



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

Cáscara de cacao modificado químicamente para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

**SALAZAR IMAICELA JOHANNA ELIZABETH
INGENIERA QUIMICA**

**PINZA ANDRADE MONICA LOURDES
INGENIERA QUIMICA**

**MACHALA
2023**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

Cáscara de cacao modificado químicamente para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

**SALAZAR IMAICELA JOHANNA ELIZABETH
INGENIERA QUIMICA**

**PINZA ANDRADE MONICA LOURDES
INGENIERA QUIMICA**

**MACHALA
2023**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

TRABAJOS EXPERIMENTALES

Cáscara de cacao modificado químicamente para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

**SALAZAR IMAICELA JOHANNA ELIZABETH
INGENIERA QUIMICA**

**PINZA ANDRADE MONICA LOURDES
INGENIERA QUIMICA**

LAPO CALDERON BYRON GONZALO

**MACHALA
2023**

Cáscara de cacao modificado químicamente para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas

por Mónica Lourdes Pinza Andrade

Fecha de entrega: 13-mar-2024 09:43a.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2319450060

Nombre del archivo: Pinza_Salazar.docx (1.35M)

Total de palabras: 11909

Total de caracteres: 63979

Cáscara de cacao modificado químicamente para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas

INFORME DE ORIGINALIDAD

10%

INDICE DE SIMILITUD

9%

FUENTES DE INTERNET

3%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	hdl.handle.net Fuente de Internet	1%
2	revistas.uni.edu.ni Fuente de Internet	<1%
3	tip.zaragoza.unam.mx Fuente de Internet	<1%
4	dspace.ucuenca.edu.ec Fuente de Internet	<1%
5	bibliotecadigital.exactas.uba.ar Fuente de Internet	<1%
6	repository.ut.edu.co Fuente de Internet	<1%
7	Submitted to Universidad Catolica De Cuenca Trabajo del estudiante	<1%
8	www.cepal.org Fuente de Internet	<1%
9	www.dspace.uce.edu.ec Fuente de Internet	<1%

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

Las que suscriben, SALAZAR IMAICELA JOHANNA ELIZABETH y PINZA ANDRADE MONICA LOURDES, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado Cáscara de cacao modificado químicamente para la recuperación selectiva de cadmio 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.

Las autoras 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.

Las autoras 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.



SALAZAR IMAICELA JOHANNA ELIZABETH

0705874667



PINZA ANDRADE MONICA LOURDES

0750553497

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a la memoria imborrable de mi querida abuelita, María Cornelia Pinza Ortiz, cuyo amor incondicional y sabias enseñanzas han sido la luz que guió mi camino académico. Su dedicación a la familia y su valentía inquebrantable siempre serán mi inspiración. Aunque ya no esté físicamente con nosotros, su legado perdura en cada página de esta tesis, recordándome la importancia de la perseverancia, la pasión y el amor en la búsqueda del conocimiento. Gracias, abuelita, por ser mi eterna fuente de inspiración y guía.

-Mónica Lourdes Pinza Andrade-

Dedico este trabajo de titulación primeramente a Dios por ser mi fuerza y guía inquebrantable, a mis padres por brindarme sus consejos y apoyo incondicional, a mi hermano, tíos que han sido mi soporte en momentos difíciles, como también a mis ángeles que partieron al cielo a los cuales extraño mucho y viven presentes en mi corazón.

-Johanna Elizabeth Salazar Imaicela-

AGRADECIMIENTO

Agradezco primeramente a Dios, fuente de toda sabiduría y guía, por permitirme alcanzar este logro académico. A mis padres por el apoyo y sacrificios que han hecho en formación, mis hermanos, por su constante aliento y comprensión.

Expreso mi profundo agradecimiento a los señores Miguel Meneses y Cristian Jumbo por sus prestaciones en las instalaciones de la Universidad Particular de Loja UTPL en el área de laboratorio, cuyos recursos y ambiente propicio han enriquecido mi experiencia de aprendizaje y desarrollo académico.

A mis mejores amigas, Damaris, Erika, Irene, Carolina y María José, les agradezco por ser mi red de apoyo incondicional. Sus palabras de aliento, comprensión y risas han iluminado los días de arduo trabajo. También quiero agradecer a mi tutor Ing. Quim Byron Lapo y cotutora Ing. Quim. Tanya Carchi por su aportes académicos y recomendaciones en la redacción de mi tesis

Finalmente, a mis queridos amigos Julio y Jonas Ortiz su presencia constante y apoyo moral han sido un bálsamo en los momentos desafiantes. Juntos hemos compartido risas, lágrimas y éxitos, y estoy agradecida por tenerlos en mi vida.

- Mónica Lourdes Pinza Andrade -

Agradezco a Dios por brindarme lo más maravilloso que es la vida y ser mi protector en el diario vivir a mi familia por su inquebrantable respaldo en todo momento, a mis amigos que me han aportado con un granito de aliento a mi vida en especial a mi amiga Diana Josefina por su amistad y comprensión, gracias a los docentes de la facultad de ciencias químicas y de la salud por impartir sus conocimientos y sabios consejos.

Muy agradecida con mi tutor de tesis Ing. Byron Lapo y Cotutora Ing. Tanya Carchi por ser una luz y guía en el trayecto del trabajo de titulación, como también infinitas gracias a la UTPL por permitir realizar los análisis en su distinguida institución.

-Johanna Elizabeth Salazar Imaicela-

RESUMEN

En la actualidad uno de los mayores problemas a nivel mundial es la contaminación de los recursos hídricos por la presencia de metales pesados generadas por actividades industriales que ocasionan problemas de salud a los que se abastecen de este recurso. Es así que actualmente se ha incrementado la utilización de residuos orgánicos como materia prima para la mitigar esta situación. El cadmio es un metal que es liberado al ambiente de formas naturales desde actividades volcánicas hasta incendios forestales provocando un impacto negativo a la salud debido a su toxicidad.

En la presente investigación se busca obtener un material adsorbente a partir de cascara de cacao que mediante modificación química recupere selectivamente cadmio en soluciones acuosas.

En la parte experimental se preparó dos materiales adsorbentes polvo de cascara de cacao oxidadas con ácido sulfúrico (CCA) y polvo de cascara de cacao oxidadas con TEMPO al 96% (CCT). Para poder determinar la capacidad de adsorción de estos materiales se realizaron cinco estudios.

Para el estudio de pH se trabajó con diferentes pH según el activador químico para el ácido sulfúrico se trabajó con pH de (3, 5 y 7), mientras que para el TEMPO se utilizó pH (4, 5 y 6). Para el estudio de isotermas se trabajó con concentraciones diferentes por duplicado utilizando pH 5 para ambos materiales. En cinética se trabajó con diferentes tiempos empleando el mismo pH. En desorción se empleó una solución a 50 ppm con el mismo pH de los estudios anteriores y HNO₃ utilizado como eluyente.

Los resultados dieron que para CCA el pH que más se ajustó fue el 5 con un porcentaje de adsorción de cadmio de 73,48% y para el material CCT dio un pH 6 con un porcentaje de adsorción de cadmio de 95,82%. En isotermas se aplicaron los modelos Langmuir y Freundlich para ambos materiales, el modelo que se adaptó al material CCA fue la isoterma de Freundlich dando un $R^2 = 0,89917$ y un K_f de $2,93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y para el material CCT un R^2 de $0,992$ con una Q_{max} de $50,97457 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ fue el modelo de Langmuir. En el estudio de cinética se emplearon modelos cinéticos denominados PPO y PSO, de los cuales el que se ajustó para el Pseudo de primer orden para el material de CCT con un R^2 de $0,935$ y q_e de $21,558 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, y para el material CCA con un resultado de R^2 de $0,906$ y una q_e de $19,59785 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Y por el último, el estudio de desorción tuvo los siguientes resultados, un porcentaje de desorción de 97,69% en el ciclo 1 para CCT, mientras que para el ciclo 1 del material CCA un porcentaje de desorción de 84,32%.

Utilizar cáscaras que son subproductos orgánicos desechados de la industria del cacao, para elaborar materiales adsorbentes es respetuoso con el medio ambiente y además logra un doble beneficio: reducir la cantidad de residuos orgánicos generados por la industria del cacao evitando la necesidad de eliminarlas mediante métodos que podrían generar impactos negativos y dándoles un nuevo propósito funcional. Con referente a la investigación el mejor material adsorbente es CCT al presentar buenos resultados

Palabras clave: Cacao, modificación química, adsorción, isoterma, desorción

ABSTRACT

Currently, one of the biggest problems worldwide is the contamination of water resources due to the presence of heavy metals generated by industrial activities that cause health problems for those who are supplied with this resource. Thus, the use of organic waste as raw material to mitigate this situation has currently increased. Cadmium is a metal that is released into the environment in natural ways from volcanic activities to forest fires, causing a negative impact on health due to its toxicity.

In the present research, we seek to obtain an adsorbent material from cocoa shells that, through chemical modification, selectively recovers cadmium in aqueous solutions.

In the experimental part, two adsorbent materials were prepared: cocoa shell powder oxidized with sulfuric acid (CCA) and cocoa shell powder oxidized with 96% TEMPO (CCT). In order to determine the adsorption capacity of these materials, five studies were carried out.

For the pH study, we worked with different pHs depending on the chemical activator for sulfuric acid, we worked with pH (3, 5 and 7), while for TEMPO pH (4, 5 and 6) was used. For the isotherm study, different concentrations were worked in duplicate using pH 5 for both materials. In kinetics, we worked with different times using the same pH. In desorption, a 50 ppm solution with the same pH as the previous studies was used.

The results showed that for CCA the pH that was most adjusted was 5 with a cadmium adsorption percentage of 73.48% and for the CCT material it gave a pH 6 with a cadmium adsorption percentage of 95.82%. In isotherms, the Langmuir and Freundlich models were applied for both materials, the model that was adapted to the CCA material was the Freundlich isotherm giving an $R^2 = 0.89917$ and a K_f of $2.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and for the CCT material an R^2 of 0.992 with a Q_{max} of $50.97457 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ was the Langmuir model. In the kinetic study, kinetic models called PPO and PSO were used, of which the one that was adjusted for the first-order Pseudo for the CCT material with an R^2 of 0.935 and q_e of $21.558 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and for the CCA material with an R^2 result of 0.906 and a q_e of $19.59785 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. And lastly, the desorption study had the following results, a desorption percentage of 97.69% in cycle 1 for CCT, while for cycle 1 of the CCA material a desorption percentage of 84.32%.

Using shells, which are discarded organic byproducts of the cocoa industry, to make adsorbent materials is environmentally friendly and also achieves a double benefit: reducing the amount of organic waste generated by the cocoa industry by avoiding the need to

eliminate them through methods that They could generate negative impacts and give them a new functional purpose. Regarding research, the best adsorbent material is CCT as it presents good results.

