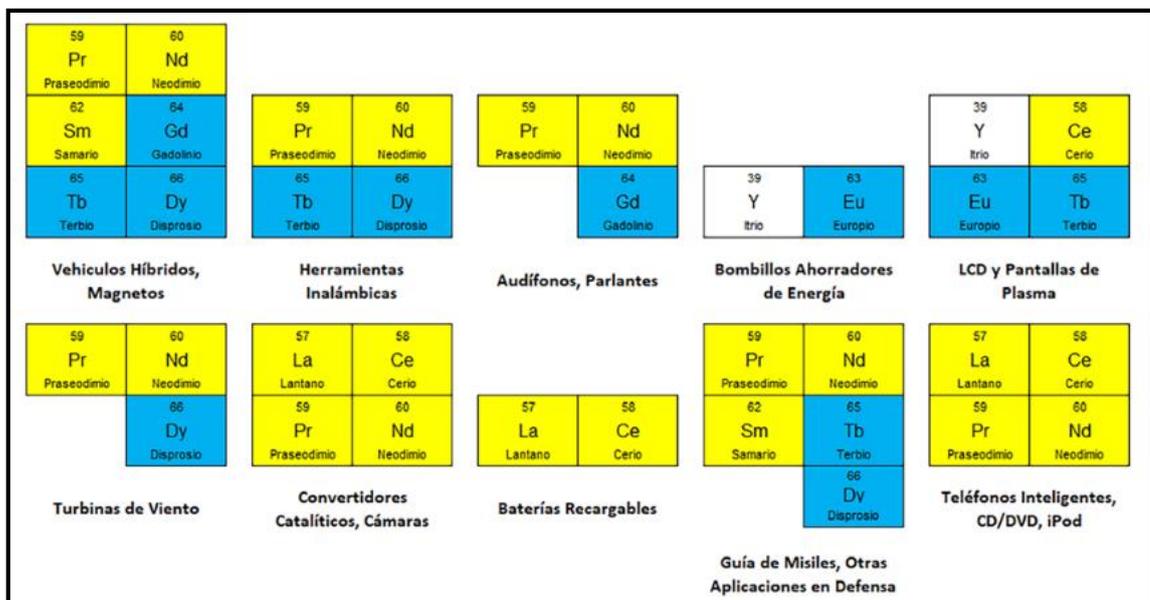
Con respecto al agua su calidad ha ido disminuyendo y cada vez se vuelve un desafío global por el aumento de la industrialización, agricultura y uso doméstico¹⁶. Las múltiples

acciones antropogénicas producen aguas residuales que contaminan el agua dulce con sustancias tóxicas, orgánicas e inorgánicas. Por lo tanto, sino reciben un tratamiento adecuado puede ocasionar una falla en las redes de distribución, lo cual sería un grave problema para la salud pública¹⁴.

1.2. Elementos de tierras raras (REE)

El calificativo que se le ha destinado a las tierras raras es REE, el cual está compuesta de 15 lantánidos con números atómicos desde el 57 al 71, sumados el itrio (Y^{+3}) y el escandio (Sc^{+3}). Aunque son denominados “*tierras raras*”, su abundancia es superior a otros elementos metálicos que son explotados, debido a que se estima que el promedio en la corteza terrestre es de 130 a 240 $mg.kg^{-1}$. La formación de tierras raras es compleja debido a que no se encuentran como elementos nativos, más bien se encuentran formando haluros, carbonatos, óxidos, silicatos y fosfatos. Esto se debe a la similitud de sus radios iónicos, las cuales dificultan su concentración al intercambiarse con otros minerales. Las tierras raras tienen propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas únicas, por lo que se les ha utilizado en varias aplicaciones industriales como: dispositivos tecnológicos, energía limpia y la vida diaria¹⁷. En la figura 4 se muestra como se ha usado los elementos de tierras raras para el avance de la tecnología.

Figura 4 Usos tecnológicos que tienen las tierras raras



Fuente:¹⁸

1.2.1. Descubrimiento

Las tierras raras no son tan raras como su nombre lo indica, más bien fue por las suposiciones que se hizo en el momento de su descubrimiento y por lo desconocido que eran hace muchos años. Sin embargo, en 1788 un minero de Suecia encontró una extraña roca negra, la cual fue identificada en 1794 como una nueva variedad de tierra. Años más tarde, el mineral se identificó como lantano, cerio e itrio inmerso en hierro. De ahí la búsqueda despiadada por la rareza de los elementos, es lo que posiblemente ha hecho que este nombre anticuado siga persistiendo durante mucho tiempo¹⁹.

1.2.2. Producción mundial

La producción anual de óxidos de tierras raras (REO) es alrededor de 130 000 a 140 000, en el que el mayor productor es China con un porcentaje del 95%. Es importante recalcar que el Cerio ($\text{Ce}^{+3,+4}$) y el Lantano (La^{+3}) son los REE más producidos, en volumen total de producción representan el 60%. Sin embargo, para los elementos pesados de tierras raras (HREE) que son el lutecio, holmio, iterbio y tulio, no existe dato individual y solo se dispone del volumen total anual que es de 1800 toneladas. Las cifras de producción de óxidos de tierras raras varían según su fuente de información. Por ejemplo, en China la producción en el año 2014 varió entre 105 519 toneladas a 146 425 toneladas; las operaciones ilegales en la minería China ha sido el responsable de las variaciones en las cifras de producción, se estima que representa el 30% del total de producción nacional. El volumen de producción global anual de REO, se ha duplicado desde 1990 desde un volumen de 60 000 toneladas hasta una producción aproximada de 130 000 toneladas. El ascenso más relevante fue entre los años 2000 y 2008, debido a la demanda de lámparas fluorescentes compactas, imanes Nd-Fe-B y el desarrollo económico de China²⁰.

1.2.3. Aplicaciones

Las aplicaciones son amplias, pero su comercio se centra en áreas de altas tecnologías. En un principio los elementos de tierras raras se usaron en pedernales y en mantos de gas, en el que se usó elementos sin refinar. Luego, se utilizó en la industria del vidrio para pulir y colorear. Pasado los años aparecieron los láseres con ayuda del óxido de itrio y del neodimio, también se promovieron las lámparas fluorescentes debido a la combinación de óxido de europio e itrio se dio la luz roja, luego se hicieron combinaciones de óxido de cerio, lantano y terbio la misma que resultó en luz verde, la cual al adicionar europio dio la luz azul. Por tanto, la combinación de colores resultó en más colores que se usan en pantallas de tubos de rayos catódicos. Las tierras raras

cobraron importancia cuando el elemento samario (Sm) hizo posible que varios dispositivos se redujeran en tamaño, lo que aumenta sus aplicaciones en teléfonos celulares, discos duros de computadoras, amplificadores de motores, turbinas eólicas, resonancias magnéticas, etc²¹.

1.3.Itrio.

1.3.1. Definición.

El itrio (Y^{+3}) es un elemento que se halla en la corteza del planeta en una cantidad parcialmente numerosa de $33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, específicamente en los sedimentos de estuarios prístinos relacionados con las partículas terrígenas, donde se hallan concentraciones que varían entre 15 y $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. La minería es otro medio para localizar grandes aglomeraciones de metales de polvo de cerámica y REE que son fuentes alternativas de (Y^{+3}) consideradas antropogénicas²².

En los RRE específicamente en los depósitos de adsorción de iones siempre el itrio y los lantánidos estarán juntos, ya que son similares en sus propiedades químicas. El contenido de elementos que tienen las tierras raras es relativamente elevado, en estos casos se debe aislar el itrio primeramente para que el costo de proceso no sea alto, para esto se utilizan diversos extractantes como: ácidos organofosforados, ácidos carboxílicos y aminas; de los cuales el ácido carboxílico ha demostrado tener un mejor rendimiento en su extracción y purificación²³. En la figura 5 se muestra el itrio en estado natural.

Figura 5. Itrio en estado natural.



Fuente: ²⁴

El itrio es extraído de diferentes minerales de lantánidos como la monacita y bastnasita. En la siguiente tabla 1 se muestran las propiedades del Y_2O_3 .

Tabla 1. Propiedades del óxido de itrio.

| PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ITRIO | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| Fórmula | Y_2O_3 |
| Densidad | $5,01 \text{ g. cm}^{-3}$ |
| Masa molecular | $225,81 \text{ g. mol}^{-1}$ |
| Estado de oxidación. | +3 |
| Solubilidad | Insoluble en agua |
| Punto de ebullición | 2410 °C 4300 °C |
| Punto de fusión | 2410 °C |
| Índice refractivo | 1.91 |

Fuente: ²⁵

1.3.2. El impacto del itrio como elemento contaminante

Un estudio actual manifestó que los REE que son usados en la alta tecnología son considerados contaminantes de grado emergente; entre los cuales se tiene lantánidos (La-Lu) escandio e itrio. Las diversas fuentes de liberación de REE son industrias farmacéuticas, industrias de alta tecnología, instalaciones de investigación y médicas, minería, procesamiento de minerales, plantas de reciclaje de REE, desechos electrónicos, alimentos para el ganado y fertilizantes²⁶.

Un factor clave para la movilización de REE son los procesos eólicos e hidrológicos. Los mecanismos de transferencia más comunes hacia el ser humano son por ingesta de alimentos contaminados y agua, contacto directo (aplicaciones médicas) e inhalación de partículas. Algunos de los REE son capaces de provocar a una amplia gama de organismos efectos ecotoxicológicos, entre esos organismos están incluidos microorganismos, plantas, organismos terrestres y acuáticos. Los efectos ecotoxicológicos que se les atribuye a este limitado componentes de REE son: reducción en el crecimiento y calidad de brotes en las plantas, genotoxicidad, estrés oxidativo y neurotoxicidad en animales, toxicidad aguda y crónica para los organismos del suelo y bacterias, y bioacumulación en niveles tróficos²⁶.

Además, el itrio en particular pese a tener un gran uso en diferentes aplicaciones, tiene un impacto negativo sobre la salud humana. Estar expuesto ante este elemento puede

ocasionar a largo plazo enfermedades como: Embolias de tipo pulmonar, cáncer de pulmón y también cirrosis hepática causada principalmente porque obstaculiza las funciones hepáticas en contraste con la insuficiencia hepática²⁷.

1.3.3. Aplicaciones

El itrio se emplea en distintas áreas tales como: electrónica, metalurgia, cerámica entre otras. Se ha empleado el itrio en la fabricación de diversos equipos y dispositivos entre los cuales se tiene: artículos electrónicos, superconductores, laceres, polvos de fósforo. También en los televisores a color, lámparas fluorescentes y gafas²⁷. Otras aplicaciones de este elemento son en: catalizadores para la polimeración de etileno, sensores de temperatura de oxígeno, superconductores de barrido de óxido de cobre a altas temperaturas, granates, también el vanadato de itrio y el fluoruro de itrio-litio se combinan con aditivos de Erblio o Neodimio usados en infrarrojo láseres. Por último también se usan en fibras de estabilidad química (YSZ) o en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC), ya que su dureza a la irrupción sirve en diversos sitios²⁸.

1.4. Taninos

1.4.1. Composición y características estructurales

El término tanino proviene de una frase antigua “*celta para roble*”, debido a que el roble fue la primera especie que se usó para curtir el cuero. En 1796 A. Según la describió como un extracto de vegetal usado para obtener cuero estable a partir de piel de animal, este proceso de curtido es uno de los más importantes a lo largo de la historia humana²⁹. Más adelante, al principio de la década de 1960 Swain y Bate-Smith la detallaron más minuciosamente, en el año de 1962 fueron descritos como compuestos polifenólicos de origen natural, solubles en agua, peso molecular (500 a 3000) $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e idónea precipitar alcaloides y otras proteínas de soluciones acuosas³⁰.

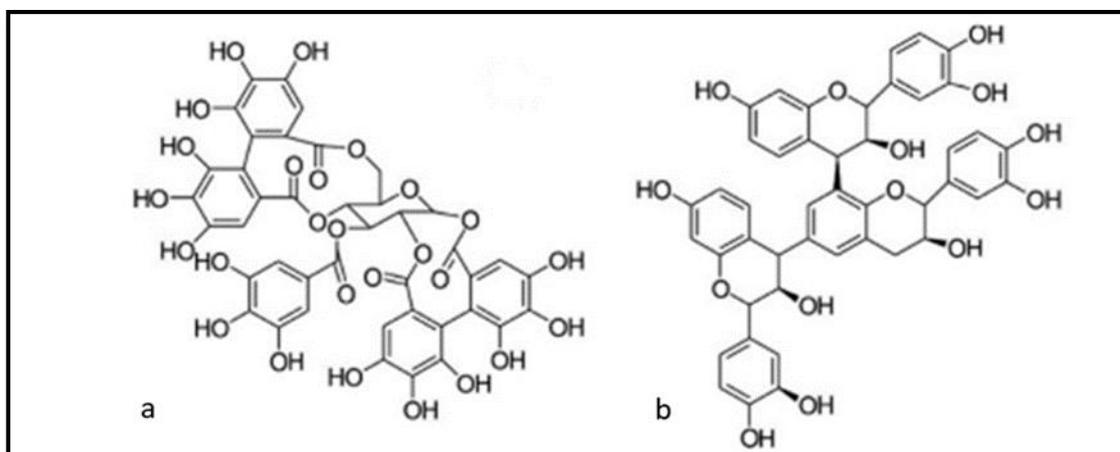
El tanino es considerado un recurso biológico natural renovable, que está compuesto por polifenoles secundarios en forma de moléculas oligómeras, los mismos que están dispersos ampliamente entre un 5 a 10% en materia vegetal seca. Se caracteriza por tener biomoléculas grandes y complejas de polifenoles, que tiene gran cantidad de grupos hidroxilos y de manera moderada los carboxilos, para formar complejos fuertes. Los mismos que operan como agentes defensivos de la planta, protegiéndola de insectos, hongos patógenos y animales herbívoros²⁹. Entre otras características de los taninos se encuentra que se solubiliza en agua caliente con excepción de algunas que tienen peso molecular alto³¹.

Estos compuestos polifenólicos son encontrados en semillas, hojas, flores, raíces, cortezas. También son localizados en productos alimenticios: moras, nueces, mangos, uvas, avellanas, fresas, anacardos y té. Actualmente, se extraen de árboles de crecimiento tardío como la corteza de *Anogeissus leiocarpus*, corteza de *Eucalyptus globulus*, corteza de *Acacia menarse*, entre otros^{29,32}.

1.4.2. Clasificación de los taninos

Los taninos generalmente se clasifican en hidrolizables y no hidrolizables, su estructura molecular se evidencia en la figura 6. Los taninos hidrolizables son escasos en el planeta y están formados por un núcleo de azúcar principalmente de glucosa, el cual está unido al ácido elágico y gálico, es decir, a ácido fenólico, por lo tanto, los taninos hidrolizables se siguen subdividiendo en elagotinos y galotinos.³¹ Los taninos no hidrolizables o condensados son oligómeros de 3 x 10⁸ unidades de flavolanos de flan-3-ol (catequinas) y flan 3,4-diol (leucoanthocyan dins). Son capaces de reaccionar con aldehídos para formar polímeros y tiene una extensa gama de pesos moleculares que oscilan entre 500 a 20000²⁹.