Keywords: cocoa, chemical modification, adsorption, isotherm, desorption

ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTO	3
RESUMEN.....	4
ABSTRACT	6
ÍNDICE	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
ÍNDICE DE TABLAS	11
ÍNDICE DE ANEXOS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS	13
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS	16
Objetivo General	16
Objetivos Específicos	16
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 Metales Pesados.....	17
1.1.1 <i>Toxicidad de los metales pesados</i>	18
1.2 Impacto de los metales pesados	19
1.3 Cadmio.....	20
1.3.1 <i>Impacto del cadmio como metal pesado en el medio ambiente</i>	21
1.3.2 <i>Riesgos para la salud ante la exposición del cadmio</i>	21
1.4 Cacao.....	22
1.4.1 <i>Producción de cacao en Ecuador</i>	22
1.4.2 <i>Exportación de cacao en Ecuador</i>	23
1.4.3 <i>Composición Química de la cascara de cacao</i>	23
1.4.4 <i>Aplicaciones de la cascara de cacao</i>	24
1.4.5 <i>Contaminación de las cascaras de cacao en el medio ambiente</i>	24
1.5 Residuos lignocelulósicos	24
1.5.1 <i>Celulosa</i>	25
1.5.2 <i>Lignina</i>	26
1.5.3 <i>Hemicelulosa</i>	26
1.6 Adsorción	27
1.6.1 <i>Tipos de adsorción</i> . En esta sección se detallan los diferentes tipos de adsorción inmersos en este proceso experimental.	28
1.6.2 <i>Materiales adsorbentes</i>	28
1.7 Parámetros en el proceso de adsorción	33

1.7.1	<i>pH de adsorción</i>	33
1.7.2	<i>Modelos de isothermas</i>	33
1.7.3	<i>Modelos cinéticos</i>	34
1.7.4	<i>Desorción</i>	35
2.	METODOLOGÍA.....	37
2.1	Sujeto o unidades de análisis	37
2.1.1	<i>Recolección de la muestra</i>	37
2.1.2	<i>Identificación de variables</i>	38
2.2	Materiales y métodos	38
2.2.1	<i>Materiales, reactivos y equipos.</i> Los materiales, reactivos y equipos utilizados en la fase experimental del presente trabajo de investigación se detallan a continuación en la tabla 5.	38
2.2.1	<i>Métodos.</i> En esta sección se describe los diferentes métodos aplicados a los materiales adsorbentes.....	39
2.3	Proceso de recolección y análisis de los datos.....	46
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
3.1	Estudios de adsorción	47
3.1.1	<i>Estudio de pH</i>	47
3.1.2	<i>Estudio de adsorción</i>	49
3.1.3	<i>Estudio Cinética de adsorción</i>	54
3.1.3	Estudio de desorción	60
4.	CONCLUSIONES.....	62
5.	RECOMENDACIONES.....	63
	BIBLIOGRAFÍA.....	64
	ANEXOS.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Partes del cacao	22
Figura 2. Estructura química de la celulosa.....	25
Figura 3. Estructura de la Lignina.....	26
Figura 4. Estructura de la hemicelulosa.	27
Figura 5. Ubicación Geográfica Hacienda “Quinta Matilde”	37
Figura 6. Diagrama de la preparación de la biomasa a utilizarse (cáscaras de cacao)....	40
Figura 7. Diagrama de la obtención del material CCT procedente de la cáscara de cacao modificada mediante oxidación por Tempo.	42
Figura 8. Diagrama del material CCT modificado estudio del pH	43
Figura 9. Cáscara de cacao con Modificación química de H ₂ SO ₄ (CCA).....	44
Figura 10. Estudio de pH CCA.	48
Figura 11. Estudio de pH CCT.	48
Figura 12. Isotherma de Langmuir CCT.	49
Figura 13. Isotherma de Freundlich CCT.	50
Figura 14. Isotherma de Langmuir CCA.....	52
Figura 15. Isotherma de Freundlich CCA.	52
Figura 16. Modelo cinético PPO de CCT.....	54
Figura 17. Modelo cinético PSO de CCT.....	55
Figura 18. Modelo cinético PPO de CCA.	57
Figura 19. Modelo cinético PSO de CCA	57
Figura 20. Ciclos de desorción en CCA y CCT.....	61

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Límites permisibles de metales pesados en agua potable	17
Tabla 2. Composición química de las cáscaras de cacao.....	23
Tabla 3. Determinación de la composición química de la CMC	24
Tabla 4. Materiales adsorbentes para contaminantes.....	29
Tabla 5. Materiales, reactivos y equipos empleados para la fase experimental.	38
Tabla 6. Resultados de estudio pH para material CCA.....	47
Tabla 7. Resultados de estudio pH para material CCT.....	47
Tabla 8. Resultados obtenidos de Isotermas del material CCT.	51
Tabla 9. Resultados obtenidos de Isotermas del material CCA.	53
Tabla 10. Resultados obtenidos del estudio cinético para Cd^{+2} en el material CCT.....	56
Tabla 11. Resultados obtenidos del estudio cinético para Cd^{+2} en el material CCA.....	58
Tabla 12. Materiales adsorbentes de residuos lignocelulósicos aplicados a la eliminación de Cd(II) en soluciones acuosas.....	59
Tabla 13. Análisis comparativo de los resultados finales de los materiales CCT y CCA con los parámetros óptimos para cada modificación química.	59
Tabla 14. Residuos lignocelulósicos modificados con agentes químicos para la eliminación de cadmio (II) en soluciones acuosas	60
Tabla 15. Comparación entre un material modificado con ácido sulfúrico y TEMPO.	60

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Pretratamiento a la materia prima.....	74
Anexo B. Obtención de la biomasa tamizada con la malla-150.....	74
Anexo C. Modificación química con el reactivo Tempo (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-1-oxilo).....	75
Anexo D. Modificación química con el ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄).....	76
Anexo E. Estudio de pH.....	76
Anexo F. Estudio de Isotermas.....	77
Anexo G. Estudio de cinética.....	77
Anexo H. Estudio de desorción.....	78
Anexo I. Equipo de espectrometría de absorción atómica.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

PPO	Pseudo de primer orden
PSO	Pseudo de segundo orden
Cd	Cadmio
US EPA	United States-Environmental Protección Agency
pH	Potencial de hidrogeno
mg. g-1	Miligramos sobre gramos
mg. L-1	Miligramos sobre Litros
ppm	Partes por millón
CCT	Cáscara de cacao modificada con reactivo Tempo
CCA	Cáscara de cacao modificada con el ácido sulfúrico

INTRODUCCIÓN

A través de los años la descontaminación por metales pesados se ha convertido en un gran desafío para la humanidad, puesto que en su mayoría provienen de sectores industriales como el petróleo, fertilizantes, industrias de galvanoplastia, explosivos y los múltiples procesos metalúrgicos.¹ Los tratamientos para lograr contrarrestar esta problemática ambiental cada vez son más amplios, pero conlleva alto valor económico. Estos metales pesados han demostrado que una cantidad fuera de su parámetro permisible o aún más siendo en baja proporción son altamente tóxicos, por tanto, se requiere de la implementación de procesos de calidad y de bajo costo².

La contaminación por metales pesados representa un desafío ambiental, dado que de esta forma influyen significativamente en los recursos naturales. Entre ellos el (Cd^{+2}), metal que posee características representativas, puesto que al ser altamente tóxico, cancerígeno y nocivo para la salud se convierte en un agente de amenaza para el entorno natural.³ El Cd llega a los ríos donde se deposita en los sedimentos y de esta manera es absorbido por plantas y animales. Cabe mencionar, al estar en contacto con una concentración fuera de su límite permisible tiende a afectar directamente al desarrollo y supervivencia pertenecientes al mismo⁴.

En Ecuador, el cacao es un producto que solo se aprovecha sus semillas para la elaboración de chocolates y demás productos derivados, pero su cascara es totalmente desaprovechada convirtiéndola en un residuo orgánico. A través de estudios científicos, se ha logrado darles un valor agregado debido a sus propiedades fisicoquímicas⁵.

De acuerdo a varios estudios se ha logrado desarrollar métodos de tratamientos siendo estos de gran utilidad para poder eliminar iones de cadmio presentes en soluciones acuosas, tales como la coagulación química, adsorción, sustitución iónica, filtración selectiva y disoluciones selectivas. La importancia del mismo radica en sus ventajas entre ellas: la eficiencia, bajo costo económico, la facilidad de utilizar y preparar polímeros biodegradables con inclusión de celulosa, lignina, quitosano entre otros⁶.

La lignina es un componente importante en estos residuos, ya que, contiene grupos funcionales hidroxilos fenólicos. Esto se debe a la presencia de sitios activos de la lignina por su fuerte afinidad por los iones metálicos, por lo tanto, puede utilizarse para atrapar metales pesados como el cadmio⁷.

Estos recursos han sido investigados por su singular característica como adsorbente al momento de eliminar los metales pesados, dado que es de carácter biodegradable, biocompatible y económico en relación a un tratamiento convencional, además de su afinidad con el medio ambiente⁶. El proceso de adsorción propuesto para el cadmio se desarrolla, a partir de dos modificaciones químicas, la biomasa oxidada con tempo (CCT) y la otra que consiste en la modificación con ácido sulfúrico (CCA). Los estudios de adsorción a realizarse es el pH óptimo, isoterma, cinética y desorción, ya que de estos estudios depende el éxito del adsorbente.

En correlación con lo argumentado, el objetivo de este trabajo de investigación es obtener un adsorbente modificado químicamente a partir de la cáscara de cacao, variedad injerta, para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

OBJETIVOS

Objetivo General

Elaborar materiales adsorbentes a partir de la cáscara de cacao modificados químicamente con reactivo tempo (CCT) y ácido sulfúrico (CCA) para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

Objetivos Específicos

- Obtener materiales adsorbentes a partir de la cáscara de cacao modificados químicamente con reactivo tempo (CCT) y ácido sulfúrico (CCA).
- Determinar la capacidad máxima de adsorción de cadmio de los materiales CCA y CCT mediante modelos matemáticos de isothermas.
- Determinar el modelo cinético de los materiales CCA y CCT para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.
- Determinar la regenerabilidad de los materiales adsorbentes CCA y CCT mediante un estudio de desorción.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Metales Pesados

Los metales pesados presentes en las aguas residuales tienen su origen principal en el suelo. Las descargas domésticas e industriales son las principales fuentes antropogénicas de estos metales, ya que los metales pesados tienen diversas aplicaciones industriales que determinan su presencia en el entorno⁸. En la Tabla 1 se muestra la comparación de los límites permisibles de metales pesados en agua potable establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (WHO).

Tabla 1. Límites permisibles de metales pesados en agua potable

Contaminantes	EPA (mg/L)	WHO
Pb (II)	0,015	0,01
Cr (III)	0,1	0,05
Cd (II)	0,005	0,003
As (IV)	0,010	0,01
Hg (II)	0,002	0,006
Cu (II)	1,3	2
Zn (II)	5	3

Fuente: ⁶

El incremento en el uso de metales y productos químicos en las industrias de procesamiento ha ocasionado la producción de grandes cantidades de desechos líquidos que contienen niveles elevados de metales pesados tóxicos. Esto plantea desafíos significativos en términos de impacto ambiental y eliminación, ya que estos metales son persistentes y no biodegradables. Además, las actividades mineras, de procesamiento de minerales y extracción de metales también contribuyen a la generación de residuos líquidos con características tóxicas⁹.

Las aguas contaminadas presentan una elevada cantidad de metales pesados, como el cromo y el cadmio, que provienen de la utilización de combustibles, pesticidas y diversos productos fabricados con estos metales. Estos elementos son altamente tóxicos y tienen un impacto negativo en la salud de los seres humanos, los animales y el medio ambiente circundante¹⁰.

Debido a diversas actividades industriales, agrícolas y municipales, se ha generado una seria contaminación del agua con productos químicos tóxicos, lo que representa un grave problema medioambiental y una amenaza para la salud humana y el ecosistema. Estos contaminantes son no biodegradables, altamente tóxicos y cancerígenos, causando daños significativos incluso en concentraciones bajas. Los metales pesados y los tintes orgánicos sintéticos son particularmente preocupantes a nivel global¹¹.

Los metales pesados pueden ingresar a los suelos agrícolas desde diversas fuentes, como emisiones industriales y la aplicación de productos agrícolas como fertilizantes, cal, estiércol, lodos de tratamiento de aguas residuales y compost. Su acumulación en estos suelos provoca la degradación y la reducción de la productividad¹¹.

El riesgo relacionado con la absorción de estos contaminantes por las plantas y su eventual liberación al agua subterránea depende de la naturaleza y concentración de los metales en la solución del suelo, influenciada por su interacción con los coloides del suelo, como minerales arcillosos, materia orgánica, óxidos de hierro y aluminio, mezclas orgánico-minerales y zeolitas naturales. Este comportamiento varía según el tipo de suelo¹².

1.1.1 *Toxicidad de los metales pesados*. La toxicidad de un elemento o compuesto químico se refiere a su capacidad para afectar negativamente las funciones biológicas. En el suelo, esto depende del tipo y la concentración de dicho elemento. Los suelos pueden liberar contaminantes a través de varios procesos como volatilización, disolución, lixiviado o erosión, y estos pueden ser absorbidos por los organismos si están en formas solubles. El problema con los metales pesados es que, si alcanzan concentraciones excesivas en agua, aire y sedimento, pueden dañar la salud humana y desequilibrar los ecosistemas¹³.

Los elementos naturales que exhiben una mayor densidad en comparación con el agua son conocidos como metales pesados. Las principales fuentes de estos elementos provienen de sectores industriales como la producción de cueros, la industria farmacéutica, la química, la galvanización, la minería, la fabricación de aleaciones, y la producción de fertilizantes, entre otros¹⁴.

Estos metales pesados son denominados también como químicos inorgánicos, que tienen una densidad superior a 5 g.cm^{-3} . Tienen un valor representativo dentro de las funciones vitales de los humanos, así como también cuanta con deficiencia y estos pueden actuar negativamente. Es por ello que varios de ellos con de real importancia como el Fe, Ca y Zn. El problema en sí es la restricción a los metales pesados no esenciales y tóxicos denotados en la siguiente lista aluminio, arsénico, cadmio, cromo, plomo, mercurio y níquel, ya que estos son utilizados en las industrias mineras mediante procesos metalúrgicos para la extracción de los mismos¹⁵.

De acuerdo a exhaustas investigaciones llegaron a la conclusión de que los metales pesados como Pb, Ni, As, Cr, y Hg vinculados a varios cosméticos son altamente tóxicos para la salud hasta en proporciones bajas tienden a ser de alto peligro. Sean los mismos productos como shampoo y pastas dentales que son empleados de forma rápida y el contacto con la piel es ligero a comparación con cremas y lociones corporales, etc. Esta adsorción es denominada dérmica, cabe recalcar que también se ve involucradas otras áreas como la ingestión e inhalación, pero en menor medida¹⁶.

1.1.1.1 *Impacto en la salud.* Los metales pesados pueden tener efectos biológicos que varían en su naturaleza, pudiendo ser beneficiosos o perjudiciales para diferentes organismos. Estos elementos no son biodegradables y tienden a acumularse en los seres vivos, lo que puede dar lugar a diversas enfermedades y trastornos. Debido a estos riesgos para la salud, los metales pesados se han clasificado como una categoría emergente de agentes cancerígenos para los seres humanos¹⁷.

1.2 Impacto de los metales pesados

Ecuador es un país donde se desarrolla la minería dentro del campo metalúrgico, también se dan sucesos de la minería artesanal e ilegal, el cual se ha convertido en un problema ambiental debido a la técnica inapropiada al momento de ejecutarse, arrasando así con ríos y efluentes más cercanos al sector situado. Las plantas de beneficio en las que son tratados estos minerales esta ubica en las orillas de los ríos Calera y Amarillo todos los procesos involucrados recaen sobre estas fuentes hídricas y como consecuencia son tóxicos, dado que los niveles presentes superan los límites permisibles de acuerdo a la normativa ecuatoriana. Con relación a estudios efectuados por la fundación salud ambiente y desarrollo (FUNSAD) deduce que en los relaves de Vivanco y Chancha Gerais tienen muestras de Pb, As, Cd, Zn y Hg contienen valores que superan su límite máximo dentro de la norma de calidad ambiental del recurso suelo¹⁸.

El Estero Salado, en el Golfo de Guayaquil, alberga la mayoría de los manglares de Ecuador y una valiosa vida marina. Sin embargo, la ciudad de Guayaquil ha visto una grave degradación del estuario debido a la descarga sin tratar de aguas residuales domésticas, agrícolas e industriales en los últimos años. Esto ha convertido al estuario en un depósito de contaminantes, especialmente metales pesados, amenazando su biodiversidad y salud ecológica. El cadmio (Cd) y el plomo (Pb), dos metales pesados, son altamente tóxicos y se han relacionado con enfermedades como problemas renales, hipertensión, anemia, osteoporosis, diabetes y diversos tipos de cáncer, incluyendo leucemia, cáncer de mama, páncreas y pulmones. Además, la exposición al cadmio puede tener efectos negativos en animales, como retraso en el crecimiento, anemia, hipertensión, trastornos endocrinos y, en anfibios, interrupciones en su metamorfosis¹⁹.

Los metales pesados pueden estar presentes en alimentos sean estos de origen vegetal o animal la presencia de los mismos los convierte en factores adversos con impactos negativos en la salud de los humanos, animales y para el sector agrícola. Si bien es cierto estos productos son cosechados o extraídos directamente tanto de la parte agrícola y ganadero, pero el problema radica al momento que estos son contaminados por metales pesados lo cual representa severos riesgos para la salud especialmente en el caso de la leche. Estudios realizados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en la ciudad de León (México) revela datos sobre la contaminación de la leche de bovinos debido a que su fuente de hidratación es decir estos bovinos beben agua a las orillas de un río contaminados desechos mineros. Posteriormente se llevaron a cabo estudios que demostró presencia tanto de Pb, Hg, Cd, y Zn y además se expone que están adheridos a compuestos orgánicos, básicamente en la proteína y los otros recaen sobre bajas porciones de grasa²⁰.

1.3 Cadmio

El cadmio es empleado por las industrias a nivel mundial y por lo tanto es un componente que se sitúa en baterías eléctricas, pigmentos y galvanoplastia medios por los que pueden ser causantes hacia el medio ambiente, entre los más afectados son los recursos hídricos mediante aguas residuales. Este tipo de metal suele estar presente en varios tipos de aguas residuales que provienen de industrias como la minería y metalurgia, la presencia del mismo radica en que este ion puede acumularse a lo largo de una cadena alimentaria, en el transcurso de este periodo provocara problemas a la salud humana²¹. Esta contaminación con Cd cuando supera el nivel máximo permisible es perjudicial para la

salud, ya que este es cancerígeno y así mismo puede ocasionar daños renales, óseos y problemas de respiración²².

También es conocido como un elemento semivolatil de carácter peligroso que migra en el horno de acuerdo al mecanismo de vaporización -condensación, primeramente este dirige hacia los gases de combustión mediante vaporización cuando se da procesos de incineración de desechos sólidos, para que posteriormente sea enriquecido a temperaturas bajas en la chimenea a través de mecanismos heterogéneos de condensación para dar lugar a la formación de partículas submicrónica que se liberan con facilidad en el sistema de eliminación de polvo²³.

1.3.1 *Impacto del cadmio como metal pesado en el medio ambiente.* El riesgo asociado a ciertos elementos tóxicos se evalúa según su prevalencia y gravedad de intoxicación, según la Agencia Estadounidense para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades. En esta categoría de alto riesgo se encuentran el plomo, el mercurio, el arsénico y el cadmio, que ocupa el sexto lugar en la lista de peligrosidad. Esto lo convierte en un tema importante en toxicología. La exposición al cadmio en la población general proviene principalmente de alimentos y cigarrillos, aunque también puede ocurrir a través de líquidos, ya sea debido a las tuberías que contienen cadmio en sus soldaduras o al agua contaminada por fábricas que vierten desechos al río, como las de acabado de metales, electrónica y fabricación de pigmentos²⁴.

Los metales pesados, como el plomo (Pb), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y cromo (Cr), tienen la capacidad de persistir en el medio ambiente y acumularse en organismos vivos durante largos periodos, lo que puede provocar efectos perjudiciales como toxicidad, bioacumulación y cambios en la química biológica, e incluso mutaciones en plantas y animales. A pesar de que el agua es fundamental para la vida, la mayoría del suministro de agua en la Tierra se compone de océanos y mares, con solo un modesto 3% de recursos de agua dulce. La contaminación por metales pesados, incluyendo plomo, zinc, cobre y cromo, en los sedimentos de ríos puede representar una seria amenaza para el ecosistema y la salud humana a través de la cadena alimentaria²⁵.

1.3.2 *Riesgos para la salud ante la exposición del cadmio.* Las actividades humanas y la quema de combustibles son responsables de las emisiones de plomo (Pb) y cadmio (Cd) que contaminan el aire, el suelo y el agua, introduciéndose en las cadenas alimentarias y provocando problemas de salud debido al consumo de alimentos cultivados en suelos contaminados. El cadmio se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones de 0,15 a 0,2 mg/kg, pero no de manera libre, sino en combinación con otros metales como el zinc

(Zn), plomo (Pb) o cobre (Cu), así como con elementos como el oxígeno (óxido de cadmio), el cloro (cloruro de cadmio) o el sulfuro (sulfato o sulfuro de cadmio)²⁶.

La ingestión de cadmio a través de una cadena alimentaria contaminada puede resultar perjudicial para los organismos vivos. La acumulación de cadmio en órganos y tejidos de larga vida se ha vinculado con efectos perjudiciales, como la posible aparición de cáncer y daños en los sistemas endocrino, hepático, renal y reproductivo²⁷.

1.4 Cacao

El cacao (*Theobroma cacao* L.) es un cultivo de gran importancia a nivel global, especialmente en naciones de climas tropicales. Esta planta se cultiva en una variedad de entornos agrícolas, principalmente bajo la sombra de árboles frutales. En términos generales, el cacao que se comercializa se clasifica en dos categorías: el cacao común o ordinario (Forastero) y el cacao fino y de aroma (Criollo y Trinitario). El cacao Forastero representa la mayoría en el mercado mundial, con una participación que oscila entre el 80% y el 85%, mientras que el cacao Criollo y Trinitario constituyen solo el 15-20% del mercado y se utiliza principalmente en la producción de chocolate gourmet¹⁰. En la figura 4, se observa las partes del cacao.

Figura 1. Partes del cacao



Fuente: ¹¹

1.4.1 *Producción de cacao en Ecuador.* A lo largo de su historia, la economía de Ecuador ha estado estrechamente vinculada al cultivo de cacao, llegando incluso a ser el pilar que sustentó la economía del país en ciertos momentos. La importancia del cacao ecuatoriano a nivel mundial es tan significativa que se le reconoce como el líder global en la producción de cacao de alta calidad¹².

El surgimiento del cacao ecuatoriano se remonta a la segunda mitad del siglo XVI, cuando se establecieron las primeras plantaciones en las regiones aledañas al río Guayaquil. Inicialmente, las principales provincias cacaoteras del país fueron Guayas, Los Ríos y El Oro. A pesar de esta disminución en la extensión de cultivo, se logró un aumento en los rendimientos por hectárea, con un incremento de 0.14 toneladas métricas por hectárea. Sin embargo, aún estamos por debajo de los niveles de producción de los países africanos en esta industria¹.

1.4.2 *Exportación de cacao en Ecuador.* El cacao, representa un recurso agrícola significativo para varios países en América del Sur, como Brasil, Colombia, Ecuador, Perú y Venezuela. Europa, por su parte, se destaca como uno de los principales destinos de exportación para este producto. En el contexto latinoamericano, Ecuador se erige como el líder en la producción de cacao, generando alrededor de 260.000 toneladas métricas en el año 2015, lo que constituye aproximadamente el 35% de las exportaciones totales de cacao en la región. El cacao ecuatoriano goza de renombre a nivel mundial gracias a su distinguido aroma y sabor¹³.

1.4.3 *Composición Química de la cascara de cacao.* La cáscara del cacao, es un subproducto que suele desecharse en estas residen sustancias biológicas de alto valor tales como: proteínas, vitaminas, polisacáridos, taninos, cafeína, teobromina, ácidos orgánicos, etc. Debido a su capacidad antioxidante permite utilizarse como aditivo. En la Tabla 2, se coloca la composición química que contienen las cáscaras de cacao.

Tabla 2. Composición química de las cáscaras de cacao

Indicadores	Valor
Proteínas	14 %
Carbohidratos	45 %
Grasas	3 %
Teobromina	1,2 %
Cafeína	0,1 %
Ácidos grasos	1,1 %
Vitamina	0,2 %
Vitamina B1 y B2	0,08 %
Agua	10 %

Fuente: ²⁸

En la Tabla 3, se observa la determinación de la composición química de la CMC

Tabla 3. Determinación de la composición química de la CMC

Composición Química (%P/P)	Promedio	Desviación	Varianza
Lignina	43,6	1,04	0,72
Celulosa	34,4	0,55	0,20
Hemicelulosa	11,75	0,28	0,05
Extraíbles	2,43	0,12	0,01
Solubilidad NaOH	47,51	0,47	0,15
Cenizas	1,11	0,11	0,01

Fuente: ¹²

1.4.4 *Aplicaciones de la cascara de cacao.* El desperdicio de la cáscara de cacao subraya la importancia de implementar un enfoque sostenible en la gestión de los residuos agroindustriales derivados de la producción de cacao. Estos residuos pueden ser utilizados de manera efectiva en la fabricación de pectinas, la obtención de biogás, la creación de espuma de poliuretano, la producción de adsorbentes, la fabricación de pulpa de papel y la obtención de carbón activado para el tratamiento de aguas contaminadas¹².

1.4.5 *Contaminación de las cascaras de cacao en el medio ambiente.* En la industria del cacao, solamente se obtiene beneficio económico de la semilla, que representa aproximadamente un 10% de la masa total del fruto fresco. Los productos secundarios resultantes, como la cáscara y la pulpa, cuando se depositan en el suelo, se consideran un punto crítico para la propagación de un hongo del género *Phytophthora* spp. Este hongo es la principal causa de pérdidas económicas en la producción de cacao. Además, estos desechos generan un impacto ambiental significativo, ya que la descomposición de sustancias orgánicas en ambientes con bajo contenido de oxígeno libera gas metano de manera natural¹².