Figura 6. Estructura de taninos a) Hidrolizables y b) no hidrolizables



Fuente:²⁹

Los taninos hidrolizables en comparación con los condensados tienen fuentes limitadas en la naturaleza²⁹. Además, debido a la ausencia de su macroestructura, su baja necrofilia y sustitución de fenoles de bajo nivel, tiene una muy baja producción anual representa el 10% a diferencia de los taninos condensados que son abundantes en la corteza terrestre y su producción anual representa el 90%³¹.

1.4.3. Aplicaciones.

Durante mucho tiempo la aplicación tradicional de los taninos es el uso de los taninos en la industria del cuero para curtir la piel de los animales es decir dar un tratamiento a la piel y color del cuero. Debido a su estructura fenólica son utilizados en otras aplicaciones como espumantes aislantes, adhesivos para industrias de la madera, agente de tratamiento para plantas de agua, industria mineral. Los taninos también se usan como fungicida, biocida, adhesivo, además tiene la capacidad de generar proteínas entre otros polímeros como la pectina²⁹.

El carácter fenólico de los taninos también es aprovechado en la industria química ya que los convierte en una fuente potencial, el uso habitual que se le encarga es de sustituyente de resinas fenólicas. La abundancia de taninos en la corteza terrestre y sus amplias aplicaciones hace de este un importante bioquímico, por lo que atrae a los investigadores de la actualidad y durante los últimos 20 años ha logrado una creciente tendencia^{29,30}.

1.4.4. Geles de taninos condensados.

Los aerogeles son materiales de baja densidad y altamente porosos, el diámetro de sus poros tiene de 2 a 50 nm. Debido a las preocupaciones ambientales, se ha buscado la mejora de los aerogeles elaborados de materiales económicos y de origen natural. Es por ello que los taninos condensados son relevantes; en primer lugar, por su alto contenido de flavonoides se pueden extraer de madera, hojas, corteza de árboles; en segundo lugar, debido a que son biodegradables, no tóxicos, valor económico moderado y disponible a escala industrial³³.

Los geles de taninos condensados son en su mayoría de tipo insoluble debido a la adición de un agente reticulante (formaldehído), el cual se sintetizará a través de un catalizador ácido o básico. Estos geles son apropiados para la adsorción de cationes por medio de procesos de complejación o electrostática, ya que tienen características aniónicas. Se ha demostrado que los GTC poseen un amplio potencial en la eliminación de metales pesados al igual que elementos de tierras raras. Según las investigaciones, los metales que se recuperaron de medios acuosos son los siguientes: plomo, uranio, oro, americio, paladio, cromo, torio y cromo³⁴. En la figura 7 se muestran dos diferentes Geles de taninos condensados.

Figura 7. Geles de taninos condensados



Fuente: ³⁵

1.5.Pirólisis

Con el pasar del tiempo, la pirólisis se ha vuelto una tecnología la cual brinda muchos beneficios ya que es rentable, además de ser un método sencillo, el cual consiste en transformar la biomasa o diversas materias primas en subproductos y energías aprovechables. La pirólisis no es más que la privación de oxígeno en la degradación térmica de materia, siendo en su mayoría orgánica. Depende de las condiciones en la que se realice, puede alterar de forma significativa las propiedades fisicoquímicas, aglutinantes, rendimiento y calidad de los productos pirolíticos, por eso es tan importante los parámetros que se usarán en el proceso puesto que determinarán la cantidad final así como la calidad del producto³⁶. A continuación, se detallan los tipos de procesos más usados en la pirólisis:

- Pirólisis lenta

La pirólisis lenta también conocida como pirólisis convencional se basa en los sistemas continuos o “*charcoal*”, esto consiste en la pirolización de la biomasa a una temperatura alrededor de 400 a 600°C, debido a esto el orden para la tasa de calentamiento oscila de 5 a 7°C. min⁻¹, en la cual se maximizará la obtención de carbón, mientras que los productos gaseoso y líquidos serán mínimos. Este proceso se caracteriza por el tiempo que debe permanecer la biomasa en el reactor, el rango máximo de temperatura, al igual que las velocidades de calentamiento. En el caso de la madera se obtuvo metanol, ácido acético y etanol en un plazo de 24 horas de resistencia³⁷.

- Pirólisis rápida

Una de las características de la pirólisis rápida es su alta capacidad de producción de bioaceite, a diferencia de otros procesos es considerada una tecnología moderna que ha

generado gran interés en las industrias. Su principal objetivo es evitar la ruptura de los productos pirolizados hasta llegar a compuestos no condensados, esto consiste en un proceso continuo donde la temperatura estará en rangos de 400 a 700°C, esto ocurre en un tiempo corto debido a que la reacción ocurre dentro del reactor. Los factores principales de este proceso son: las tasas de transferencia de masa, la cinética química y los fenómenos de transición³⁸.

- Pirólisis flash

Esta se diferencia de los demás tipos de pirólisis, ya que usa grandes velocidades de calentamiento en un tiempo corto donde se dará la reacción, por lo general se obtienen productos como: bioaceites, gases y combustibles líquidos. Su objetivo es evitar que los productos descompuestos se repolimericen. Este proceso inicia a partir de una biomasa situada en el reactor sin presencia de oxígeno en este, la cual estará a una temperatura cercana a los 1000°C produciendo una desvolatilización rápida del componente. Se conoce en el caso del bioaceite tendrá un rendimiento mayor al 75%³⁹.

1.5.1. Espumas de carbón de taninos condensados.

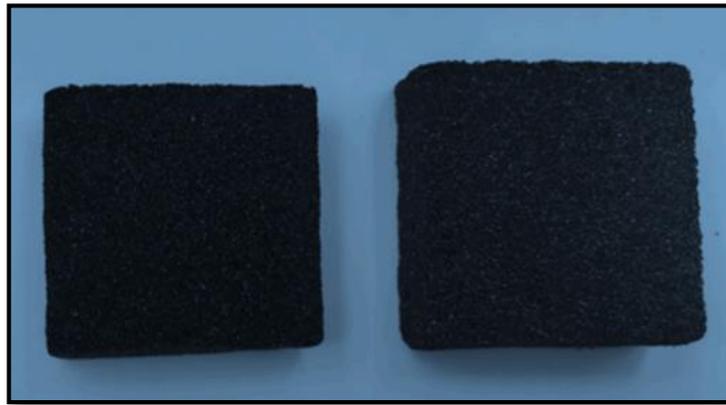
Debido a sus magníficas propiedades y aplicaciones, el estudio por activación física es atractivo. Las espumas de carbón se definen como material poroso ultraligero compuesto por un esqueleto de red tridimensional. Se define por tener baja densidad (0,2 - 0,8 g.cm⁻³), además tiene buena resistencia a la corrosión, resistencia química, conductividad térmica y eléctrica ajustable. Dada sus considerables propiedades la convierten en un material con mucho potencial que es usado en una variedad de aplicaciones de tipo eléctrico, mecánico y térmico, como soportes de catalizadores, intercambiadores de calor, materiales de adsorción de impacto o energía y materiales de electrodos⁴⁰.

Para la preparación de las espumas de carbón siguiendo el correcto protocolo es necesario tomar en cuenta la composición química del material carbonoso, el agente espumante y la temperatura de la pirólisis, de esa manera se podrá controlar el tamaño y conectividad de los poros. Teniendo en cuenta que estos materiales tienen porosidades considerablemente altas que pueden conseguir hasta un 98%⁴¹.

Para la obtención de espumas de carbón se puede realizar a través de la pirólisis a temperaturas sumamente altas en condiciones de atmósfera inerte empleando materiales porosos de origen orgánico: nanotubos de carbono grafeno o grafito con acompañamiento de cierto aglutinante polimérico se forman estas espumas. Por muchos años estos polvos

de carbono han servido en la elaboración de espumas y aerogeles en las industrias; aun así se puede ver ciertas desventajas ya que necesitan de bastante tiempo para su proceso, requiere de operaciones complejas, su estabilidad mecánica y dimensional son limitadas además de que sus costos de producción son relativamente altos. Del mismo modo se han investigado otros materiales que puedan servir de reemplazo mencionado diversas biomásas como: las nanofibras, celulosa, cascarilla de arroz entre otros⁹. En la figura 8 se muestran las espumas de carbón que se elaboraron a partir de taninos condensados.

Figura 8 Espumas de carbón de taninos condensados



Fuente: ⁴²

1.5.2. Aplicaciones

Las espumas de carbón tienen una amplia gama de usos, uno de ellos sirve para el acopio de energía electroquímica empleado las espumas como electrodos entre las cuales las espumas de base de nanotubo de carbono (CNT) o óxido de grafeno (GO) son las más eficientes debido a que poseen mayor conductividad eléctrica y gran área superficial; también se usan para mejorar la conductividad térmica ya que brindan soporte a los materiales caracterizados por cambiar de fase, aumentando la distribución en los equipos de almacenamiento de energía térmica latente (LTES). En sensores pueden utilizarse a manera de andamio o plantilla al igual que detectar diversas moléculas abarcando moléculas de gas, biomoléculas, humedad e iones⁴³.

1.6. Caracterización del material.

1.6.1. Potencial carga cero (pHpzc)

El punto de carga cero (pHpzc) también conocido como potencial carga cero, generalmente hace referencia al electrodo de hidrógeno estándar, en el cual no habrá carga de electrodo que se encuentre libre⁴⁴. También, se define como el valor de potencial

hidrógeno (pH) que muestra que la carga neta total de las partículas ya sean estas internas o externas que se encuentran sobre la superficie del material adsorbente y poseen igual número de áreas positivos y negativos es decir, es neutra⁴⁵.

Si el pH tiene un valor superior al pH_{pzc} tendrá la capacidad de intercambiar cationes, sin embargo si el pH es inferior a su pH_{pzc} tendrá principalmente la capacidad de retener aniones⁴⁶.

1.7. Adsorción

Se denomina adsorción al fenómeno superficial, el cual consiste en transferir una mezcla de fluidos multicomponentes por medio de la transferencia de masa con una fuerza impulsora que pasa de la fase principal a lo que es la superficie del adsorbente y, mediante los enlaces físico o químicos esta se uniera a los puntos activos del adsorbente sólido⁴⁷. La adsorción se considera un método sencillo y eficaz con relación a la eliminación de metales pesados y contaminantes de tipo orgánico, que generalmente están en soluciones acuosas a causa de las actividades antropogénicas. En los adsorbentes existen diversos factores los cuales puede darles mayor eficiencia como: una mayor área superficial, gran consistencia físico-química en un rango extenso de condiciones ambientales (tensión mecánica, pH, temperatura, entre otros)⁴⁸.

1.7.1. Tipos de adsorción

- Adsorción Física

Este tipo de adsorción posee características para cambiar las propiedades que tienen las estructuras huésped, mientras que la hibridación y las estructuras iniciales no cambiarán. Para que sea un proceso eficiente y viable con las propiedades deseadas y así como condiciones estables, debe haber interacciones de Van Der Waals (vdW) como del apilamiento π - π ⁴⁹. En la ecuación de Henry la variable para el calor constante de sorción será factible cuando existan condiciones uniformes perfectas en superficies monocristalinas. Con respecto a las estructuras policristalinas serán energéticamente heterogéneas las superficies que tienen objetos existentes con defectos superficies presentes. Varias teorías modernas nos dicen que usan la dependencia lineal para la ampliación de la cobertura⁵⁰.

- Adsorción Química

La quimisorción es un proceso que implica la unión química directa de un átomo o especie molecular a un componente que se encuentra en fase sólido. La adsorción química abarca

diversos campos como la química, la física y la ciencia e ingeniería de materiales. Un ejemplo son: las energías de adsorción de los adsorbatos en las interfaces gas-sólido y líquido-sólido se consideran descriptores para la predictibilidad de actividades y la selección catalítica⁵¹.

Sin embargo, tiene una gran selectividad, esto se dará en algunas especies reactivas y adsorbtivos, la superficie estará libre de moléculas que fueron adsorbidas previamente cuando la sustancia es químicamente activa. Esta adsorción se puede dar cuando el adsorbente está en contacto con la superficie de forma directa, otra manera de decirlo es cuando el proceso se realiza en una sola capa. Suelen haber casos especiales por ejemplo se tiene el NH₃ donde abra tanto quimisorción y fisisorción de forma simultánea en las capas de moléculas y subyacente⁵².

1.7.2. Bioadsorción

Uno de los métodos biológicos que han surgido es la bioadsorción que posee muchas facilidades debido a que no se crean subproductos como lodos químicos, en este tipo de proceso no representa mucha dificultad su uso y es eficaz para suprimir contaminantes como diversas soluciones diluidas a diferencia de los métodos tradicionales. Se ha deseado mejorar este método en los procesos de tipo industrial debido al bajo costo de los bioadsorbentes, también en la remoción de metales tiene una alta eficiencia (en baja concentración de soluciones), el bioadsorbente se puede restablecer, su cinética de adsorción y desorción son rápidas y no generan residuos⁵³.

La bioadsorción engloba todos los aspectos relacionados a la interacción que se da entre la matriz biológica (biosorbente) con el sorbato, a través proceso metabólico independiente y pasivo. El uso de biomasa muerta confiere diversos beneficios como: es prescindible de límites de toxicidad, no requiere de una solución alimentaria que posea nutrientes o medios para su crecimiento, viabilidad en la recuperación de contaminantes al igual que reutilización del adsorbente, por último el modelado estadístico y matemático son más sencillos⁵⁴.

1.7.3. Materiales adsorbentes

Estos adsorbentes se clasifican en tres clases que son: materiales de tipo inorgánico, polímeros sintéticos y carbones. Los materiales de tipo inorgánico tienen una amplia variación, por ejemplo, el gel de sílice se puede emplear para desecar, así mismo la alúmina activada cumple esta función si posee una superficie polar. Otros que se usan son las arcillas ya que son económicas en ciertas adaptaciones que se basan en el petróleo

siendo el componente principal, la única desventaja es que es de un solo uso y de ahí se desecha. También se tiene las tierras de Fuller que interceden en la purificación de los aceites. Luego se tienen los polímeros sintéticos como éster acrílico o de intercambio iónico, comúnmente utilizados como adsorbentes en los tratamientos de aguas residuales. Por último los carbones que se crean de bases inorgánicas y productos orgánicos, poseen superficies las cuales adsorben las moléculas no polares (hidrocarburos) con el fin de purificar aguas, recuperación de disolventes o en filtración de gases⁵⁵. En la tabla 2 diversos materiales que se han utilizado para la adsorción de contaminantes.