1.5 Residuos lignocelulósicos

Ecuador, con su destacada agroindustria, especialmente en la producción de banano y café, así como en otros cultivos como palma africana, caña de azúcar, maíz, piña, bambú

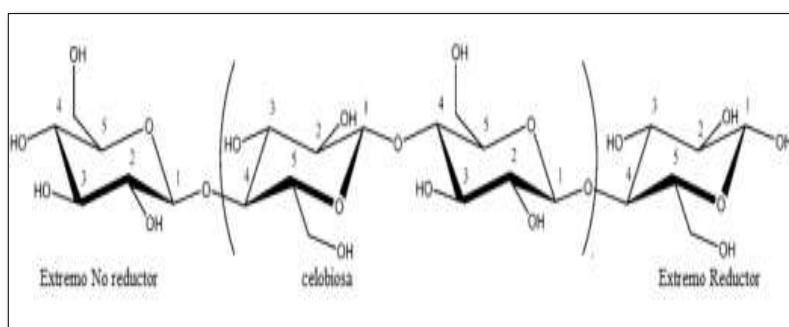
y cascarilla de arroz, genera cantidades significativas de residuos. Estos desechos agroindustriales varían en sus características debido a la diversidad de las materias primas y los procesos de generación. Sin embargo, comparten un componente esencial: la presencia de materia orgánica que incluye celulosa, lignina, hemicelulosa y pectina. Por esta razón, se denominan residuos lignocelulósicos²⁹.

Los residuos orgánicos se pueden categorizar según su naturaleza y propiedades físicas, incluyendo desechos alimentarios, estiércol, restos de plantas, papel y cartón, cuero y plásticos biodegradables. Es importante destacar que, al considerar los residuos orgánicos en función de su origen y contenido, es esencial reconocer las características biológicas que poseen. Estas características biológicas abarcan componentes solubles en agua, como azúcares, almidones, aminoácidos y diversos ácidos orgánicos, así como hemicelulosa, celulosa, grasas, aceites, ceras, lignina y lignocelulosa. Los componentes orgánicos pueden ser transformados mediante procesos biológicos en gases y sólidos orgánicos que son relativamente inertes³⁰.

Los desechos lignocelulósicos tienen un potencial económico significativo como soportes catalíticos debido a su amplia área superficial y estructura porosa, junto con la presencia de grupos químicos diversos. Estos materiales tienen un gran potencial para inmovilizar enzimas debido a su bajo costo y sostenibilidad. La inmovilización de enzimas mejora la estabilidad catalítica, el rendimiento y la reutilización. El uso eficaz de estos desechos lignocelulósicos no solo es rentable, sino que también aborda problemas ambientales asociados con la gestión deficiente de residuos orgánicos, impulsando la aplicación de la tecnología biocatalítica en la industria³¹.

1.5.1 *Celulosa*. La celulosa, un biopolímero abundante en la Tierra, es principalmente producida por las plantas y es esencial en sus paredes celulares. Tiene una amplia gama de usos, incluyendo la construcción, la fabricación de textiles y papel, y la producción de derivados industriales como ésteres, acetatos y nitratos³².

Figura 2. Estructura química de la celulosa.



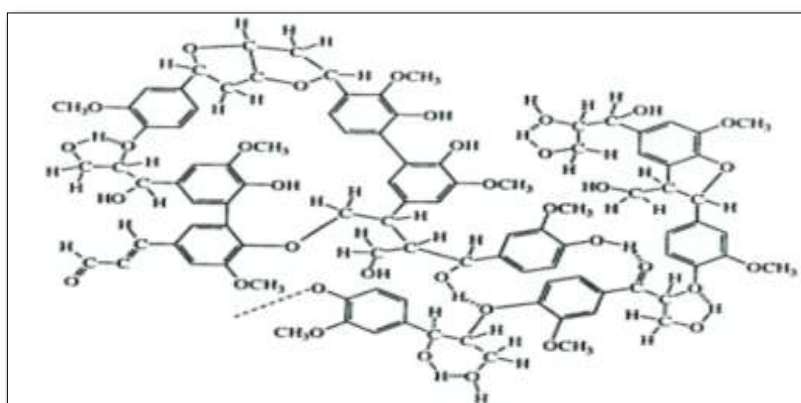
Fuente: ³³

1.5.2 *Lignina*. La lignina es un compuesto hetero polímero presente en la pared celular de los tejidos vasculares de las plantas, y desempeña un papel crucial en el almacenamiento de energía conjuntamente con la celulosa, constituye los componentes principales de la biomasa, que se puede aprovechar para la producción de recursos renovables, como la materia prima para biocombustibles y la identificación de especies maderables. Aunque la investigación sobre la lignina se centra principalmente en la industria³⁴.

Los grupos funcionales predominantes en la lignina abarcan hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos según su origen vegetal. Debido a la presencia de estos sitios reactivos, la molécula de lignina exhibe una mayor afinidad hacia iones metálicos, lo que la convierte en un recurso útil para la adsorción de metales pesados como plomo (Pb), cobre (Cu), cadmio (Cd), zinc (Zn) y níquel (Ni) durante el tratamiento de aguas residuales³⁵.

La producción de lignina como subproducto industrial es considerable, estimándose que alcanzará 225 millones de toneladas anuales para 2030. Sin embargo, actualmente, menos del 2 % de la lignina se utiliza de manera rentable, y la mayor parte se desperdicia o se emplea en aplicaciones de bajo valor, como la combustión. La industria papelera, que utiliza biomasa lignocelulósica en la fabricación de papel, es una fuente importante de lignina, pero gran parte de esta termina en las aguas residuales, generando problemas ambientales significativos, como la contaminación del agua³⁶.

Figura 3. Estructura de la Lignina.

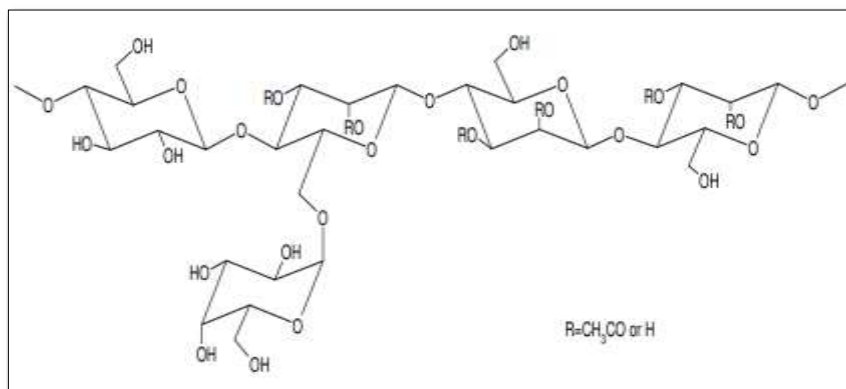


Fuente:³⁷

1.5.3 *Hemicelulosa*. Las hemicelulosas desempeñan un papel crucial en la pared celular, conectando la celulosa y la lignina mediante puentes de hidrógeno. Constituyen aproximadamente el 10% al 45% del peso seco de los componentes de la pared celular de las plantas y tienen una estructura amorfa con un grado de polimerización de 200-300. Existen dos tipos principales de hemicelulosas: los xilanos y los glucomananos. Los

xilanos son las hemicelulosas predominantes en las paredes celulares de las maderas duras y las plantas herbáceas, conformando alrededor del 20-30% del peso total de estos materiales. Por otro lado, los glucomananos se encuentran en mayor proporción en la pared celular de las maderas blandas³⁸.

Figura 4. Estructura de la hemicelulosa.



Fuente: ³⁹

1.6 Adsorción

La adsorción, es un método que está enfocado en eliminar los contaminantes presentes en el agua, implicando el uso de materiales sólidos llamados adsorbentes, los cuales retienen otras sustancias en las superficies. Estas sustancias, gaseosas o líquidas se denominan adsorbatos. La adsorción se destaca por sus ventajas, como bajo costo y alta eficiencia, siendo una opción económica y efectiva para mejorar la calidad del agua al retener contaminantes².

De acuerdo a varios estudios se ha demostrado la eficiencia al momento de implementar este tipo de técnica utilizando materiales naturales como lo son los adsorbentes no convencionales que son específicamente para la destitución de metales pesados y colorantes en soluciones acuosas⁴⁰.

Actualmente, se enfatiza el uso de adsorbentes biológicos para la eliminación y recuperación de contaminantes de metales pesados. Aunque no reemplazan por completo los métodos convencionales de tratamiento, la biorremediación se considera una adición ecológica a las costosas tecnologías existentes⁴¹.

La eliminación de iones metálicos de soluciones acuosas a través de bioadsorción depende principalmente de mecanismos químicos que involucran la interacción de los iones metálicos con grupos específicos en la pared celular del biosorbente. Se han llevado a

cabo amplias investigaciones sobre la biosorción, abordando su relación con la química de la solución, la competencia iónica con otros metales, la influencia del pH, la concentración iónica, la cinética y la sorción por biosorbentes inmovilizados⁴¹.

1.6.1 *Tipos de adsorción.* En esta sección se detallan los diferentes tipos de adsorción inmersos en este proceso experimental.

1.6.1.1 *Adsorción Física.* La adsorción física se da a través de las interacciones moleculares entre el adsorbente y el adsorbato de proximidad limitada, es decir no se considera adsorción a dichos procesos que involucren gravedad en sedimentación, la concentración de componentes en una interfaz es decir son lo de fuerza de largo alcance, ya que estas partículas interactúan a distancias relativamente amplias es por tal motivo que no se las considera adsorción física, debido a que estas se basan a interacciones moleculares de corto alcance en la superficie de un material adsorbente⁴².

1.6.1.2 *Adsorción Química.* La Quimisorción, también denominada como adsorción química la cual tiene su funcionalidad de hacer que una reacción química interactúe moléculas adsorbidas con la superficie del sólido lo cual dará como resultado la ruptura de enlaces, mientras que la adsorción física solo se limita a una sola capa en la superficie. Dentro de su caracterización esta cuenta con una unión fuerte entre el adsorbente y el adsorbato, como consecuencia, es más difícil de deshacer y por ello requiere de mayor demanda de energía para de esta manera lograr eliminar las moléculas adsorbidas⁴³.

1.6.2 *Materiales adsorbentes.* Por lo general, los materiales adsorbentes deben presentar una extensa área superficial y mantener una sólida estabilidad físico-química en diversas condiciones ambientales, como pH, temperatura y estrés mecánico. Deben tener una alta capacidad de adsorción y estar diseñados para su reutilización después de la regeneración, con la finalidad de transferir el contaminante de manera segura a otro lugar. Estos materiales se pueden dividir en categorías generales, que incluyen inorgánicos, orgánicos y compuestos híbridos⁴⁴.

Estos materiales tienen la accesibilidad de poder adsorber otros componentes en su área, mediante la interacción de las fuerzas entre partículas (fuerzas de Van der Waals) o también denominadas interacciones químicas de acuerdo a su clasificación están establecidas en materiales de clase inorgánico, polímeros sintéticos y carbones⁴⁵.

Son empleadas en una gama de actividades en el campo industrial sea para purificar gases, eliminación de contaminantes contenidos en soluciones químicas, así como también

encapsular sustancias orgánicas volátiles las cuales tienen relación en el aire de tal manera que se logre efectuar procesos que involucren la purificación y separación pertinente. Dentro de sus características principales se tiene en consideración un área superficial amplia, posee un sistema poroso medio por el cual agiliza la adsorción de moléculas del adsorbato tales como el carbón activado, zeolitas, arcillas modificadas, entre otras⁴⁶. En la Tabla 4, se observa una comparación del porcentaje de adsorción de diferentes materiales adsorbentes para cada contaminante.

Tabla 4. Materiales adsorbentes para contaminantes

Contaminante	% de adsorción	Material de adsorbente
Cu	62,42	Cascarilla de arroz
Ni	65,49	
Plomo II	12,47	Paja de algodón
Cadmio +2	91,3	Lignina

Fuente: ⁴⁷

1.6.2.1 *Materiales adsorbentes comerciales.* La adsorción es un fenómeno de superficie que generalmente ocurre en un medio sólido poroso con una alta capacidad de adsorción debido a la presencia de numerosos microporos de tamaño reducido, que actúan como sitios de unión para las moléculas. El éxito de este proceso está estrechamente relacionado con las características del adsorbente, especialmente su capacidad de adsorción y su velocidad de reacción⁴⁸.