Tabla 2. Materiales adsorbentes para contaminantes.

| Contaminante | Material adsorbente | Año | Referencia bibliográfica |
|---|---|------------|---------------------------------|
| Cu, Ni | Cascarilla de arroz y cáscara de naranja. | 2022 | 56 |
| Oro ⁺³ , Plomo ⁺² y Platino ⁺⁴ . | Cáscara de nuez | 2021 | 57 |
| Azul de metileno. | Tallo de banano. | 2021 | 58 |
| Ibuprofeno | Cáscara de cacao | 2021 | 59 |
| Cadmio ⁺² , Plomo ⁺² , Zinc ⁺² . | Lignina | 2021 | 60 |
| Plomo II | Paja de algodón | 2021 | 61 |
| Cobre | Cáscara de nuez de argán | 2019 | 62 |
| CO ₂ | Paja y madera | 2022 | 63 |

Fuente: Elaboración propia

1.7.4. Estudio de pH.

El potencial de hidrógeno (pH) es fundamental para el proceso de biosorción, esto se debe a que incide en los grupos funcionales del material bioadsorbente, en lo que es su carga y la disociación en los sitios activos. Además, afecta al grado de ionización y solubilidad del sorbato. Existen numerosas investigaciones en las que se ha estudiado el pH como una variable importante en lo que es la adsorción, con respecto capacidad de remoción y el porcentaje de eliminación. Se encontró que en metales pesados como Ni, Cd, Zn, Pb, y Cu en un rango de pH ácido a neutro (pH 2-7), la adsorción de metales pesados aumento. Sin embargo, en un pH básico la capacidad de adsorción disminuyo. Por lo cual, se llega

a la conclusión que los iones de hidrógeno (H^+) compiten en los sitios activos con los iones metálicos, esto nos muestra que la biosorción en estas condiciones se preside por interacciones electrostáticas⁶⁴.

1.7.5. Estudio de equilibrio.

Consiste en una técnica de separación que es grandemente usada en la remediación del medio ambiente, esto se debe a su alta eficiencia y costo accesible. Los modelos de isotérmicos ofrecen datos acerca del mecanismo para el proceso de sorción, ya que es de gran importancia para el planteamiento de este sistema. Así como también nos brindan información con respecto a la capacidad de adsorción máxima, estos modelos son significativos para la evolución de los adsorbentes en base al rendimiento⁶⁵.

1.7.5.1. Isoterma de Langmuir

Este modelo se desarrolló con el fin de describir la adsorción de gas en el adsorbato en fase sólida como carbón activado. De acuerdo con la teoría de esta isoterma, en una superficie sólida el proceso se fundamenta en el principio cinético de la técnica de bombardeo de moléculas continuo en la superficie, con la adecuada evaporación de moléculas de la superficie con tasa de acopio cero. Otra manera de decirlo, es que las tasas de sorción y desorción deben ser las mismas. El modelo de Langmuir se emplea para medir y comparar la capacidad de adherencia de diversos biosorbentes⁶⁶. En la ecuación 1, se describe la ecuación para el modelo no lineal de la isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

Donde:

q_m será la capacidad máxima de adsorción ($mg \cdot g^{-1}$), mientras q_e se define como la cantidad de Y^{+3} adsorbido que se encuentran en equilibrio por la masa del adsorbente ($mg \cdot g^{-1}$), en cambio k_L no es más que la constante de Langmuir la interrelación de los (Y^{+3}) de la solución y el adsorbente ($L \cdot mg$), por ultimo C_e que es la concentración del (Y^{+3}) en equilibrio⁶⁷.

1.7.5.2. Isoterma de Freundlich

Esta se encarga de describir lo que es la adsorción reversible y no ideal que no se limita a la creación de monocapas. El modelo empírico puede ser utilizado en la sorción multicapa con un reparto no uniforme del calor adsorbido y las similitudes que están sobre la superficie heterogénea. Antiguamente, se realizó para la adherencia de carbón de origen animal, lo que demuestra que el tamaño del adsorbato a soluto referente a la masa

asignada, no es constante cuando la solución este a distintas concentraciones. A partir de esta perspectiva, la cantidad que fue recogida va a ser la suma de los espacios que se adsorbieron de forma completa (energía de enlace) donde primero se ocupan los sitios de enlace más fuertes, logrando que disminuya la energía de adsorbida de manera exponencialmente al terminar el proceso⁶⁸. En la ecuación 2 se describe la ecuación para el modelo no lineal de la isoterma de Freundlich.

$$qe = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde:

K_F es la contante no lineal de Freundlich ($L \cdot mg^{-1}$), mientras q_e se define como la cantidad de adsorbato (Y^{+3}) en equilibrio en relación al adsorbente ($mg \cdot g^{-1}$), C_e hace referencia a lo que es la concentración de (Y^{+3}) que estará en equilibrio equilibrio y tiempo de saturación ($mg \cdot L^{-1}$), por ultimo $1/n$ será la potencia de adsorción ($L \cdot mg^{-1}$)^{67,69}.

1.7.6. Cinética de adsorción.

Los modelos cinéticos son generalmente usados para explicar los procesos referentes a la adsorción que mayormente estarán en fase líquida, donde también están implicados los modelos: PPO (Lagergren), PSO, Weber-Morris, Elovich y el modelo de difusión intrapartícula⁷⁰. En la cinética de adsorción intervienen las interacciones activadas químicamente, al igual que procesos controlados por difusión. Estas interacciones químicas se relacionan a la activación de energía así como la difusión entre partículas, la difusión de la película y las contribuciones de los procesos de desorción; donde las tasas de adsorción se frenarán de forma significativa, mientras que los procesos controlados que son por difusión a granel serán más rápidos, con una velocidad de reacción cercana a $10^9 s^{-1}$ ⁷¹.

1.7.6.1. Modelamiento cinético-Pseudo de primer orden (PPO).

La denominación 'pseudo' es usada para indicar que estos modelos no hacen alusión a la cinética de reacciones de tipo homogéneo. El modelo de Lagergren también conocido como PPO tiene en cuenta la fuerza impulsora que está dada por la transferencia de masa, en lo que será el límite de una interfaz líquida-sólida⁷¹. En la ecuación 3 se describe la ecuación no lineal del modelo cinético-Pseudo de primer orden.

$$qt = qe(1 - e^{-k_1*t}) \quad (3)$$

Donde:

k_1 será la constante de PPO con referencia a la velocidad de (min^{-1}), mientras q_e y q_t son conocidas como la capacidad de remoción del adsorbato que estará en equilibrio con la masa del adsorbente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), por ultimo t no es más que el tiempo (min)⁷².

1.7.6.2. Modelamiento cinético-Pseudo de segundo orden (PSO).

Este modelo se considera principalmente como empírico, sin embargo, podría tener un nexo con la naturaleza física de ciertos procesos de adsorción. A medida que la adsorción avanza los puntos de sorción libres van disminuyendo, donde la concentración de las moléculas sorbato ira reduciéndose; estos pueden darse al mismo tiempo. Para poder verificar que el modelo PSO sigue un proceso de sorción se empleará una regresión de tipo no lineal de adsorción vs tiempo⁷¹. En la ecuación 4 se describe la ecuación del modelo no lineal cinético-PSO.

$$qt = \frac{qe^2 * k_2 * t}{qe * k_2 * t + 1} \quad (4)$$

Donde:

K_2 será la constante con referencia a la velocidad para la adsorción de PSO ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), mientras q_e y q_t no es más que la capacidad de remoción en equilibrio que tendrá el adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), por ultimo t es el tiempo (min)⁷³.

CAPÍTULO II.

2. METODOLOGIA.

2.1. Ubicación de la investigación.

El presente trabajo de investigación se desarrolló en la Universidad Técnica de Machala (UTMACH), en la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, en el Laboratorio de Investigaciones.

2.2. Materiales, reactivos y equipos.

2.2.1. Reactivos.

- Tanino comercial (Tinacol Vintage)
- Metanol CH_3OH (20%)
- Formaldehído CH_2O (37%)
- Acetona $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (99.7%)
- Hidróxido de sodio NaOH (1Molar- 0,1 Molar – 0,01 Molar)
- Ácido nítrico HNO_3 (1Molar- 0,1 Molar – 0,01 Molar)
- Y_2O_3 (100 ppm)
- Agua destilada

2.2.2. Materiales.

- Bata de laboratorio.
- Mascarilla.
- Balones volumétricos.
- Erlenmeyer
- Vasos de precipitación
- Micropipetas.
- Pipetas graduadas
- Pera de succión
- Morteros
- Tubos falcón
- Papel filtro
- Gradillas
- Varilla de agitación.
- Luna de reloj
- Piseta

- Papel aluminio
- Jeringuillas.
- Agitador magnético.
- Frascos de vidrio

2.2.3. Equipos.

- Balanza analítica. (SHIMADZU AUX 200)
- Agitador orbital (INFORS HT CELLTRON)
- Potenciómetro (OHAUS STARTER 5000)
- Plancha de agitación. (CIMAREC)
- Espectrómetro de emisión atómica acoplado inductivamente (ICP-OES). Modelo: Optima 8000; Marca: Perkin Elmer
- Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- Campana de extracción (LABCONCO)
- Mufla
- Nitrógeno gaseoso (N₂)

2.3. Materiales adsorbentes

2.3.1. Elaboración de los geles y espumas de carbón derivados de los taninos.

El procedimiento para la elaboración de los geles de taninos condensados de uvas (*Vitis vinífera*) se basó en la metodología empleada en la investigación³³.

Por esa razón, basándonos en el estudio anterior el material adsorbente se preparó disolviendo tanino comercial (*Vitis vinífera*) en una solución acuosa de metanol al 20% con agitación mecánica durante 15 minutos, luego se añadió formaldehído al 37% y se volvió a agitar durante 15 minutos. La disolución total fue de 25 mL. En la tabla 3 se especifica la cantidad de cada componente.

Tabla 3. Proporciones y condiciones para la elaboración de geles.

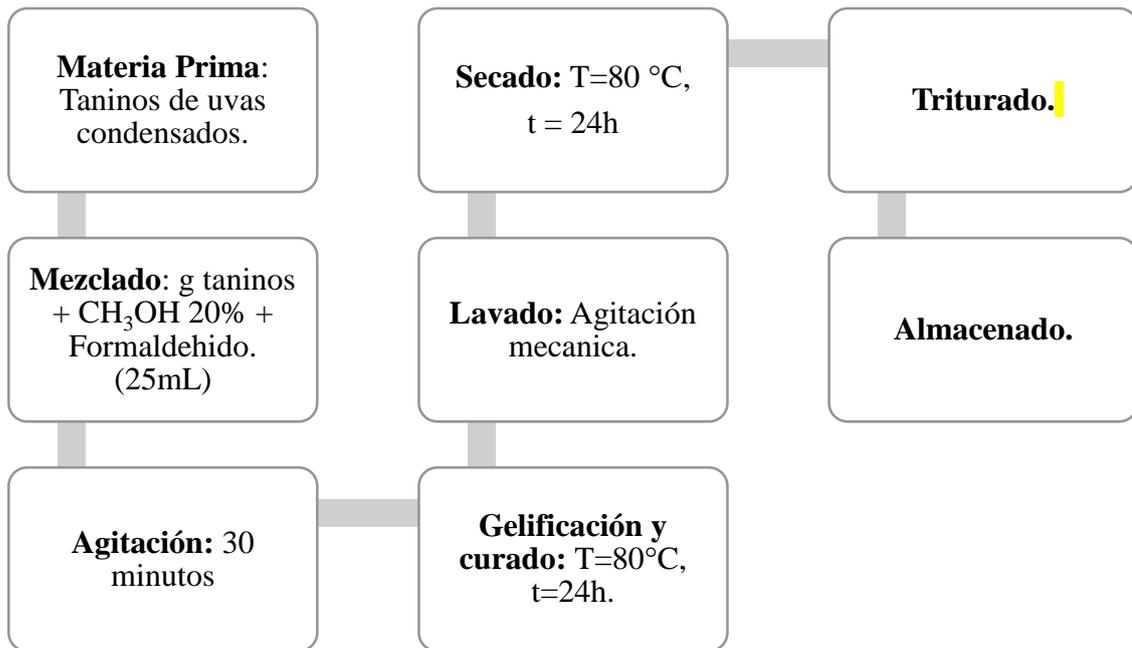
| N° | Taninos (g) | Formaldehído 37% (mL) | pH |
|----|-------------|--------------------------|-----|
| 1 | 5.625 | 2.188 | 7.5 |

Fuente: Elaboración propia.

Luego se sellaron herméticamente y se llevaron las muestras a la estufa a una temperatura de 85°C durante un tiempo de 48 horas para que se gelifiquen los materiales.

Posteriormente se realizó un lavado con acetona al 99.7% con agitación mecánica en un periodo de 2 días. Luego se expusieron a lo que es una técnica de secado a una temperatura aproximada 85°C para que el solvente se evapore totalmente, en este proceso no se necesita sellado hermético. En la figura 6 se detalla el proceso para la elaboración de gel de tanino.

Figura 9. Proceso de elaboración de geles de taninos.



Fuente: Elaboración propia.

Una vez elaborado el material adsorbente, son tamizados y depositados en recipientes adecuados para que no adsorban humedad. El primer material radicó en los tamizados de geles de taninos y en el segundo se utilizó los geles de taninos más un tratamiento de pirólisis al cual será llamado espumas de carbón. En la tabla 4 se detalla los materiales adsorbentes utilizados en la presente investigación.

Tabla 4. Tipos de tratamientos de los materiales bioadsorbentes.

| MATERIAL | NOMENCLATURA |
|-------------------|------------------------------|
| Material 1 | Geles de taninos condensados |
| Material 2 | Espumas de carbón de taninos |

Fuente: Elaboración propia.

2.3.2. Pirólisis.

Para la obtención de las espumas de carbón a partir de los geles de taninos condensados, se sometieron a un proceso térmico, pirólisis. Las muestras fueron ingresadas a un horno mufla a una temperatura de 800°C y a una rampa de ventilación de 65 mL.min⁻¹ durante 1 hora. Luego de ello se dejó enfriar con flujo de nitrógeno a 15 mL.min⁻¹.

2.4. Caracterización del material.

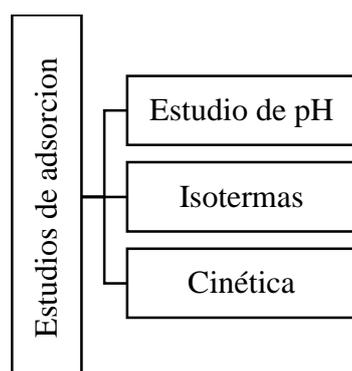
2.4.1. Potencial de carga cero (pHpzc)

Para el desarrollo de pHpzc, se pesaron 0.1 de cada material adsorbente (geles y espumas de taninos). Para los respectivos análisis se preparó una solución de NaCl 0.1M a diferentes rangos de pH que varían de 2 a 12. Se realizaron las mezclas y se las dejó en agitación en un tiempo de 24 horas a temperatura de 25 °C, después de ese tiempo se midió el pH final. Todos los ensayos se los realizó por duplicado.

2.5. Estudios de adsorción.

Una vez que se haya finalizado la obtención de los materiales adsorbentes, geles de taninos condensados y espumas de carbón, se almacenaron en recipientes cerrados. En la figura 10 se logra observar un cuadro sinóptico referente a los estudios de adsorción realizados en el presente trabajo de titulación.

Figura 10. Esquema de los estudios de adsorción.



Fuente: Elaboración propia.

2.5.1. Preparación de las soluciones.

2.5.1.1. Preparación de las soluciones base a partir de óxido de itrio (Y₂O₃)

Para preparar un volumen de 500 mL de solución base primeramente se pesó 1.26 g de Y₂O₃ (Anexo 5). Se colocó en un vaso de precipitación aproximadamente un volumen de 200 ml y luego se calentó el agua a una temperatura cercana a 100 °C es decir no se dejó

que ebulle, posteriormente se agregó lentamente y con agitación constante el Y_2O_3 . Para que se disuelva completamente se añadió una alícuota de 3 mL de HNO_3 . Finalmente, se dejó enfriar y se aforo en un balón volumétrico de 500 mL. La ecuación 5 es para conocer la cantidad en masa que es necesaria para preparar solución base:

$$\text{Conc} * \frac{Pm}{z} * \frac{Vp}{Vt} \quad (5)$$

Donde:

Conc: significa la concentración a preparar.

Pm: hace referencia al peso molecular del elemento.

Z: es el peso atómico del componente.

Vp: se define como el Volumen a preparar.

Vt: no es más que el Volumen total.

2.5.1.2. Dilución del óxido de itrio (Y_2O_3)

Para obtener solución de óxido de itrio a 100 ppm se tomó una alícuota de 12,5 mL de la solución madre de óxido de itrio a 2000 ppm y se colocó en un balón volumétrico para ser aforado con agua destilada. La ecuación 6 es usada para preparar el volumen requerido de la solución madre.

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (6)$$

Donde:

C_1 : concentración inicial.

V_1 : volumen inicial.

C_2 : concentración final.

V_2 : volumen final.

2.5.2. Estudio del pH

Para el estudio de pH se trabajó con una solución de óxido de itrio a 100 ppm ($mg.L^{-1}$), las soluciones deben ser ajustadas a diferentes valores de pH 1, 3, 5. Se utilizó la relación de material adsorbente de $1 g.L^{-1}$. Todos los ensayos se efectuaron por duplicado, luego se dejaron en agitación y, después de 24 horas se procedieron a filtrar las muestras tomando alícuotas de 10 mL. Finalmente, para la determinación de la concentración final del itrio, las muestras filtradas fueron analizadas mediante el equipo de Espectrometría de emisión atómica (ICP) que está situada en el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) en la estación Pichilingue-Quevedo.

2.5.3. Isotermas de adsorción.

Para ajustar los datos experimentales en el estudio de equilibrio se emplearon isotermas de Freundlich y Langmuir. Se preparó soluciones de itrio a diferentes concentraciones 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 mg.L⁻¹, el material adsorbente de gel de tanino (GTC) se ajustó a un pH de 5 y las espumas de carbón (ECT) se ajustaron a un pH de 3, ambas se realizaron por duplicado. La dosificación de bioadsorbente que se utilizó fue de 1g.L⁻¹ para cada solución de itrio. Luego se dejó en agitación mecánica durante 24 horas, a una velocidad de 150 rpm a temperatura de 25°C y posteriormente se filtraron las muestras para realizar las mediciones en el equipo de Espectrometría de Emisión Atómica (ICP) que está situada en el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) en la estación Pichilingue-Quevedo

2.5.4. Cinética.

Para el estudio de cinética, se utilizaron los materiales adsorbentes. La dosificación de material adsorbente que se utilizó fue de 1 g.L⁻¹, en solución de óxido de itrio a una concentración de 50 mg. L⁻¹ de itrio, los GTC a un pH de 5 y las ECT a un pH de 3. Se colocaron en agitación las muestras por un tiempo de 5 horas. En el que se procedieron con la toma de muestras, durante la primera media hora fue cada 5 minutos, durante las dos horas siguientes se tomó cada 15 minutos y finalmente cada media hora. Finalmente, se filtraron las muestras para realizar las mediciones en el equipo de Espectrometría de Emisión Atómica (ICP) que está situada en el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) en la estación Pichilingue-Quevedo.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS.

3.1. Obtención de los materiales adsorbentes.

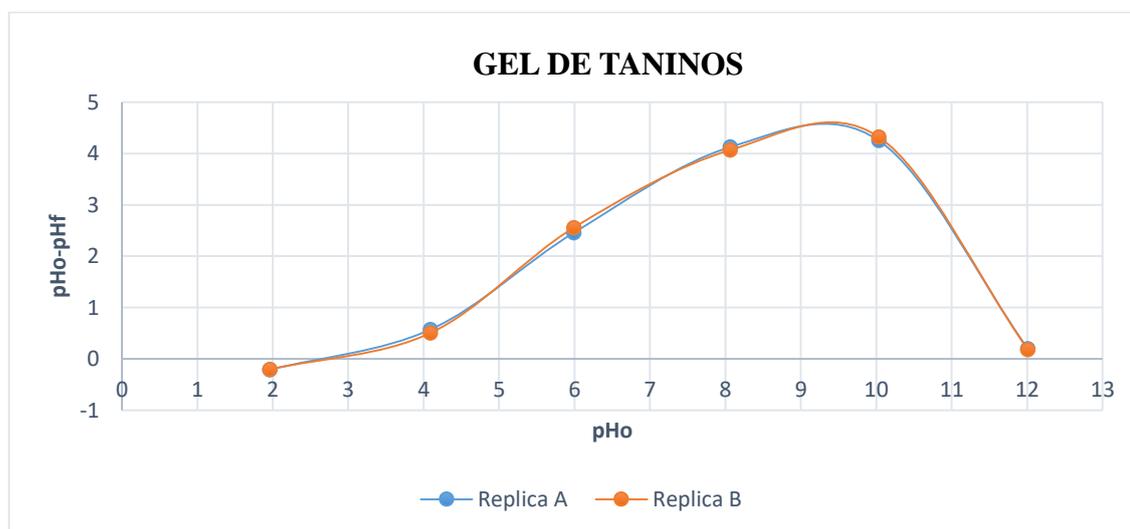
Los geles elaborados presentaron un aspecto sólido de color marrón claro (Anexo 5), esto es debido a la adición de taninos condensados de uvas (*Vitis vinífera*), también son de carácter insoluble debido a la adición de un agente reticulante (formaldehído); el pH del gel elaborado fue de 4.6; además, presentaron una naturaleza fenólica con un peso de 5.31g. Para la fabricación de espumas de carbón se aplicó un tratamiento térmico (pirólisis) a los GTC, a una temperatura de 800 °C y una rampa de ventilación de 65 mL.min⁻¹ de gas de N₂; debido a esto, las espumas presentaron una apariencia sólida de color negro (Anexo 7) y disminuyeron su peso a 2,28g.

3.2. Caracterización del material adsorbente.

3.2.1. Potencial de carga cero (pHpzc).

El pHpzc se considera al potencial de carga cero, en otras palabras, es el potencial del electrodo en el que la interfaz de una metal o solución se encontrarán con carga cero⁷⁴. En la figura 11 y 12 se visualizan los resultados obtenidos de pHpzc para ambos materiales adsorbentes.

Figura 11. Potencial de carga cero (pHpzc) para geles de taninos condensados GTC.

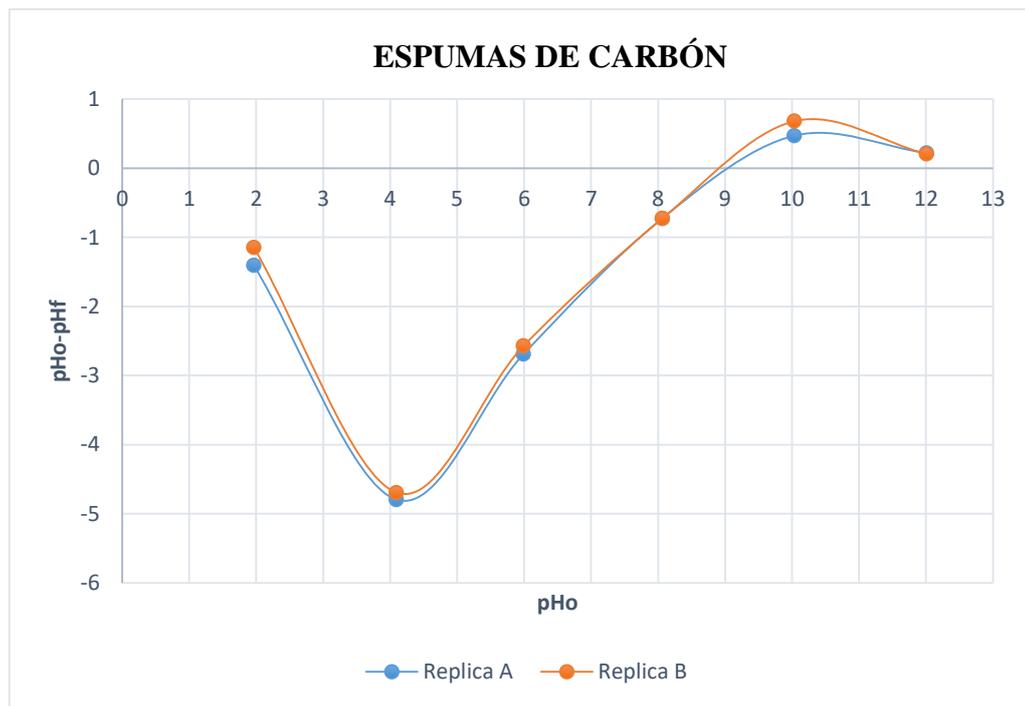


Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: Dosificación 1 g.L⁻¹, agitación 150 rpm, tiempo: 24 horas, temperatura 25°C, pH inicial (pHo): 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

De acuerdo al figura 11 se logra visualizar que el pH_{pzc} del bioadsorbente GTC es de 2.9, esto indica que, valores que se encuentran con un pH superior a esta cifra, están cargados negativamente promoviendo la unión de iones positivos; de la misma manera los valores con un pH inferior al pH_{pzc} están cargados positivamente promoviendo la unión de cationes⁷⁴. El itrio (Y⁺³) por tratarse de un elemento con carga positiva a medida que el pH aumenta será atraído por las cargas negativas de la superficie del material bioadsorbente.

Figura 12. Potencial de carga cero (pH_{pzc}) para espumas de carbón de taninos ECT.



Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: Dosificación 1 g.L⁻¹, agitación 150 rpm, tiempo total: 24 horas, temperatura 25°C, pH inicial (pH₀): 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

De acuerdo a la figura 12 se logra identificar que el pH_{pzc} para el material bioadsorbente ECT es de 9.1, por lo tanto, los valores que se encuentran con un pH inferior a esta cifra están cargados positivamente y tiene la capacidad de atraer aniones; muy al contrario de los valores superiores que atraerán cationes y repelerán aniones⁷⁴.

3.3. Estudio de pH.

El estudio de pH es vital para el proceso de adsorción, debido a que la carga neta superficial del material adsorbente va a depender del pH de la solución, lo cual está ligada directamente a la capacidad de adsorción. Para el estudio del pH del presente trabajo se utilizó dos materiales que son gel de taninos condensados (GTC) y espumas de carbón de

taninos (ECT), se realizó a diferentes valores de pH (1, 3, 5), se utilizó solución de itrio de concentración 100 mg.L⁻¹ y se trabajó por duplicado.

En la tabla 5 se visualizan los resultados obtenidos del estudio de pH para los GTC, el cual indicó que el más óptimo es el de pH 5, con una capacidad de adsorción (q) de 34,316 mg de Y⁺³.g⁻¹ y con un porcentaje de adsorción de 32,651%.

Tabla 5. Resultados del estudio de pH para los GTC.

| CÓDIGO | pH | % ADSORCIÓN | CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg. g ⁻¹) |
|--------|----------|-------------|---|
| GTC | 1 | 22,758 | 23,919 |
| GTC | 3 | 24,334 | 26,641 |
| GTC | 5 | 32,651 | 34,316 |

Fuente: *Elaboración propia.*

De la misma manera, en la tabla 6 se logra observar que el pH óptimo para los ECT fue de 3 con una capacidad de adsorción (q) de 16,255 mg de Y⁺³.g⁻¹ y un porcentaje de adsorción de 15,776%.

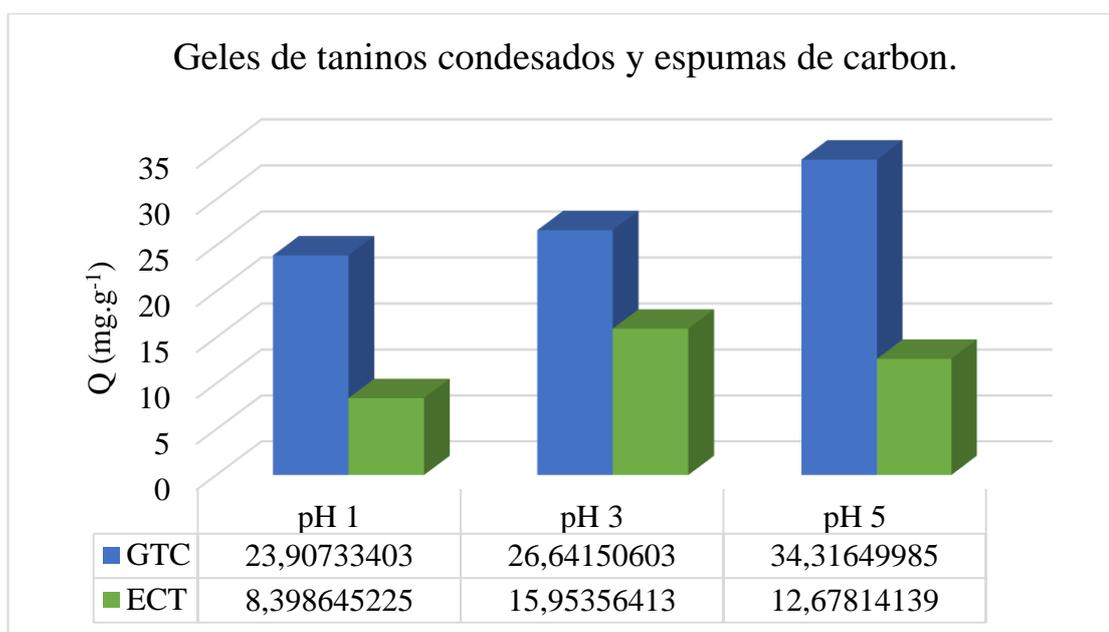
Tabla 6. Resultados del estudio de pH para los ECT.

| CÓDIGO | PH | % ADSORCIÓN | CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg. g ⁻¹) |
|--------|----------|-------------|---|
| ECT | 1 | 7,991 | 8,398 |
| ECT | 3 | 15,775 | 16,255 |
| ECT | 5 | 12,283 | 12,657 |

Fuente: *Elaboración propia.*

En la figura 13 se observa la conducta de la capacidad de adsorción del itrio (Y⁺³) en relación al pH, en él se indica la diferencia en los 2 tipos de materiales y las 3 condiciones de pH.