Los adsorbentes ideales para este proceso deben tener poros pequeños, una porosidad adecuada y un volumen significativo de microporos. Además, deben contar con una red de poros más amplios que permita el acceso de las moléculas al interior del adsorbente. Es fundamental comprender los equilibrios de adsorción para componentes individuales, sin importar su número en el sistema, y determinar cuántos de estos componentes pueden ser capturados por el adsorbente sólido⁴⁸.

Los adsorbentes, son materiales tanto naturales como sintéticos con estructuras amorfas y microcristalinas, incluyen ampliamente el carbón activado, la alúmina activa, la zeolita, el gel de sílice y otras arcillas, entre otros. Generalmente, los adsorbentes se presentan en forma de pequeños gránulos esféricos con tamaños que varían de 0.1 mm a 12 mm. En el proceso de adsorción, las moléculas tienden a formar una capa única en la superficie de los poros, aunque en ocasiones pueden formarse múltiples capas. Este tipo de adsorción, conocida como adsorción física o de van der Waals, generalmente ocurre entre las moléculas adsorbidas y la superficie interna sólida de los poros y es fácilmente reversible⁴³.

- *Carbón activado.* Se trata de un material microcristalino obtenido mediante la descomposición térmica de diversas fuentes como madera, cortezas vegetales y carbón. Tiene áreas superficiales que oscilan entre 300 y 1200 m²/g, con un diámetro promedio de poro que varía de 10 a 60 Å. En general, el carbón activado es conocido por su capacidad de adsorber sustancias orgánicas⁴³.

La biomasa es una fuente ampliamente disponible en la naturaleza y se ha despertado un creciente interés en su uso potencial para la producción de carbón activado y como una alternativa para eliminar contaminantes peligrosos en soluciones acuosas. Sin embargo, persisten desafíos significativos en la activación y funcionalización de la superficie de los materiales de biomasa, y se han realizado diversos estudios para abordar estas limitaciones. La presencia relativamente baja de grupos funcionales en la superficie de la biomasa dificulta su eficacia como adsorbente en la eliminación práctica de sustancias tóxicas del agua⁴⁹.

En los carbones activados convencionales, los microporos predominan, pero se requieren procesos específicos en su producción para favorecer la formación de poros más grandes, necesarios para la adsorción de moléculas más grandes. Estos poros más grandes son cruciales en aplicaciones que demandan un alto área superficial y un mayor volumen de poros meso y macroporos en la estructura. Los microporos, por otro lado, son idóneos para adsorber moléculas pequeñas, como gases. Cada tipo de poro cumple un papel esencial en las propiedades de adsorción del material⁵⁰.

Los materiales de carbono tienen una amplia aplicación en la industria para eliminar y depurar contaminantes, ya que son altamente efectivos en la adsorción de sustancias iónicas. Su capacidad de adsorción es notoria debido a su estructura porosa y su extensa área superficial. Entre estos materiales, los carbones activados, que son una variedad de carbono poroso, se destacan por su capacidad de ser reutilizados de manera sencilla, lo que los hace económicamente eficientes, además de mantener su excelente eficacia en la eliminación de contaminantes⁵¹.

El carbón activado es ampliamente reconocido por su estructura de poros compleja, su elevada área superficial y su estabilidad química, así como la presencia de grupos funcionales con oxígeno en su superficie. Esto lo convierte en un material versátil utilizado en diversas aplicaciones, siendo su empleo más destacado como adsorbente, una práctica común en la industria, junto con otros materiales como el gel de sílice, la alúmina activada y los tamices moleculares⁵².

En el caso de los carbones activados convencionales, predominan los microporos, lo que implica la necesidad de aplicar tratamientos específicos para favorecer la formación de poros de mayor tamaño que puedan ser accesibles para moléculas más grandes. Esta adaptación es fundamental, ya que ciertas sustancias requieren no solo una gran área superficial, sino también un mayor volumen de poros de tamaño meso y macroporos en la estructura del carbón activado. En contraste, los microporos permiten el acceso exclusivo de adsorbatos pequeños, como los gases. En resumen, cada tipo de poro desempeña un papel esencial en las propiedades de adsorción del carbón activado⁵².

Los materiales carbonosos, como los nanotubos de carbono (CNT), el óxido de grafito (GO), el carbón activado y la fibra de carbono, se destacan como opciones más prometedoras para la descontaminación del agua⁵³.

- *Gel de sílice.* Este material adsorbente se produce mediante el tratamiento con ácido de una solución de silicato de sodio y su posterior secado. Posee una superficie específica que oscila entre 600 y 800 m²/g, con un tamaño promedio de poro que varía de 20 a 50 Å. Su aplicación principal radica en la eliminación de la humedad de gases líquidos y en la separación de hidrocarburos⁴³.
- *Alúmina activada.* Se produce activando el óxido de aluminio hidratado mediante calentamiento para eliminar el agua. Su principal aplicación es la eliminación de la humedad de gases y líquidos. La superficie específica varía en el rango de 200 a 500 m²/g, con un tamaño promedio de poro que oscila entre 20 y 140 Å⁴³.
- *Zeolitas tipo tamiz molecular.* Las zeolitas son cristales porosos de aluminosilicatos con una estructura en red que contiene poros de tamaño uniforme, a diferencia de otros adsorbentes que presentan poros de diversos tamaños. Las zeolitas varían en tamaño de poro, generalmente entre 3 y 10 Å, y se emplean en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la deshidratación, la separación de hidrocarburos y mezclas, y muchas otras aplicaciones⁴³.
- *Polímeros o resinas sintéticas.* Se producen mediante la polimerización de dos tipos principales de monómeros. Aquellos derivados de compuestos aromáticos como el estireno y el divinilbenceno se emplean para capturar compuestos orgánicos no polares de soluciones acuosas. En las máquinas de adsorción, los adsorbentes más comunes son el gel de sílice, seguido por el carbón activo, la alúmina y las zeolitas, aunque estas últimas se usan en menor medida⁴³.

1.6.2.2 *Modificadores Químicos*. La utilización de activadores químicos constituye una estrategia para potenciar la porosidad y las características superficiales de los materiales adsorbentes.⁵⁴

Los reactivos químicos utilizados para la impregnación sobre materiales adsorbentes pueden ser ácidos tales como: H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , HNO_3 ; alcalinos como: CaO, KOH, K_2CO_3 , NaOH; u oxidantes como: H_2O_2 , $KMnO_4$. Estos reactivos dificultan la formación de alquitrán durante el proceso de carbonización, resultando en un rendimiento de carbón superior y una temperatura de activación baja en comparación al método de activación física. Además, el proceso de activación química requiere menos tiempo a diferencia de la física⁵⁵.

Una temperatura de activación baja posibilita una mejor retención de grupos funcionales ácidos, como carboxilos, hidroxilos, fenólicos y lactonas, además permite la introducción de grupos funcionales adicionales ayudando a mejorar la capacidad de adsorción⁵⁴.

- *TEMPO*. El nitroxilo orgánico conocido como TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperdina-N-oxilo) se emplea en diversas aplicaciones industriales para llevar a cabo transformaciones químicas. Dada la creciente importancia de consideraciones económicas y ambientales, se destaca la necesidad de recuperar y reutilizar el TEMPO garantizando simultáneamente su elevada actividad⁵⁶.

La oxidación mediante TEMPO facilita la dispersión completa de las células naturales hasta el nivel de nanofibrillas individuales o fibrillas elementales en agua. Este proceso implica la introducción de grupos carboxilo de sodio en las superficies de la fibrilla de celulosa. El proceso de oxidación destaca como uno de los pretratamientos más eficientes, y enérgicamente eficaces para transformar las fibras de celulosas vegetales en nanofibras. Con este método se genera una repulsión electrostática entre las fibrillas de celulosa, lo que evita la formación de fuertes enlaces de hidrógeno entre ellas⁵⁷.

- *Ácido sulfúrico*. El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un compuesto químico inorgánico. Su apariencia varía desde ser incoloro hasta ligeramente amarillo. Además, es soluble en agua en cualquier concentración.⁵⁸ Es reconocido en entornos tanto industriales como de laboratorio. Se distingue por ser un ácido fuerte con propiedades, su capacidad como agente deshidratante de gran potencia, así como su función como agente oxidante fuerte⁵⁹.

Este ácido es comúnmente preferido para los pretratamientos de biomasa lignocelulósica, ya que es el más rentable en comparación con otras alternativas. En condiciones óptimas, con la ayuda de calor los iones de hidronio, se despolimerizan la hemicelulosa hasta descomponerla en sus monómeros⁶⁰.

La sulfuración mejora la selectividad y estabilidad de la reactividad, tal como la eficiencia electrónica del material frente a contaminantes. Por ende, la sulfuración y la magnetización de manera simultánea en el biocarbón potencia la capacidad de adsorción como la recuperabilidad del mismo⁶¹.

1.7 Parámetros en el proceso de adsorción

1.7.1 *pH de adsorción.* El pH es considerado como el factor primordial a tomar en cuenta en el proceso de adsorción, debido a que incide directamente en la solubilidad de los metales y la activación de los grupos funcionales presentes en el material. La influencia de este parámetro se debe a la capacidad de los grupos aminos, amidas, hidroxilos y grupos carboxilos para protonarse, según el pH de la solución en cuestión⁶².

El pH de adsorción de espumas de carbono derivadas de cáscara de cacao puede variar debido a diversos factores, como el proceso de fabricación y las propiedades inherentes del material. En general, estas espumas de carbono suelen tener un rango de pH de adsorción que va desde neutro hasta ligeramente ácido o básico, dependiendo de cómo han sido tratadas y de su composición específica³⁵.

Este parámetro generalmente se establece que mientras aumenta el pH de la solución, se incrementa la eliminación de metales catiónicos mediante el proceso de adsorción, al mismo tiempo que la capacidad de sorción de metales aniónicos tienden a disminuir. En condiciones bajas, la carga de los materiales adsorbentes es positiva. Sin embargo, si el pH es muy elevado, se interrumpe la adsorción y comienza la precipitación⁶³.

1.7.2 *Modelos de isotermas.* La adsorción se suele representar mediante una isoterma, que es una herramienta para entender cómo se distribuyen las moléculas adsorbidas entre una fase líquida y una fase sólida cuando se alcanza el equilibrio en el proceso de adsorción, existen varios modelos isotérmicos que pueden contribuir con estos estudios de equilibrio, pero los más destacados son Langmuir y Freundlich⁶⁴.

1.7.2.1 *Isoterma de Langmuir.* Por lo general, se utiliza una isoterma como una herramienta para comprender la distribución de moléculas adsorbidas entre una fase líquida y una fase sólida cuando se llega al estado de equilibrio en el proceso de adsorción⁶⁴. En la ecuación

1 se observa la fórmula de la isoterma de Langmuir, siendo la forma no lineal, respectivamente⁶⁵.

$$q_e = \frac{Q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (1)$$

Donde:

q_e : representa la cantidad de ion metálico adsorbido (mg. g⁻¹).

Q_{max} : es la capacidad máxima de adsorción de monocapa (mg. g⁻¹).

C_e : representa la concentración del adsorbato en estado de equilibrio (mg. L⁻¹)

b : es la constante en equilibrio (dm³. mg⁻¹).

1.7.2.2 *Isoterma de Freundlich*. Este modelo empírico describe la adsorción en multicapa reversible con afinidades sobre la superficie heterogénea y la distribución no uniforme del calor de adsorción.⁶⁴ En la ecuación 2 se denota formula de manera no lineal⁶⁵.

$$q_e = k_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Donde:

q_e : Cantidad de adsorbato contenido (mg. g⁻¹).

C_e : Representa la concentración del adsorbato en estado de equilibrio (mg. L⁻¹)

k_f : Capacidad de adsorción (mg.g⁻¹)

n : La intensidad de adsorción

1.7.3 *Modelos cinéticos*. Se han introducido modelos de pseudo primer orden (PFO) y de pseudo segundo orden (PSO) para caracterizar la cinética de adsorción en sistemas coloides, y estos modelos se utilizan comúnmente. Sin embargo, su aplicación rara vez se ha respaldado con un mecanismo de adsorción propuesto. En esencia, estos modelos son matemáticamente idénticos a los modelos convencionales basados en cinética de reacción de primer y segundo orden⁶⁶.

1.7.3.1 *Modelo Pseudo de primer orden (PPO)*. Se utiliza para describir la velocidad de adsorción o desorción de sustancias en superficies sólidas. Su función principal es aproximar esta velocidad como proporcional a la concentración de la sustancia en la superficie, simplificando la cinética de reacción. Se emplea comúnmente en procesos de eliminación de contaminantes en tratamientos de aguas residuales y en la adsorción de gases en sólidos porosos. En la ecuación 3 se presenta la ecuación de pseudo primer orden⁴⁷.

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

Donde:

k₁: Es la constante de PFO con referencia a la velocidad de (g.mg⁻¹.min⁻¹)

qe: Cantidad o la capacidad de adsorción en equilibrio (mg. g⁻¹).

qt: Cantidad o capacidad de soluto adsorbido (mg. g⁻¹).

t: tiempo (min).

1.7.3.2 *Modelo Pseudo de segundo orden (PSO)*. Su función principal es representar la cinética de reacción asumiendo que la velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración de la sustancia en la superficie en un momento dado. Este modelo se aplica en estudios de adsorción y desorción en sistemas químicos y ambientales, permitiendo una mejor comprensión y diseño de procesos de interacción entre sólidos y sustancias adsorbentes. En la ecuación 4, se expresa el modelo de pseudo segundo orden⁴⁷.

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

Donde:

k₂:es la constante de velocidad de adsorción (g.mg⁻¹.min⁻¹)

qe: es la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio

qt: es la cantidad de soluto adsorbido (mg.g⁻¹) en el tiempo t

t: tiempo (min)

1.7.4 *Desorción*. El proceso de desorción implica tratar el adsorbente mediante una solución, un disolvente o una combinación de ambos. Este procedimiento permite que la conexión entre el adsorbente y el adsorbato se rompa, generando que el adsorbato de la solución sea liberado. La sustancia empleada como solución o disolvente se llama agente eluyente. Este proceso puede llevarse a cabo mediante tratamiento por lotes o en columna⁶⁷.

Este método es eficaz en la eliminación de metales pesados ya que permite la reutilización de la biomasa como agente adsorbente y recuperador del elemento perjudicial. Se ha identificado materiales disolventes como el metanol, ácido nítrico, hidróxido de sodio, entre otros, que son variables para contribuir al proceso de desorción, eso facilita la recuperación

efectiva de biomasa y regeneración de sistema para su uso continuo en la remoción de metales nocivos ⁶⁸.

La desorción puede realizarse de dos maneras a través de un tratamiento térmico o mediante el uso de agentes desorbentes apropiados. Los grupos ácidos como los carboxilos y lactonas, tienen la capacidad de desorberse en forma de CO₂ con temperaturas de 200 a 650 °C, y los grupos básicos como fenol y carbonilo pueden liberarse en forma de CO y CO₂ en rangos de temperatura de 500 a 1000 °C ⁶⁹.

Los estudios basados en desorción y regeneración sirven para comprender la capacidad de reciclaje del adsorbente impregnado de metal y su posibilidad de ser reutilizado. Estos procesos brindan datos importantes para realizar un análisis económico con el objetivo de disminuir los costes de producción y procesamiento del adsorbente ⁷⁰.

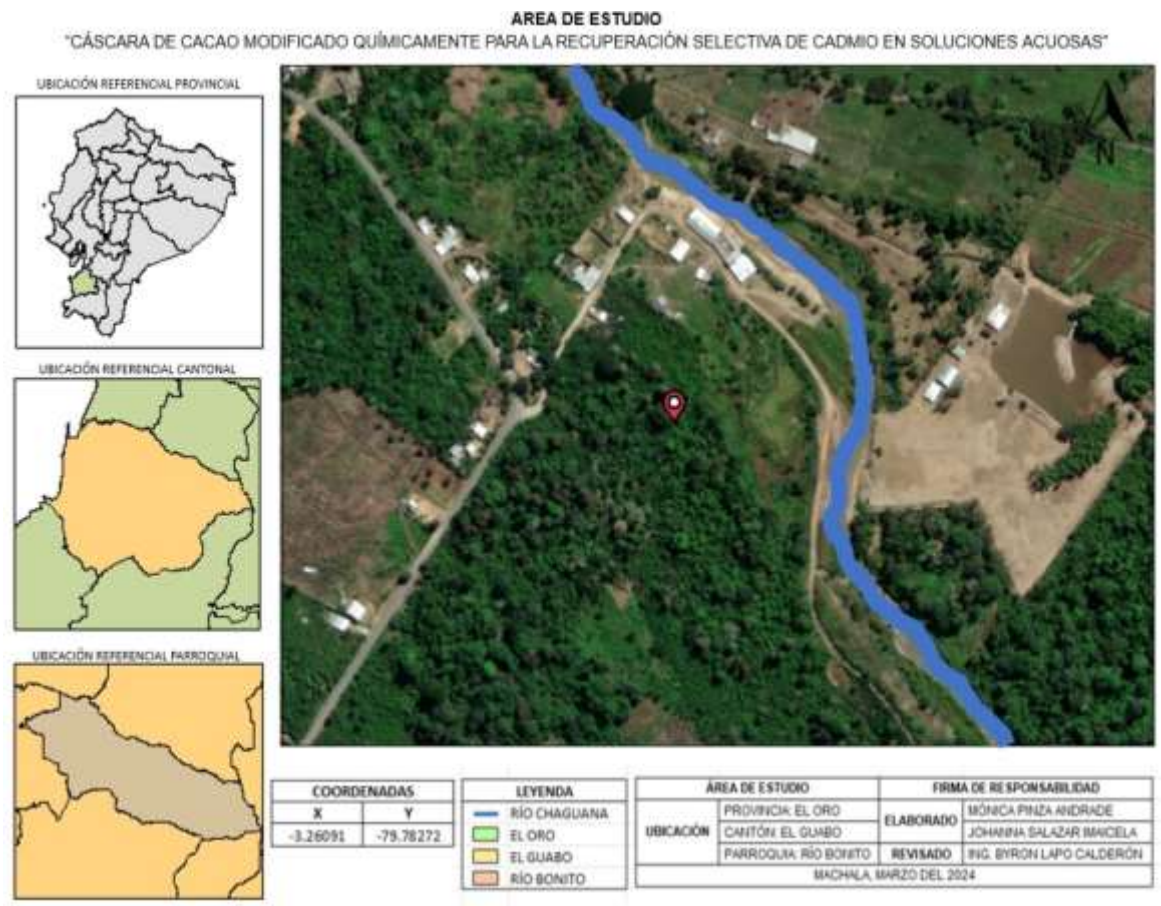
CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 Sujeto o unidades de análisis

2.1.1 *Recolección de la muestra.* Las mazorcas de cacao empleadas para el desarrollo de la modificación química con Tempo y ácido sulfúrico fueron recolectadas en las plantaciones de la Hacienda “Quinta Matilde” situada en la ciudad de El Guabo, en la figura 5 se observa la ubicación geográfica del lugar de donde se obtuvo la materia prima para las modificaciones químicas que se llevó a cabo en la parte experimental.

Figura 5. Ubicación Geográfica Hacienda “Quinta Matilde”.



Fuente: Elaboración propia

2.1.2 *Identificación de variables.* Se tomaron en cuenta las siguientes variables:

Variables independientes. Concentración de cadmio, tiempo, temperatura y velocidad de agitación.

Variables dependientes. Capacidad de adsorción Q_{max} ($mg.g^{-1}$) y pH

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 *Materiales, reactivos y equipos.* Los materiales, reactivos y equipos utilizados en la fase experimental del presente trabajo de investigación se detallan a continuación en la tabla 5.

Tabla 5. Materiales, reactivos y equipos empleados para la fase experimental.

Reactivos	Materiales	Equipos
TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo radical libre, 98 %; Thermo Scientific Chemicals)	Mascarilla	Balanza analítica (SHIMADZU AUX 200)
	Guantes	Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
	Mandil de laboratorio	pH-metro (OHAUS STARTER 5000)
	Varilla de agitación	Campana de extracción (LABCONCO)
	Barras de agitación magnética	Tamiz vibratorio (ROTAP)
Cloruro de cadmio (Cl_2Cd , ACS, 79,5 a 81,0 %; Thermo Scientific Chemicals)	Recipientes para muestra de 30ml, 100ml, 250ml, 500ml y 1000ml	Molino de cuchillas
Bromuro de sodio (NaBr, 97 %; Thermo Scientific Chemicals)	Frascos para reactivos de 500ml y 1000ml	Agitador orbital (INFORS HT CELLTRON)
Hidróxido de sodio (NaOH, 98%, Isolab Chemical)	Embudo	Centrifuga
Ácido nítrico (HNO_3 , 68-70%; Fisher Chemical: USA)	Papel filtro	Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 400, longitud de onda 228,8nm.
	Papel aluminio	
	Matraz de 250 ml y 500ml	
	Tubos Falcón 50ml	
	Piseta	
	Gradillas	
Cloruro de sodio (NaCl, 99,6%; Fisher Chemical: USA)	Balón volumétrico de 25ml, 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml	

Agua destilada	Probeta de 10ml, 25ml,
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ ,95-97%; Fisher Chemical)	100ml
	Pipeta graduada
	Bureta
	Soporte universal
	Pinzas
	Crisoles
	Espátula
	Tamiz de malla 150 µm
	Fundas Zipper
	Desecador

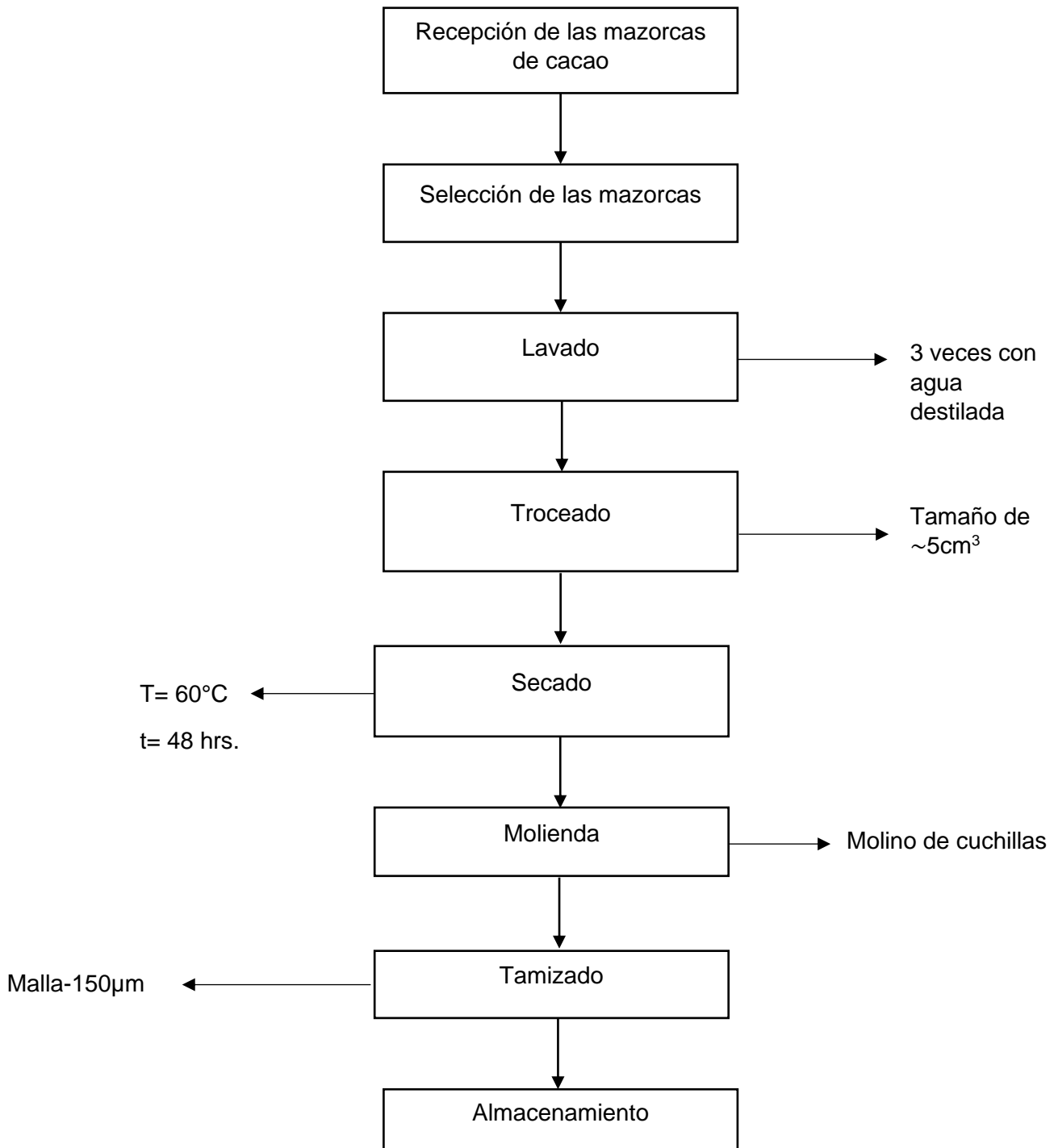
Fuente: Elaboración Propia

2.2.1 *Métodos.* En esta sección se describe los diferentes métodos aplicados a los materiales adsorbentes.