Figura 13. Efecto del pH en la adsorción de Itrio (Y^{+3})



Fuente: Elaboración propia.

En función a los resultados obtenidos de los GTC, se pueden comparar los resultados con otros tipos de geles gel de tanino de acacia negra xantado (XBTG) y tanino de acacia negra (BTG)³⁴: donde XBTG tuvo una mayor capacidad de adsorción para el Cu(II) de 13,8 y 78,9 $mg.g^{-1}$ para valores de pH de 1 y 5, respectivamente. Con esto, se puede contrastar que a un pH de 5, se tiene una mejor adsorción de cationes debido a la existencia de grupos sulfonatos e hidroxilo fenólicos, estando en forma de iones negativos; ya que le confiere un mayor grado de ionización al aumentar el pH de las XBTG.

En cambio en los resultados derivados del estudio de pH de las ECT, coinciden de cierta manera con los resultados de otra investigación, en el cual se usaron otros tipos de materiales: nanohusillos de β -FeOOH dopados con Mn (IV) soportados por espuma de melamina carbonizada (CF@Mn-FeOOH) y nanohusillos de β -FeOOH soportados por espuma de melamina carbonizada (CF@FeOOH)⁷⁵: donde CF@Mn-FeOOH posee mayor capacidad de adsorción de As(III) que CF@FeOOH, pero ambas son semejantes en la capacidad de adsorción a As(V), todas a un pH menor que 7. La causa de esto es que cuando el pH es inferior a 7, los grupos hidroxilo se encuentran protonados en las superficies adsorbentes, ya que en condiciones acidas se cargaran positivamente; mientras que a pH mayores los adsorbentes se organizan con aniones hidroxilos (OH^-), por tanto la superficie se cargara negativamente repeliendo los aniones del elemento a adsorber, dando como resultado una capacidad de adsorción menor.

3.4. Estudio de Isotermas de Adsorción.

El estudio de isotermas de adsorción analiza la conducta del adsorbente y adsorbato al alcanzar el punto de equilibrio. Para el presente estudio de isotermas de adsorción se usó dos materiales bioadsorbentes (GTC y ECT). El comportamiento que van a tomar ambos modelos matemático se estará representando con curvas de color verde. Los datos experimentales obtenidos se representan con el símbolo (●), el cual figura la conducta que toma la capacidad de adsorción y la concentración.

En la siguiente tabla 7 se plasma los resultados logrados del estudio de isotermas de adsorción de los dos materiales adsorbentes GTC y ECT.

Tabla 7. Resultados de Isotermas de Langmuir y Freundlich de los materiales adsorbentes

| Modelo matemático | Parámetros | Materiales adsorbentes | | Unidades |
|------------------------|------------|------------------------|--------|-------------|
| | | GTC | ECT | |
| Isoterma de Langmuir | q_m | 38,748 | 53,161 | $mg.g^{-1}$ |
| | k_L | 0,067 | 0,033 | ----- |
| | R^2 | 0,945 | 0,953 | |
| Isoterma de Freundlich | K_F | 12,459 | 10,912 | $mg.g^{-1}$ |
| | N | 5,394 | 3,975 | ----- |
| | R^2 | 0,739 | 0,899 | |

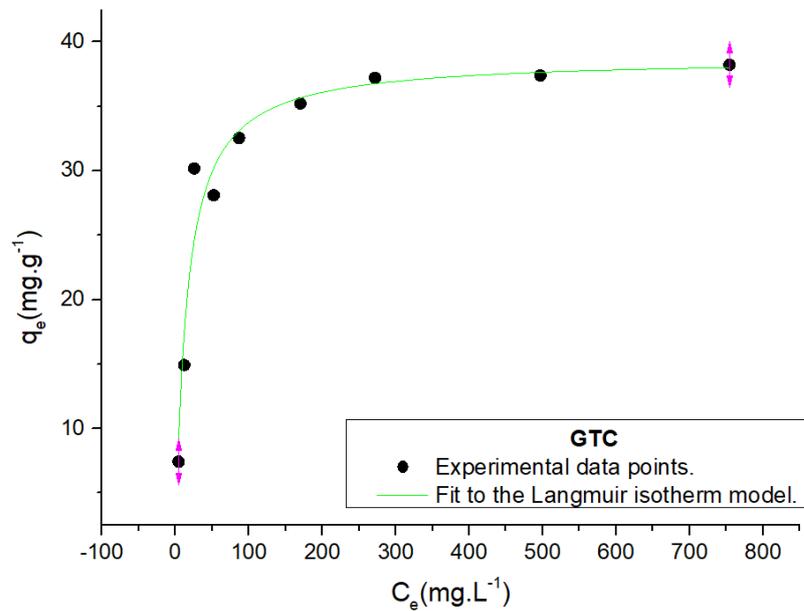
Fuente: Elaboración propia.

3.4.1. Isoterma de Langmuir.

En el modelo de Langmuir interactúa la capacidad de adsorción (q_e) y la concentración (C_e), además, se atribuye a la adsorción homogénea, al asumir que la máxima adsorción y la adsorción en la monocapa acontece cuando el adsorbato tiende a formar una capa saturada sobre la superficie del adsorbente⁷⁶.

En la figura 14 se visualizan los resultados conseguidos de forma experimental, los cuales se ajustaron de mejor forma con el modelo matemático no lineal de la Isoterma de Langmuir para los geles de taninos condensados (GTC) en la adsorción de Y^{+3} .

Figura 14. Isotherma de Langmuir para la adsorción de Y^{+3} del material GTC.



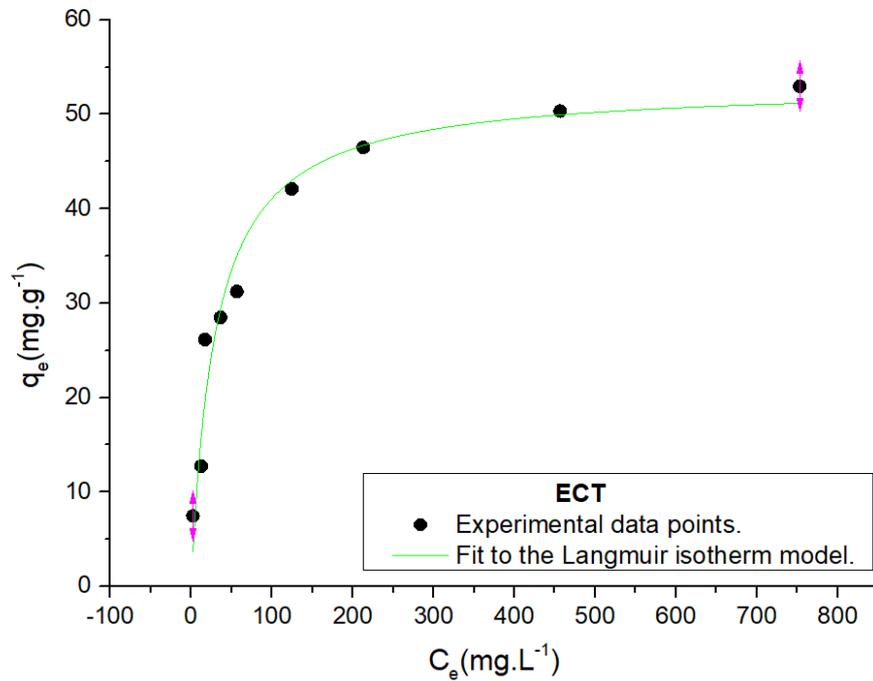
Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: Temperatura ambiente ($25^{\circ}C$); dosis $1 g \cdot L^{-1}$; pH 5; agitación 90 rpm; tiempo 24h.

Según los datos dados en la tabla 7, la influencia recíproca en el material adsorbente y los iones itrio, da como resultado un mejor ajuste para la isoterma de Langmuir, teniendo una $q_m = 38,748 mg$ de $Y^{+3} \cdot g^{-1}$ del material bioadsorbente GTC y, un coeficiente de correlación $R^2 = 0,94567$, en relación a estos datos el modelo de Langmuir.

Por otro lado, en la figura 15 se observa un ajuste de los resultados que se obtuvieron con el modelo no lineal de Langmuir para adsorber itrio, que se realizó con el material bioadsorbente ECT.

Figura 15. Isotherma de Langmuir para la adsorción de Y^{+3} del material ECT.



Fuente: Elaboración propia.

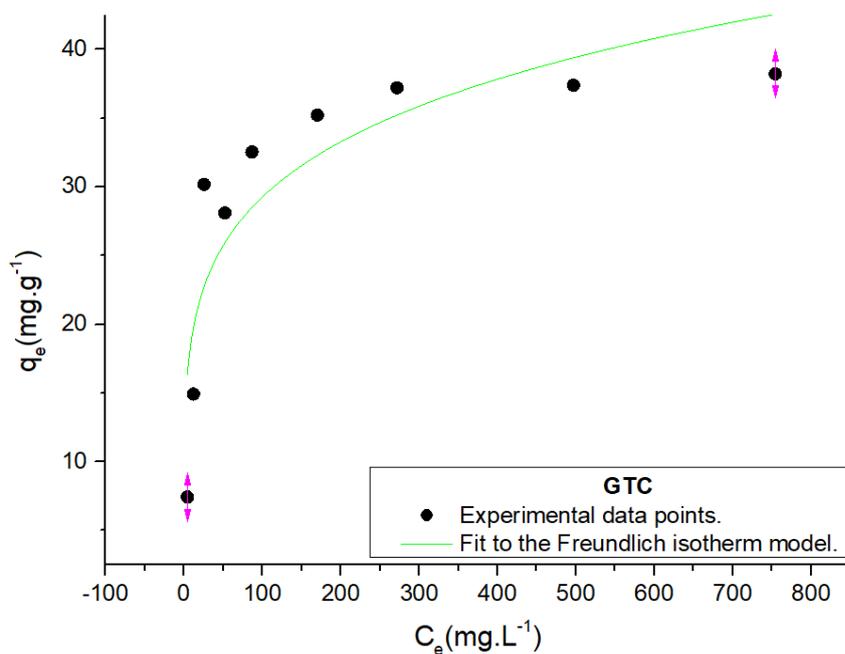
Condiciones: Temperatura ambiente ($25^{\circ}C$); dosis $1 g \cdot L^{-1}$; pH 3; agitación 90 rpm; tiempo 24h.

Acorde a los datos de la tabla 7, la influencia recíproca en el material adsorbente y los iones itrio, proporcionaron un mejor ajuste con la isoterma de Langmuir, teniendo una q_m = de $53,161 mg$ de $Y^{+3} \cdot g^{-1}$ de material bioadsorbente ECT y un coeficiente de correlación $R^2 = 0,95306$.

3.4.2. Isotherma de Freundlich.

El modelo matemático de Freundlich interactúa la capacidad de adsorción (q_e) y la concentración (C_e), además, se asocia a la adsorción en la multicapa y en superficies heterogéneas⁷⁶. Los valores proporcionados como k_f y n , representan la capacidad y la intensidad de la adsorción. En la figura 16 se visualiza el resultado del ajuste obtenido con el modelo no lineal de la Isotherma de Freundlich con el material bioadsorbente GTC.

Figura 16. Isotherma de Freundlich para la adsorción de Y^{+3} del material GTC.



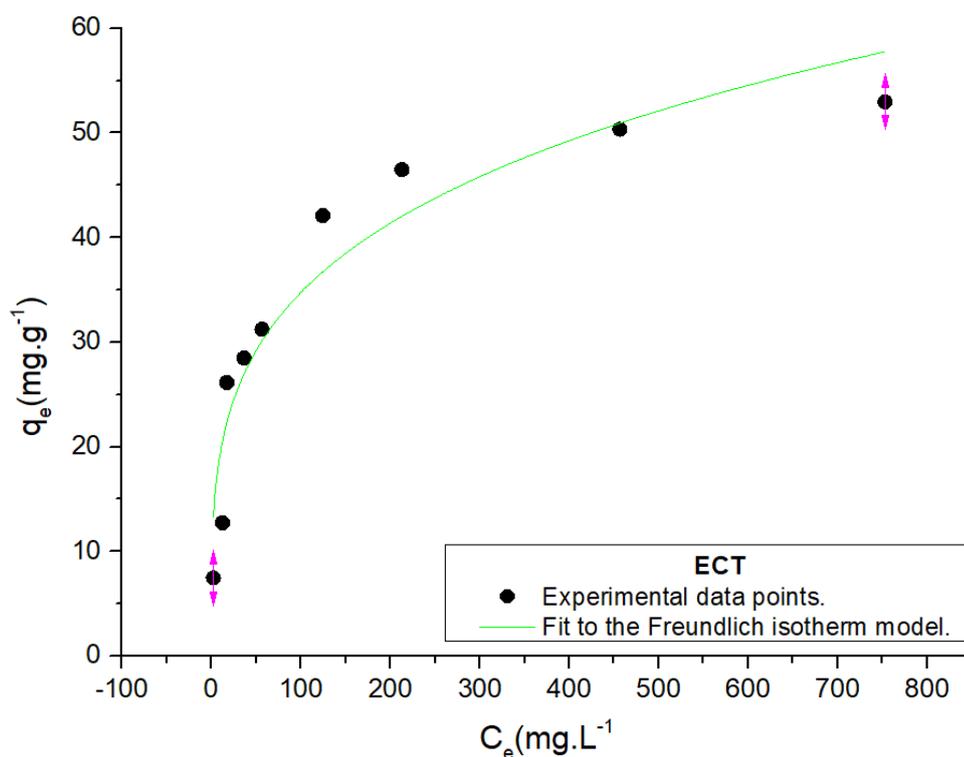
Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: Temperatura ambiente ($25^{\circ}C$); dosis $1 g.L^{-1}$; pH 5; agitación 90 rpm; tiempo 24h.

Los datos para la figura de isoterma de Freundlich del material GTC se muestran en la tabla 7, en la que se evidencia la interacción entre en el material adsorbente y los iones itrio. La capacidad de adsorción que se obtuvo fue $k_f = 12,459 mg$ de $Y^{+3}.g^{-1}$ GTC y un coeficiente de correlación $R^2 =$ de 0,953.

En la figura 17 se muestra el ajuste que se obtuvo con del modelo no lineal de la isoterma de Freundlich para el material adsorbente de espumas de carbón de taninos.

Figura 17. Isoterma de Freundlich para la adsorción de Y^{+3} del material ECT.



Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: Temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 3; agitación 90 rpm; tiempo 24h.

De acuerdo a los datos proporcionados en la tabla 7 muestra el resultado para la isoterma de Freundlich una capacidad de adsorción $k_f = 10,91261$ mg de Y^{+3} .g⁻¹ de material bioadsorbente ECT y un coeficiente de correlación $R^2 = 0,8991$. En el que refleja como interactúa el material adsorbente y los iones itrio.

Según la tabla 7 y la figura 15 se evidencia que existe una mejor capacidad de adsorción con las espumas de carbón (ECT) frente a los geles de taninos condensados (GTC), ajustándose con el modelo de la Isoterma de Langmuir.

En función a los resultados obtenidos, se puede comparar con una espuma de tanino inmovilizada con Fe^{+3} (TF-FB) empleada para la adsorción de ciprofloxacina (CIP)⁷⁷, en la que se obtiene de $q_m = 91,8$ mg. g⁻¹, un $R^2 = 0,997$ y ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir. Este comportamiento se debe a que los iones se colocaron en la monocapa, por lo tanto, se muestra que la capacidad de adsorción es superior a los demás adsorbentes. Además, acorde a la literatura se cree que el factor clave para la adsorción de CIP es la naturaleza anfífilica de los taninos de arándanos (BT), lo cual reduce la obstrucción a la

transferencia de masa entre el analito y el adsorbente, y enriquece la mengua concentración de CIP en el adsorbente a través de interacciones hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno.

En estudios similares de espumas rígidas de taninos TRFs⁷⁸ para diferentes contaminantes (Azul de metileno, polioxietileno (3,5) lauril éter sulfato de sodio y trimetoprima. La contaminante trimetoprima se ajustó a la isoterma de Langmuir, esta hipótesis indica que las moléculas que tienen probabilidad de adsorberse son las que golpean la superficie y de la misma forma las ya adsorbidas. Por lo tanto, la probabilidad de ser adsorbidos se relaciona directamente con las fuerzas de interacción del analito y la superficie del adsorbente.

Según el estudio de espuma de carbono decorada con ZrO_2 ⁶ para la adsorción de As^{+5} se describe que el mejor ajuste en los datos de equilibrio fue para la isoterma de Langmuir basado en el resultado del coeficiente de correlación $R^2 = 0,98$ y $q_m = 43.9\mu g \cdot g^{-1}$. Esto se debe a que la adsorción sucedió en una superficie homogénea y en la monocapa. Se cree que la razón primordial por la que la capacidad de adsorción fue efectiva se debió a la formación de ligando bidentado, atracción electrostática y, reacción de ácido duro y base dura (HSAB). Además, si bien es conocido los materiales carbonosos tienen estructura porosa meso y micro que ayudan a incrementar la interacción entre el adsorbente y el analito.

Por lo tanto, el comportamiento de los datos experimentales del presente trabajo se modela a la isoterma de Langmuir esto se debe a la adsorción en la monocapa y a la superficie homogénea. Además, se supone que la buena capacidad de adsorción que se logró con las espumas de taninos es por la naturaleza anfifílica de los taninos condensados y también porque los materiales carbonosos como ECT cuentan con estructura porosa la cual contribuyen a una mejor captación de adsorbato.

3.5. Cinética de adsorción.

En la cinética PPO y PSO de q_e y q_t representarán las cantidades adsorbidas de iones metálicos en mg.g^{-1} con respecto al tiempo t , las constantes de velocidad son k_1 y k_2 ⁷⁹. Con referencia a la cinética de adsorción, esta investigación se centra en la relación que tiene adsorbente con el adsorbato, en otras palabras, la cantidad de adsorbato que se aglutinará en la superficie de los materiales adsorbente (GTC y ECT). Existen dos modelos que sobresalen para la distinción del modelamiento más idóneo, estos son los modelos PPO y PSO. La conducta de la capacidad de adsorción de Y^{+3} con relación al tiempo se verá representado en las curvas de color azul (----) para los dos modelos cinético. Los datos de los resultados experimentales se muestran con el símbolo (●), por lo que representará la conducta que toma la capacidad de adsorción de Y^{+3} con relación al tiempo.

A continuación, en la tabla 8 se muestran los resultados de los modelos cinéticos para ambos materiales adsorbentes en lapso de tiempo de 3,5 horas debido a que tuvo un comportamiento constante.

Tabla 8. Resultados de los modelos cinéticos PPO y PSO para los materiales adsorbentes.

| Modelo matemático | Parámetros | Valores de cada material | | Unidades |
|------------------------------|------------|--------------------------|--------|--------------------|
| | | GTC | ECT | |
| Pseudo primer orden. | q_e | 28,96 | 35,619 | mg.g^{-1} |
| | k_1 | 0,644 | 0,482 | ---- |
| | R^2 | 0,94 | 0,976 | |
| Pseudo segundo orden. | q_e | 29,218 | 35,647 | mg.g^{-1} |
| | k_2 | 0,108 | 0,148 | ---- |
| | R^2 | 0,943 | 0,968 | |

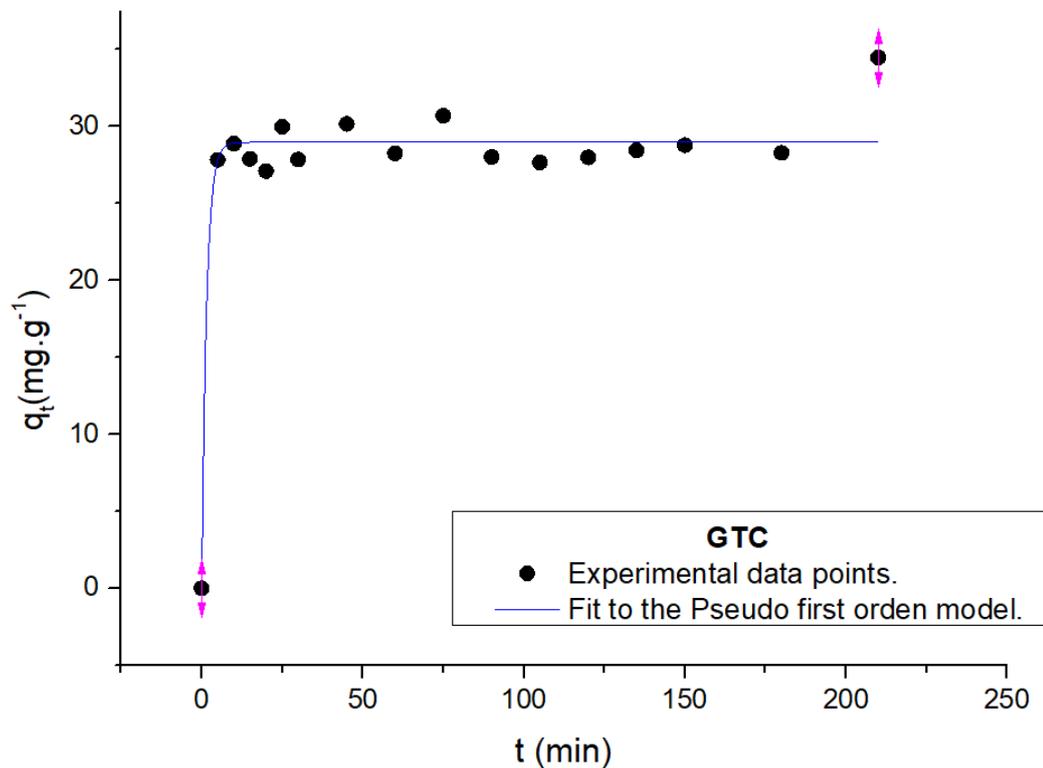
Fuente: Elaboración propia.

3.5.1. Pseudo primer orden.

La fisorción es un proceso en el cual el adsorbato se enlaza a la superficie del material adsorbente a través de adsorción física, en el que se ajusta al modelo matemático de PPO. Además, en la fisorción la interacción entre el adsorbente y el adsorbato va a existir una perturbación mínima es decir la fuerza de interacción será débil⁸⁰. El modelo PPO se suele

utilizar con frecuencia para la descripción de los mecanismos de extracción sólido-líquido que se dan en el proceso⁸¹. En el gráfico 18 se observa la curva del modelo no lineal Pseudo primer orden (PPO) para la adsorción de itrio, con el material bioadsorbente GTC. En la tabla 8 se visualiza un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,940$ y $q_e = 28,96$ mg de $Y^{+3} \cdot g^{-1}$ para el material adsorbente anteriormente mencionado.

Figura 18. Modelo cinético Pseudo primer orden del material GTC

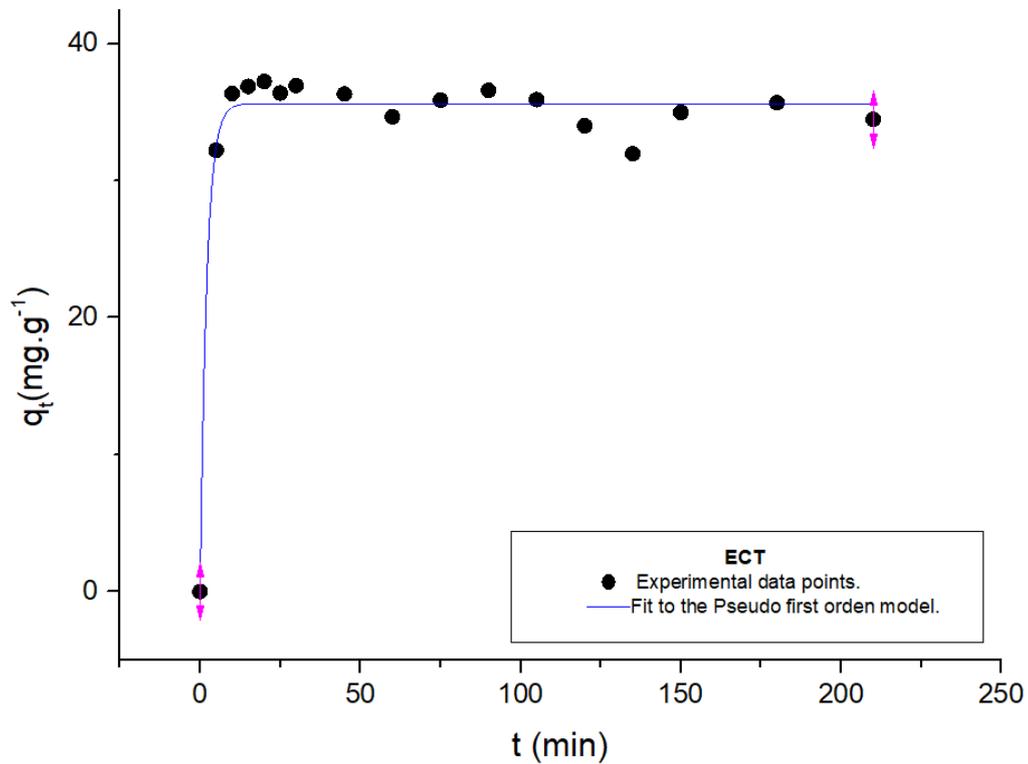


Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: C_0 50 mg. L⁻¹; temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 5; agitación 90 rpm; tiempo 3,5h.

Siguiendo con el gráfico 19 se observa la curva del modelo no lineal Pseudo primer orden (PPO) para la adsorción de itrio con el material bioadsorbente ECT. En la tabla 8 se observa que tiene un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,976$ y un $q_e = 35,619$ mg de $Y^{+3} \cdot g^{-1}$ de material bioadsorbente.

Figura 19. Modelo cinético Pseudo primer orden del material ECT



Fuente: Elaboración propia.

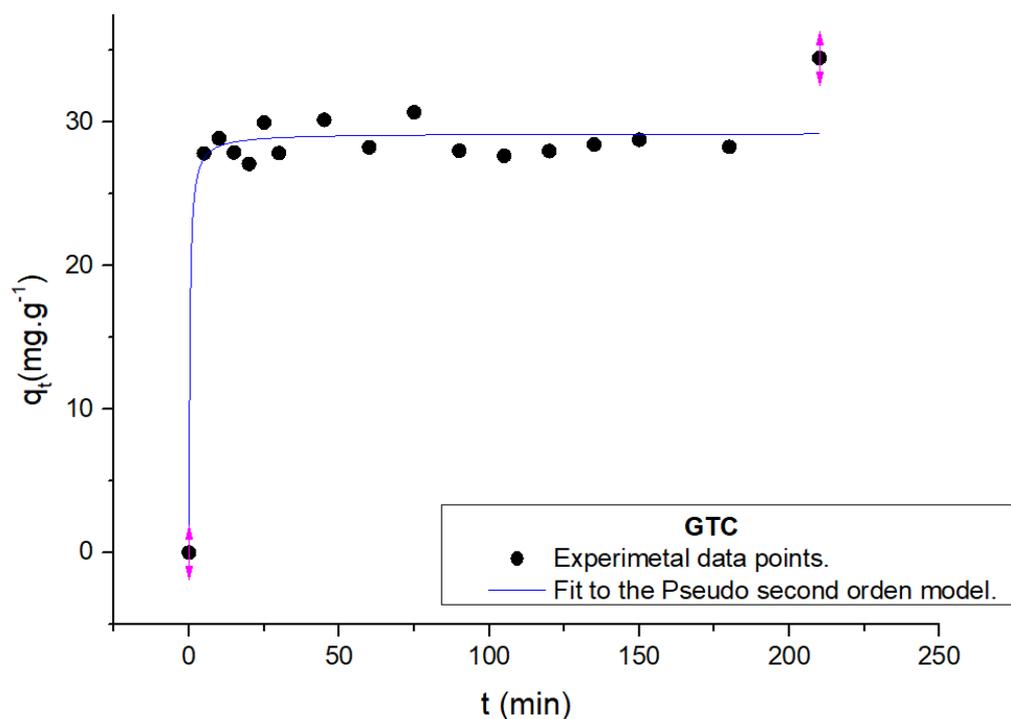
Condiciones: C_0 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura ambiente (25°C); dosis 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 3; agitación 90 rpm; tiempo 3,5h.

3.5.2. Pseudo segundo orden.

La quimisorción se asocia con el modelo PSO en el cual implica que entre el adsorbato y la superficie va a existir reacción química. Al igual que en el modelo PPO la ecuación de la velocidad va a tener las mismas constantes y variables para el modelo de segundo orden. Por lo tanto, acorde a este modelo la tasa de adsorción va a depender del número de sitios activos que se encuentren en la superficie del soluto⁸⁰.