2.2.2.1 *Preparación de la materia prima.* En la preparación de la muestra, el cacao fue recolectado en las plantaciones de la Hacienda “Quinta Matilde”, localizada en la ciudad de El Guabo provincia de El Oro, previo a ello, se procedió a realizar pasos que son de gran importancia para poder realizar el correcto tratamiento, para la parte experimental del adsorbente con la modificación química a partir de las cascara de cacao. Para poder llevar a cabo se realizó la recepción de las mazorcas de cacao, después fueron lavadas 3 veces con agua destilada, seguidamente fueron troceadas con una dimensión aproximadamente de ~ 5cm³, posteriormente, fueron secadas en la estufa a una temperatura de 60°C por un periodo de tiempo de 48 horas.

Al trascurso de ese tiempo, se realizó la molienda en un molino de cuchillas de acero y, después se tamizó manualmente con la malla 150µm, se las almacenó en unas fundas Zipper, para evitar que adsorban humedad. A continuación, se resume el procedimiento en la figura 6.

Figura 6. Diagrama de la preparación de la biomasa a utilizarse (cáscaras de cacao).



Fuente: Elaboración propia

2.2.2.2 *Preparación de la solución Madre de Cadmio 2000 ppm.* Para realizar la solución madre de Cd a 2000ppm se procedió a pesar 0.815g de CdCl₂, cantidad que fue mezclada con 500ml de agua destilada. Para determinar qué cantidad de g de soluto CdCl₂ se requerían para esa concentración y así mismo la alícuota adecuada para realizar la otra concentración se hizo uso de las siguientes ecuaciones:

$$conc * \frac{Pm}{Z} * \frac{V_p}{V_t} \quad (5)$$

Donde:

Conc: Concentración que se desea llegar $\frac{(g)}{L}$

Pm: peso molecular del compuesto $CdCl_2$

Z: peso atómico del elemento (gramos de Cd)

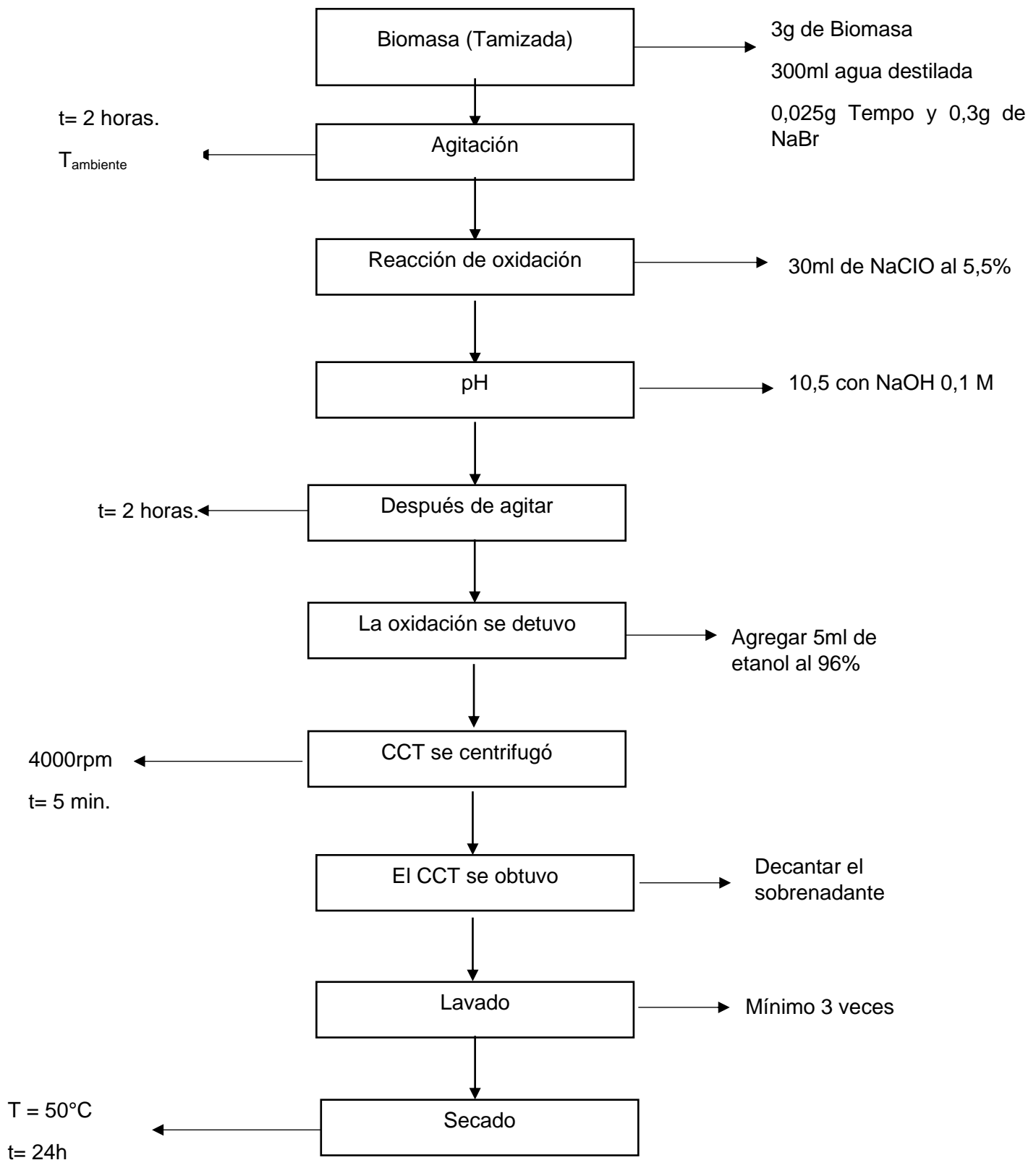
Vp: volumen a preparar (L)

Vt: Volumen total (L)

2.2.2.3 *Obtención del material modificado con TEMPO (CCT) a partir de la cascara de cacao.* Se tomaron 3g de biomasa obtenida del apartado 2.2.2.1, las mismas que van a ser mezcladas con 300ml de agua destilada, 0.025g de Tempo y 0.3g de NaBr. Después se colocó en agitación magnética por un transcurso de 2 horas y mediante este proceso se le agregó 30ml de NaClO a una concentración del 5%, ya que de esta manera se da la reacción de oxidación. El pH al que se requiere llegar es 10.5, el mismo que fue ajustado con NaOH 0.1M y HNO₃ 0.1M.

Luego de las horas dadas se detuvo la oxidación, agregándole 5ml de etanol al 96%. Una vez realizado este paso se llevó la muestra a centrifugación la cual fue transportada por tubos de ensayo para su mejor manipulación a 4000 rpm en un lapso de 5 minutos. Al momento de obtener las muestras de la centrifuga, se llevó a decantación por 24 horas conjuntamente con 3 lavados durante la filtración y finalmente se procedió a secar las muestras a una temperatura de 50°C por 24 h. De esta manera, se obtuvo un material adsorbente a partir de la cascara de cacao modificado con TEMPO (CCT), el cual, será usado para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas. En la figura 7 se indica los pasos de manera resumida como se logró obtener la muestra modificada de CCT.

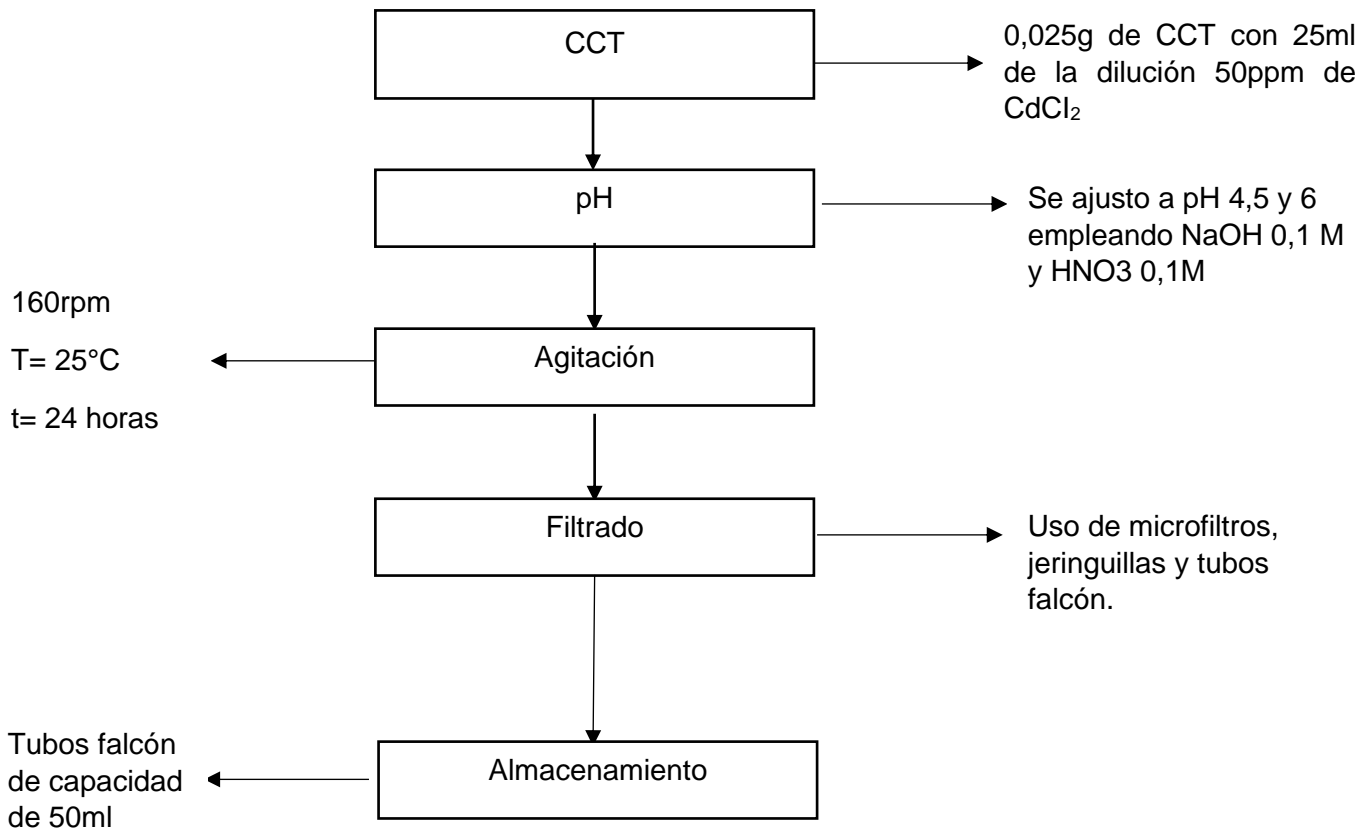
Figura 7. Diagrama de la obtención del material CCT procedente de la cáscara de cacao modificada mediante oxidación por Tempo.



Fuente: Elaboración propia.