En el gráfico 20 se visualizan los resultados obtenidos de la modelación cinética PSO para el GTC, en donde guiándonos de la tabla 8 se obtuvo un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,943$ y $q_e = 29,218 \text{ mg de } Y^{+3}\cdot\text{g}^{-1}$.

Figura 20. Modelo cinético Pseudo segundo orden del material GTC

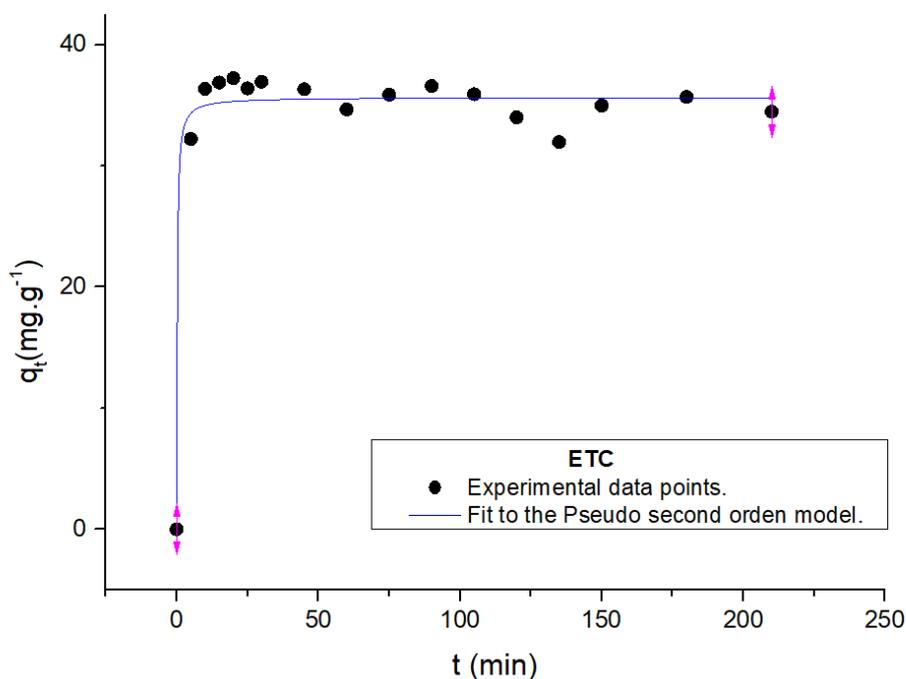


Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: C_0 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, temperatura ambiente (25°C); dosis 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 5; agitación 90 rpm; tiempo 3,5h.

A continuación, en el gráfico 21 se visualiza la curva del modelo no lineal (PSO) para la adsorción de itrio, con el material bioadsorbente ECT. Guiándonos de la tabla 8 se observa que tiene un $R^2 = 0,968$ y un $C_e = 35,647$ mg de $\text{Y}^{+3}\cdot\text{g}^{-1}$ de material bioadsorbente.

Figura 21. Modelo cinético Pseudo segundo orden del material ECT.



Fuente: Elaboración propia.

Condiciones: C_0 50 mg.L⁻¹; temperatura ambiente (25°C); dosis 1 g.L⁻¹; pH 3; agitación 90 rpm; tiempo 3,5h.

En resumen, según la tabla 8 se obtuvo un ajuste excelente para el modelo matemático de PPO; obteniendo un $R^2 = 0,976$ y una $q_e = 35,619$ mg.g⁻¹.

Al analizarlo con un estudio de biocarbon de bagazo de caña de azúcar⁸² para la adsorción de sulfametoxazol; se ajustó perfectamente al modelo cinético PPO obteniendo un $R^2 = 1$ y una $q_e = 0,23$ mg.g⁻¹.

Según el estudio de espuma de espirulina quitosano para adsorber fenol⁸³ se trabajó con diferentes tasas de agitación (50, 100 y 150 rpm) y se ajustó a los dos modelos cinéticos PPO y PSO, obteniendo coeficientes de correlación cercanos a 1. Sin embargo, la capacidad de adsorción fue mejor para el modelo PSO con una velocidad de agitación de 150 rpm dando como resultado una $q_e = 381,7$ mg.g⁻¹.

El modelo matemático de PPO fue el que tuvo un mejor ajuste en la cinética de adsorción, esto se debe a que tanto el adsorbato y el adsorbente estarán dados por enlaces físicos, donde las fuerzas que interactúan serán tenues en medios sólido-líquido.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES.

- Se logró sintetizar químicamente el material GTC, el mismo que presento un color solido marrón y un peso de 5.31g; de carácter insoluble por el agente reticulante (formaldehido). Luego mediante un tratamiento térmico denominado pirólisis a una temperatura de 800 °C y una rampa de ventilación de 65 mL.min⁻¹ de gas de N₂; se logró obtener material ECT, el mismo que se redujo a un peso de 2,28g; presentando una apariencia sólida negra.
- Acorde a los resultados del estudio de pH, para la recuperación de itrio se demostró una mayor capacidad de adsorción para los GTC con un pH de 5 y para las ECT con un pH de 3. Por otro lado, se analizó que el mejor ajuste para ambos materiales fue con la isoterma de Langmuir, sin embargo, con el material ECT se obtuvo un mejor coeficiente de correlación $R^2 = 0,95306$ y un $(q_m) = 53,16104$ mg de $Y^{+3}.g^{-1}$ de material bioadsorbente. De la misma manera, se analizó que en la cinética el mejor ajuste fue para el material ECT dando como resultado para modelo PPO un $R^2 = 0,976$ y un $q_e = 35,6$ mg de $Y^{+3}.g^{-1}$, en un tiempo muy corto de 5min.
- Por lo tanto, se concluye que entre los dos bioadsorbentes usados en el presente estudio, el material que mejor se ajustó a los modelos matemáticos fue la espuma de carbón de taninos (ECT). Según la literatura analizada se asume que, si obtuvo un buen ajuste a la isoterma de Langmuir, este comportamiento se debe a la adsorción en la monocapa y a la superficie homogénea. Por otra parte, en la cinética de adsorción se ajustó al modelo matemático pseudo primer orden, por lo cual se deduce que el enlace entre el material adsorbente y el adsorbato se da por enlaces físicos en el que las fuerzas con las que interactúan no van a ser fuertes; este fenómeno ocurre en un medio sólido-líquido.

CAPÍTULO V

5. RECOMENDACIONES

- En vista a la limitación de análisis instrumental a los materiales adsorbente, se recomienda realizar análisis que permitan estudiar la morfología de los materiales, por ejemplo: microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo de Fourier, entre otros.
- De acuerdo a los resultados obtenidos, los estudios de cinética demostraron una rápida adsorción para ambos materiales adsorbentes, por lo que se recomienda efectuar estudios intervalos de tiempo más cortos.
- Para próximos estudios de adsorción se recomienda modificar parámetros del proceso de pirólisis como: tiempo, temperatura, rampas de velocidad; para comparar sus características y eficiencia en la remoción de REE y metales pesados.
- Finalmente, realizar estudios de desorción para conocer la regeneración y el tiempo de vida útil de los GTC y ECT.

REFERENCIAS

- (1) Wang, X. N.; Gu, Y. G.; Wang, Z. H. Rare Earth Elements in Different Trophic Level Marine Wild Fish Species. *Environ. Pollut.* **2022**, *292*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118346>.
- (2) Zhao, Z.; Qiu, Z.; Yang, J.; Lu, S.; Cao, L.; Zhang, W.; Xu, Y. Recovery of Rare Earth Elements from Spent Fluid Catalytic Cracking Catalysts Using Leaching and Solvent Extraction Techniques. *Hydrometallurgy* **2017**, *167*, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.013>.
- (3) Bouchmila, I.; Bejaoui Kefi, B.; Souissi, R.; Abdellaoui, M. Purification, Characterization and Application of Cherty Rocks as Sorbent for Separation and Preconcentration of Rare Earths. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8* (3), 2910–2923. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.018>.
- (4) Garcia Rojas, Norma. Villanueva Diaz, Paola. Campos Medina, E. V. R. A. Análisis de La Adsorción Como Método de Pulimiento En El Tratamiento de Aguas Residuales. *Quivera* **2012**, *14*, 1129–1129. https://doi.org/10.1007/978-3-030-58292-0_170072.
- (5) Chen, B.; Li, Y.; Du, Q.; Pi, X.; Wang, Y.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Chen, K.; Wang, M. Synthesis , Characterization , Adsorption Properties and Mechanism of Gravity-Assisted Zirconium Alginate Hydrogel Fiber for Removal of Methylene Blue from Water. *Mater. Today Commun.* **2022**, *32* (April), 104004. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104004>.
- (6) Agrawal, P. R.; Singh, N.; Kumar, R.; Yadav, K.; Kumari, S.; Dhakate, S. R. Rapid Adsorption of Arsenate from Water on a Novel Hybrid of Zirconia Oxide Anchored RGO Functionalised Carbon Foam. *Colloids Interface Sci. Commun.* **2021**, *40* (December 2020), 100350. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100350>.
- (7) Juraj, S. Functional Foams with Density Gradient Master's, BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2019.
- (8) Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (2–3), 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- (9) Zimmermann, M. V. G.; Perondi, D.; Lazzari, L. K.; Godinho, M.; Zattera, A. J. Carbon Foam Production by Biomass Pyrolysis. *J. Porous Mater.* **2020**, *27* (4),

- 1119–1125. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00888-y>.
- (10) Wu, X.; Yan, W.; Zhou, Y.; Luo, L.; Yu, X.; Luo, L.; Fan, M.; Du, G.; Zhao, W. Thermal, Morphological, and Mechanical Characteristics of Sustainable Tannin Bio-Based Foams Reinforced with Wood Cellulosic Fibers. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *158* (October). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113029>.
 - (11) Chen, X.; Li, J.; Xi, X.; Pizzi, A.; Zhou, X.; Fredon, E.; Du, G.; Gerardin, C. Condensed Tannin-Glucose-Based NIPU Bio-Foams of Improved Fire Retardancy. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *175*. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109121>.
 - (12) Cirelli, A. F. El Agua: Un Recurso Esencial. *Rev. Química Viva* **2012**, No. 81, 25. <https://doi.org/10.48213/travessia.vi81.866>.
 - (13) Fuentes, A. M.; Amábile-Cuevas, C. F. El Agua En Bioquímica y Fisiología. *Acta Pediatr. Mex.* **2013**, *34*, 86–95.
 - (14) Mian, H. R.; Hu, G.; Hewage, K.; Rodriguez, M. J.; Sadiq, R. Drinking Water Quality Assessment in Distribution Networks: A Water Footprint Approach. *Sci. Total Environ.* **2021**, *775*, 145844. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145844>.
 - (15) Ramirez, V. Contaminación Del Agua. *Ingenius* **2007**, 1–20.
 - (16) Tang, M.; Xu, W.; Zhang, C.; Shao, D.; Zhou, H.; Li, Y. Risk Assessment of Sectional Water Quality Based on Deterioration Rate of Water Quality Indicators: A Case Study of the Main Canal of the Middle Route of South-to-North Water Diversion Project. *Ecol. Indic.* **2022**, *135*, 108592. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108592>.
 - (17) Talan, D.; Huang, Q. A Review of Environmental Aspect of Rare Earth Element Extraction Processes and Solution Purification Techniques. *Miner. Eng.* **2022**, *179*, 107430.
 - (18) Calderón, C. E. Á.; Palacio, J. H. T. Geopolitics of Rare Earths: A Strategic Natural Resource for the Multidimensional Security of the State. *Rev. Cient. Gen. Jose Maria Cordova* **2020**, *18* (30), 335–355. <https://doi.org/10.21830/19006586.587>.
 - (19) Klinger, J. M. A Historical Geography of Rare Earth Elements: From Discovery to the Atomic Age. *Extr. Ind. Soc.* **2015**, *2* (3), 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>.
 - (20) Binnemans, K.; Jones, P. T.; Müller, T.; Yurramendi, L. Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? *J. Sustain. Metall.* **2018**,

- 4 (1), 126–146. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0162-8>.
- (21) Balachandran, G. *Extraction of Rare Earths for Advanced Applications*; Elsevier Ltd., 2014; Vol. 3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.09983-1>.
- (22) Marmolejo-Rodríguez, AJ; Caetano, M; Pablo, H de; Vale, C; Prego, R.; Baja, B.; Sur, C. Yttrium in the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula): Sources, Distribution, and Background Levels. *Ciencias Mar.* **2008**, *34* (1A), 399–406.
- (23) Wu, G.; Zhang, Z.; Li, Y.; Liao, W. Extraction and Separation of Yttrium from Other Rare Earths in Chloride Medium by Phosphorylcarboxylic Acids. *J. Rare Earths* **2022**, *40* (6), 958–964. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.06.003>.
- (24) SAM Sputter Targets. *Who Discovered Yttrium? | Metal History*. Stanford Advanced Materials.
- (25) AZONANO. *Yttrium Oxide (Y₂O₃) Nanoparticles – Properties, Applications*. EDITORIAL FEATURE.
- (26) Gwenzi, W.; Mangori, L.; Danha, C.; Chaukura, N.; Dunjana, N.; Sanganyado, E. Sources, Behaviour, and Environmental and Human Health Risks of High-Technology Rare Earth Elements as Emerging Contaminants. *Sci. Total Environ.* **2018**, *636*, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>.
- (27) Mahmoud, M. E.; Mohamed, A. K. Removal of Yttrium (III) from Aqueous Solution Using Surface Metal Sequestration Methodology by 3-azo-phenolate Salicylic Acid. *J. Mol. Liq.* **2019**, *274* (Iii), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.065>.
- (28) 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* (December), 899–915. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.127>.
- (29) Das, A. K.; Islam, M. N.; Faruk, M. O.; Ashaduzzaman, M.; Dungani, R. Review on Tannins: Extraction Processes, Applications and Possibilities. *South African J. Bot.* **2020**, *135*, 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008>.
- (30) de Hoyos-Martínez, P. L.; Merle, J.; Labidi, J.; Charrier – El Bouhtoury, F. Tannins Extraction: A Key Point for Their Valorization and Cleaner Production. *J. Clean. Prod.* **2019**, *206*, 1138–1155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>.
- (31) Faye, A.; Leung, A. C. W.; Guyot-Reeb, S.; Ton-That, M. T.; Chimeni-Yomeni, D.; Li, H.; Stoeffler, K.; Maillard, D.; Benali, M. Extraction of Tannins from Yellow Birch: Enhanced Process for Water Conservation and Energy Savings. *J.*

- Clean. Prod.* **2021**, 299. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126807>.
- (32) Guo, L.; Qiang, T.; Ma, Y.; Wang, K.; Du, K. Optimisation of Tannin Extraction from *Coriaria Nepalensis* Bark as a Renewable Resource for Use in Tanning. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *149* (January), 112360. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112360>.
- (33) Amaral-Labat, G.; Szczurek, A.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Systematic Studies of Tannin-Formaldehyde Aerogels: Preparation and Properties. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, *14* (1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/015001>.
- (34) Sun, X.; Zhang, J.; You, Y. Enhancement of Cu(II) Removal by Carbon Disulfide Modified Black Wattle Tannin Gel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *608* (July 2020), 125594. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125594>.
- (35) Freire, M.; Cofrades, S.; Pérez-Jiménez, J.; Gómez-Estaca, J.; Jiménez-Colmenero, F.; Bou, R. Emulsion Gels Containing N-3 Fatty Acids and Condensed Tannins Designed as Functional Fat Replacers. *Food Res. Int.* **2018**, *113* (February), 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.07.041>.
- (36) Al-Rumaihi, A.; Shahbaz, M.; McKay, G.; Mackey, H.; Al-Ansari, T. A Review of Pyrolysis Technologies and Feedstock: A Blending Approach for Plastic and Biomass towards Optimum Biochar Yield. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *167* (March), 112715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112715>.
- (37) Uddin, M. N.; Techato, K.; Taweekun, J.; Rahman, M. M.; Rasul, M. G.; Mahlia, T. M. I.; Ashrafur, S. M. An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies. *Energies* **2018**, *11* (11). <https://doi.org/10.3390/en11113115>.
- (38) Hasan, M. M.; Rasul, M. G.; Khan, M. M. K.; Ashwath, N.; Jahirul, M. I. Energy Recovery from Municipal Solid Waste Using Pyrolysis Technology: A Review on Current Status and Developments. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *145* (March), 111073. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111073>.
- (39) Amenaghawon, A. N.; Anyalewechi, C. L.; Okieimen, C. O.; Kusuma, H. S. *Biomass Pyrolysis Technologies for Value-Added Products: A State-of-the-Art Review*; Springer Netherlands, 2021; Vol. 23. <https://doi.org/10.1007/s10668-021-01276-5>.
- (40) Qin, Z.; Chang, P.; Ma, L.; Bu, L.; Song, Z. Preparation and Modulation of a Novel Thin-Walled Carbon Foam. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2019**, *29* (2), 281–287.

<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.01.005>.

- (41) Tondi, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Tannin-Based Carbon Foams. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (6), 1480–1492. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.041>.
- (42) Wu, X.; Yan, W.; Zhou, Y.; Luo, L.; Yu, X.; Luo, L.; Fan, M.; Du, G.; Zhao, W. Thermal, Morphological, and Mechanical Characteristics of Sustainable Tannin Bio-Based Foams Reinforced with Wood Cellulosic Fibers. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *158*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113029>.
- (43) Stojanovska, E.; Calisir, M. D.; Ozturk, N. D.; Kilic, A. *Carbon-Based Foams: Preparation and Applications*; Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102509-3.00003-1>.
- (44) Huang, J.; Li, P.; Chen, S. Potential of Zero Charge and Surface Charging Relation of Metal-Solution Interphases from a Constant-Potential Jellium-Poisson-Boltzmann Model. *Phys. Rev. B* **2020**, *101* (12), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.125422>.
- (45) Amaringo Villa, F. 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. <https://doi.org/10.22490/21456453.982>.
- (46) Appel, C.; Ma, L. Q.; Rhue, R. D.; Kennelley, E. Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility. *Geoderma* **2003**, *113* (1–2), 77–93. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6).
- (47) Ghaedi, M. *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*; Academic Press, 2021.
- (48) Tursi, A.; Gallizzi, V.; Olivito, F.; Algieri, V.; De Nino, A.; Maiuolo, L.; Beneduci, A. Selective and Efficient Mercury(II) Removal from Water by Adsorption with a Cellulose Citrate Biopolymer. *J. Hazard. Mater. Lett.* **2022**, *3* (May), 100060. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100060>.
- (49) Pashmforoush, F.; Ajori, S. The Adsorption Characteristics and Thermo-Mechanical Properties of BxCyNz Heteronanotubes under Physical Adsorption of Ni(II)-Tetramethyldibenzotetraaza[14]Annulene (NiTMTAA): Insight from Molecular Dynamics Approach. *Comput. Mater. Sci.* **2020**, *176* (November 2019), 109554. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109554>.
- (50) Rozanov, L. N. Kinetic Equations of Non-Localized Physical Adsorption in

- Vacuum for Freundlich Adsorption Isotherm. *Vacuum* **2021**, *189* (January), 110267. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110267>.
- (51) Esterhuizen, J. A.; Goldsmith, B. R.; Linic, S. Theory-Guided Machine Learning Finds Geometric Structure-Property Relationships for Chemisorption on Subsurface Alloys. *Chem* **2020**, *6* (11), 3100–3117. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.001>.
- (52) Webb, P. a. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and Their Applications to Catalysis. *MIC Tech. Publ.* **2003**, *13* (January), 1–4.
- (53) Das, N.; Das, D. Recovery of Rare Earth Metals through Biosorption: An Overview. *J. Rare Earths* **2013**, *31* (10), 933–943. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(13\)60009-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60009-5).
- (54) Elgarahy, A. M.; Elwakeel, K. Z.; Mohammad, S. H.; Elshoubaky, G. A. A Critical Review of Biosorption of Dyes, Heavy Metals and Metalloids from Wastewater as an Efficient and Green Process. *Clean. Eng. Technol.* **2021**, *4* (November 2020), 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>.
- (55) Laufenberg, G. *Bioadsorbents from Fruit and Vegetable Processing Residues for Wastewater Treatment*; Woodhead Publishing Limited, 2009; Vol. 2. <https://doi.org/10.1533/9781845697051.4.537>.
- (56) R, Lakshmana; Rupas Kumar, M; Bala Narsaiah, T. Removal of Heavy Metals (Cu & Ni) from Wastewater Using Rice Husk and Orange Peel as Adsorbents. *Mater. Proc.* **2022**.
- (57) Zejuan Wang, Xianwei Xu, Shenghua Ma, Hui Wang, Hang Zhao, Yi Wang, Shanshan Tong, Zhe Su, Wentao Wang, J. B. The Superior Adsorption Capacity of Boron-Nitrogen Co-Doping Walnut Shell Biochar Powder for Au(III), Pt(IV), and Pd(II). *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (6).
- (58) Misran, E.; Bani, O.; Situmeang, E. M.; Purba, A. S. Banana Stem Based Activated Carbon as a Low-Cost Adsorbent for Methylene Blue Removal: Isotherm, Kinetics, and Reusability. *Alexandria Eng. J.* **2022**, *61* (3), 1946–1955. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.07.022>.
- (59) Al-Yousef, H. A.; Alotaibi, B. M.; Aouaini, F.; Sellaoui, L.; Bonilla-Petriciolet, A. Adsorption of Ibuprofen on Cocoa Shell Biomass-Based Adsorbents: Interpretation of the Adsorption Equilibrium via Statistical Physics Theory. *J. Mol. Liq.* **2021**, *331*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115697>.
- (60) Fouda-Mbanga, B. G.; Prabakaran, E.; Pillay, K. Carbohydrate Biopolymers,

- Lignin Based Adsorbents for Removal of Heavy Metals (Cd²⁻, Pb²⁺, Zn²⁺) from Wastewater, Regeneration and Reuse for Spent Adsorbents Including Latent Fingerprint Detection: A Review. *Biotechnol. Reports* **2021**, *30*, e00609. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2021.e00609>.
- (61) Wang, Z.; Xu, J.; Yellezuome, D.; Liu, R. Effects of Cotton Straw-Derived Biochar under Different Pyrolysis Conditions on Pb (II) Adsorption Properties in Aqueous Solutions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2021**, *157* (December 2020), 105214. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105214>.
- (62) El Boundati, Y.; Ziat, K.; Naji, A.; Saidi, M. Generalized Fractal-like Adsorption Kinetic Models: Application to Adsorption of Copper on Argan Nut Shell. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.121>.
- (63) Lingyu Cao, Xueyang Zhang, Yue Xu, Wei Xiang, Rui Wang, Fangjun Ding, Pizheng Hong, B. G. Straw and Wood Based Biochar for CO₂ Capture: Adsorption Performance and Governing Mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *287*.
- (64) El-Sayed, H. E. M.; El-Sayed, M. M. H. Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review. *Biomed Res. Int.* **2014**, *2014*. <https://doi.org/10.1155/2014/146769>.
- (65) 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>.
- (66) Al-Ghouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393* (November 2019), 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- (67) Saravanan, A.; Sundararaman, T. R.; Jeevanantham, S.; Karishma, S.; Kumar, P. S.; Yaashikaa, P. R. Effective Adsorption of Cu(II) Ions on Sustainable Adsorbent Derived from Mixed Biomass (*Aspergillus Campestris* and Agro Waste): Optimization, Isotherm and Kinetics Study. *Groundw. Sustain. Dev.* **2020**, *11* (April), 100460. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100460>.
- (68) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- (69) Muslim, A.; Abubakar; Nurul Alam, P.; Usman, H.; Randa, G.; Haris Widayat, A.; Yahya Al Hakim, A.; Hadibarata, T. Silicified Coal Adsorbents for Adsorption of Cu(II) from the Aqueous Solution: Non-Linear Kinetic and Isotherm Studies.

- Mater. Today Proc.* **2022**, *63*, S400–S405.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.556>.
- (70) Obradovic, B. Guidelines for General Adsorption Kinetics Modeling. *Hem. Ind.* **2020**, *74* (1), 65–70. <https://doi.org/10.2298/HEMIND200201006O>.
- (71) Bujdák, J. Adsorption Kinetics Models in Clay Systems. The Critical Analysis of Pseudo-Second Order Mechanism. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *191* (February), 105630. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105630>.
- (72) Guo, X.; Wang, J. A General Kinetic Model for Adsorption: Theoretical Analysis and Modeling. *J. Mol. Liq.* **2019**, *288*, 111100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>.
- (73) Moussout, H.; Ahlafi, H.; Aazza, M.; Maghat, H. Critical of Linear and Nonlinear Equations of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Kinetic Models. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* **2018**, *4* (2), 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.
- (74) McCafferty, E. Relationship between the Isoelectric Point (PHpzc) and the Potential of Zero Charge (Epzc) for Passive Metals. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (5), 1630–1637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.040>.
- (75) Yan, B.; Liang, T.; Yang, X.; Gadgil, A. J. Superior Removal of As(III) and As(V) from Water with Mn-Doped β -FeOOH Nanospindles on Carbon Foam. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *418* (May), 126347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126347>.
- (76) Luo, H.; Liu, Y.; Lu, H.; Fang, Q.; Rong, H. Efficient Adsorption of Tetracycline from Aqueous Solutions by Modified Alginate Beads after the Removal of Cu(II) Ions. *ACS Omega* **2021**, *6* (9), 6240–6251. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05807>.
- (77) Hao, B.; Wang, F.; Huang, H.; Wu, Y.; Jia, S.; Liao, Y.; Mao, H. Tannin Foam Immobilized with Ferric Ions for Efficient Removal of Ciprofloxacin at Low Concentrations. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *414* (March), 125567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125567>.
- (78) Sánchez-Martín, J.; Beltrán-Heredia, J.; Delgado-Regaña, A.; Rodríguez-González, M. A.; Rubio-Alonso, F. Adsorbent Tannin Foams: New and Complementary Applications in Wastewater Treatment. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 575–582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.009>.
- (79) Shams Jalbani, N.; Solangi, A. R.; Memon, S.; Junejo, R.; Ali Bhatti, A.; Lütffi Yola, M.; Tawalbeh, M.; Karimi-Maleh, H. Synthesis of New Functionalized

- Calix[4]Arene Modified Silica Resin for the Adsorption of Metal Ions: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Modeling Studies. *J. Mol. Liq.* **2021**, 339, 116741. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116741>.
- (80) 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. y Tecnol.* **2021**, No. 36.
- (81) Guzmán Grijalva, H. M.; Alvarado Ibarra, J.; Zamarrón Pulé, M. F.; Esquer Peralta, J. Removal of Eriochrome Black T from Water Using a Chitosan/Zeolite Composite: A Kinetic Study. *Biotecnia* **2021**, 23 (3), 158–166. <https://doi.org/10.18633/biotecnia.v23i3.1479>.
- (82) Alvares Rodrigues, L.; Koibuchi Sakane, K.; Alves Nunes Simonetti, E.; Patrocínio Thim, G. Cr Total Removal in Aqueous Solution by PHENOTAN AP Based Tannin Gel (TFC). *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3 (2), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.006>.
- (83) Alves, D. C. S.; Coseglio, B. B.; Pinto, L. A. A.; Cadaval, T. R. S. Development of Spirulina/Chitosan Foam Adsorbent for Phenol Adsorption. *J. Mol. Liq.* **2020**, 309, 113256. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113256>.

ANEXOS



Anexo 1. Tanicol Vintage (Tanino comercial de semillas de uvas)



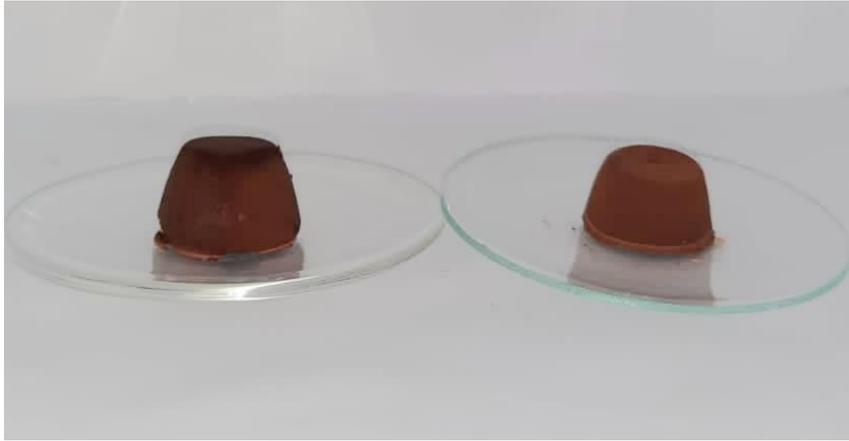
Anexo 2. Pesado del tanino semillas de uvas (*Vitis vinifera*) y preparación de las soluciones de metanol y formaldehído.



Anexo 3. Elaboración de muestras de taninos condensados para su posterior gelificación.



Anexo 4. Gelificación de geles de taninos a través del ingreso de la estufa a una temperatura de 85°C y 100% de ventilación.



Anexo 5. Geles de taninos condensados de semillas de uvas (*Vitis vinifera*).



Anexo 6. Gel de taninos condensados tamizados.



Anexo 7. Proceso de pirólisis de los geles de taninos condensados empleando la mufla.



Anexo 8. Espumas de carbón a partir de geles de taninos condensados de semillas de uvas (*Vitis vinifera*).



Anexo 9. Muestras de GTC y ECT con solución de óxido de itrio en agitación.



Anexo 10. Muestras filtradas para las mediciones en el ICP