A continuación, un resumen de la figura 8 en relación al estudio del pH de la muestra CCT

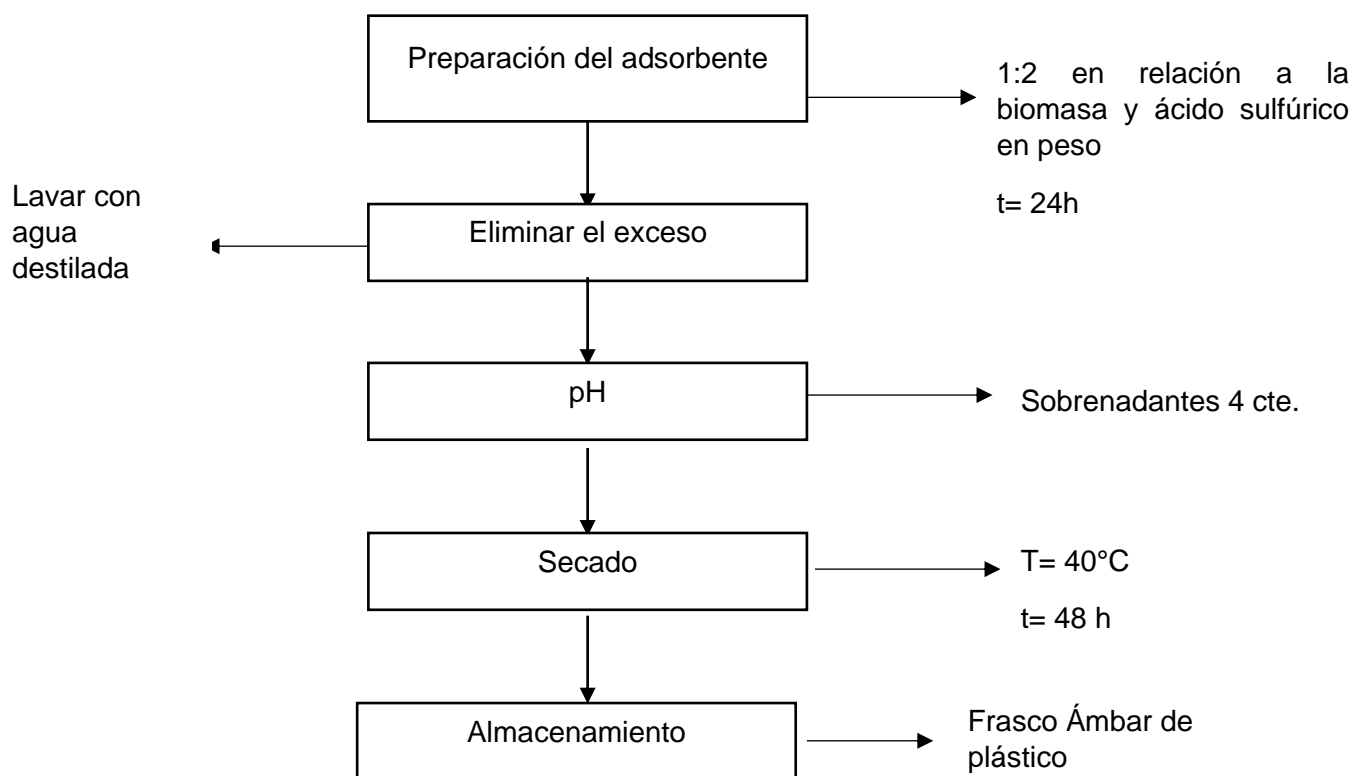
Figura 8. Diagrama del material CCT modificado estudio del pH



Fuente: Elaboración propia

2.2.2.4 *Obtención del material modificado con H₂SO₄ (CCA) a partir de la cascara de cacao.* Se tomaron una relación de 1:2 en relación a la biomasa y el ácido sulfúrico en peso, por lo cual se pesó 6 g de biomasa y 12ml de ácido sulfúrico de concentración 95 a 97%, y se dejó en agitación por 24 horas, posteriormente, se realizaron 5 lavados y se filtró la muestra, el sólido fue sometido a un proceso de secado a una temperatura de 40°C por 48 horas. En la figura 9 se observa el proceso que se utilizó para la obtención de la muestra CCA.

Figura 9. Cáscara de cacao con Modificación química de H₂SO₄ (CCA)



Fuente: Elaboración propia

2.2.2.5 *Estudio de pH.* Se emplearon de forma paralelo los materiales adsorbentes CCA y CCT. El estudio de pH en CCA empezó ajustándose una solución de cadmio de 50 ppm a valores de pH de 3, 5 y 7, los cuales fueron ajustados con HNO₃ y NaOH. Luego, se pesó 0.025 g de CCA al cual se le colocó las soluciones de pH anterior descritas. Las muestras fueron sometidas a proceso de agitación por 24 horas a temperatura ambiente, después de este tiempo, las muestras fueron filtradas con microfiltros. Todos los experimentos fueron desarrollados por duplicado. Finalmente, se almacenaron las muestras en tubos falcón para ser analizados en el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 400 de radiación lámpara de cátodo hueco de llama.

El mismo proceso fue empleado para el material CCT, con la modificación de los valores de pH, los cuales fueron 4, 5 y 6.

2.2.2.6 *Estudio de isotermas de adsorción en CCA y CCT.* Con el pH óptimo obtenido en el estudio de pH se llevó a cabo el estudio de isotermas. Para llevar a cabo este proceso se necesitó pesar 0,025 g de CCT y CCA, a los cuales se agregó 25ml de soluciones a distintas concentraciones de cadmio: 25, 50, 75, 100,150,200, 250, 300, 350,400, 450, 500 ppm. Las muestras fueron sometidas a un proceso de agitación orbital por un transcurso de 24 horas a 160 rpm. Transcurrido ese tiempo, se filtraron las muestras en tubos falcón

de 50 ml. Todos los experimentos fueron desarrollados por duplicado. Finalmente, se almacenaron las muestras en tubos falcón para ser analizados en

2.2.2.7 Estudio de cinética en CCT y CCA. En este estudio se pesó 0.50 g CCT con 500 mL de solución de cadmio 100 ppm, se realizó en periodos de tiempos, donde se tomaron alícuotas representativas para sus respectivos análisis, los tiempos evaluados fueron: 0,5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 minutos y; 5 horas, 8 horas y 24 horas. Las alícuotas fueron centrifugadas y filtradas para ser llevadas a analizar en el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 400 de radiación lámpara de cátodo hueco de llama.

Todos los experimentos fueron desarrollados por duplicado.

Este mismo proceso fue empleado para CCA.

2.2.2.8 Estudio de desorción para CCT y CCA. En esta sección se pesó 0,025g de CCT en 25ml de solución de cadmio a una concentración de 50ppm. El eluyente que se utilizó fue el HNO₃ 0,1 M en la desorción. Una vez pesado y colocado los ml de solución necesarios se lleva a la fase de adsorción en un agitador orbital a 164 rpm durante 24 horas, después de ese tiempo, se procede a filtrar y almacenar la solución filtrada. De este proceso, el sólido que quedó retenido en el papel filtro es secado a una temperatura de 65°C por ~30 min, se pesa el sólido obtenido.

Para la desorción, el sólido obtenido del proceso de adsorción es puesto en contacto con 25 ml de solución eluyente, HNO₃ 0.1 M, por 24 horas en un agitador orbital, luego de ese tiempo se filtra y se almacena la solución filtrada, el sólido retenido en el papel filtro se secó a 65°C por ~30 min; de esta manera, se concluye el primer ciclo de adsorción-desorción. Se repite este mismo proceso por 4 ciclos más, todos los experimentos fueron desarrollados por duplicado y leídos en el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 400 de radiación lámpara de cátodo hueco de llama.

Este mismo proceso fue empleado para CCA.

2.3 Proceso de recolección y análisis de los datos

Todos los experimentos del proceso de adsorción (pH, isothermas de adsorción, cinética de adsorción y desorción), fueron analizados en el equipo Espectrómetro de absorción atómica de radiación lámpara de cátodo hueco de llama de la marca Perkin Elmer AAnalyst 400, la longitud de onda que se utilizó fue de 228,8nm. Los combustibles empleados fueron acetileno y aire donde el valor asignado para los flujos son para acetileno 2.5L/m y aire 10L/m y la abertura SLIT fue de 2.7/1.35. La capacidad máxima de absorción de este equipo para el ion Cd fue de 1mg/L por tanto valores que sobrepasaron este límite de concentración fueron llevadas a diluciones, ya que de esta manera podían ser evaluadas. Por otra parte, los resultados que se obtuvieron fueron procesados y analizados en el programa Origin 2024.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios de adsorción

3.1.1 *Estudio de pH.* El valor del pH es una variable fundamental en el proceso de adsorción, ya que incide en el impacto que tiene el pH en la en el grado de ionización del material adsorbente, alterando la carga de su superficie, lo que puede incrementar o reducir su capacidad de adsorción⁷¹.

Para realizar este estudio se preparó diluciones a 50 ppm ajustándolas a un pH (3, 5 y 7) para el material CCA, mientras que para el material CCT se empleó a un pH de (4, 5 y 6). En la Tabla 6 y 7 se observan los resultados de un pH óptimo para ambos materiales adsorbentes.

Tabla 6. Resultados de estudio pH para material CCA.

Nomenclatura	pH	Qmax	% Adsorción
CCA	3	6,33864542	38,0512652
CCA	5	9,92391304	73,48669077
CCA	7	5,87749004	46,58560631

Fuente: Elaboración propia

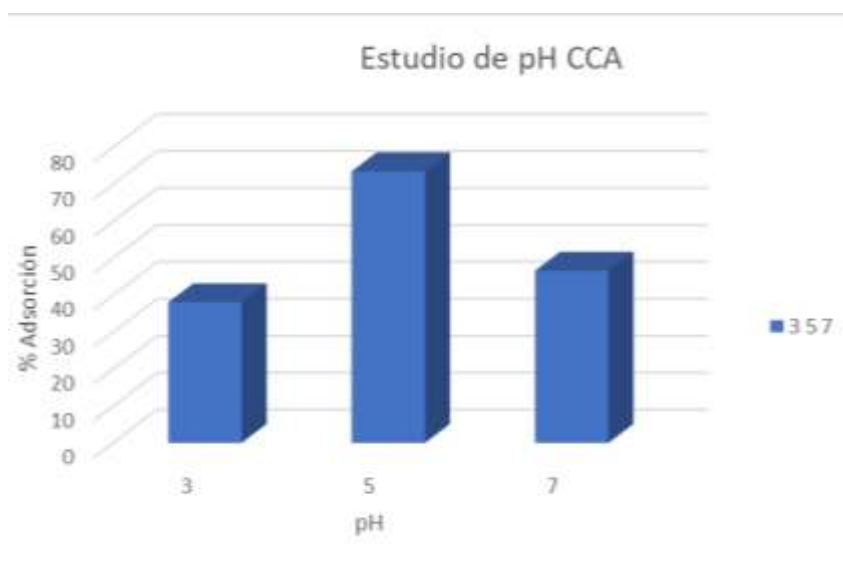
Tabla 7. Resultados de estudio pH para material CCT.

Nomenclatura	pH	Qmax	% Adsorción
CCT	4	14,04662698	91,5280973
CCT	5	13,48917323	86,9339468
CCT	6	14,265	95,826487

Fuente: Elaboración propia

En la figura 10 se puede observar que el pH óptimo para adsorber cadmio en el material CCA es pH 5 con un porcentaje de adsorción de 73,48%.

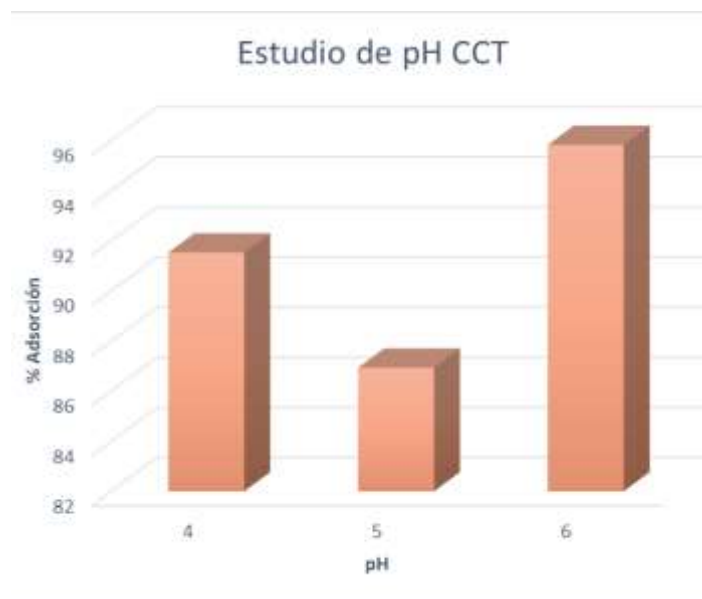
Figura 10. Estudio de pH CCA.



Fuente: Elaboración propia

Mientras que en la figura 11, se observa que el pH óptimo es 6 para adsorber cadmio en el material CCT con un porcentaje de adsorción de 95.82%

Figura 11. Estudio de pH CCT.



Fuente: Elaboración propia

Los resultados del presente estudio realizado tienen afinidad a otro trabajo de investigación donde se implementó hueso de nanche en soluciones acuosas para adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} , en el que se utilizó valores de pH de (3, 4 y 5), donde el resultado óptimo para este estudio fue un pH 5 con un porcentaje de adsorción de 82% para el plomo. Esto se debe a

que, a medida que el pH aumenta, se incrementa la cantidad de plomo adsorbido, mejorando así la eficiencia de adsorción a un pH 5⁷².

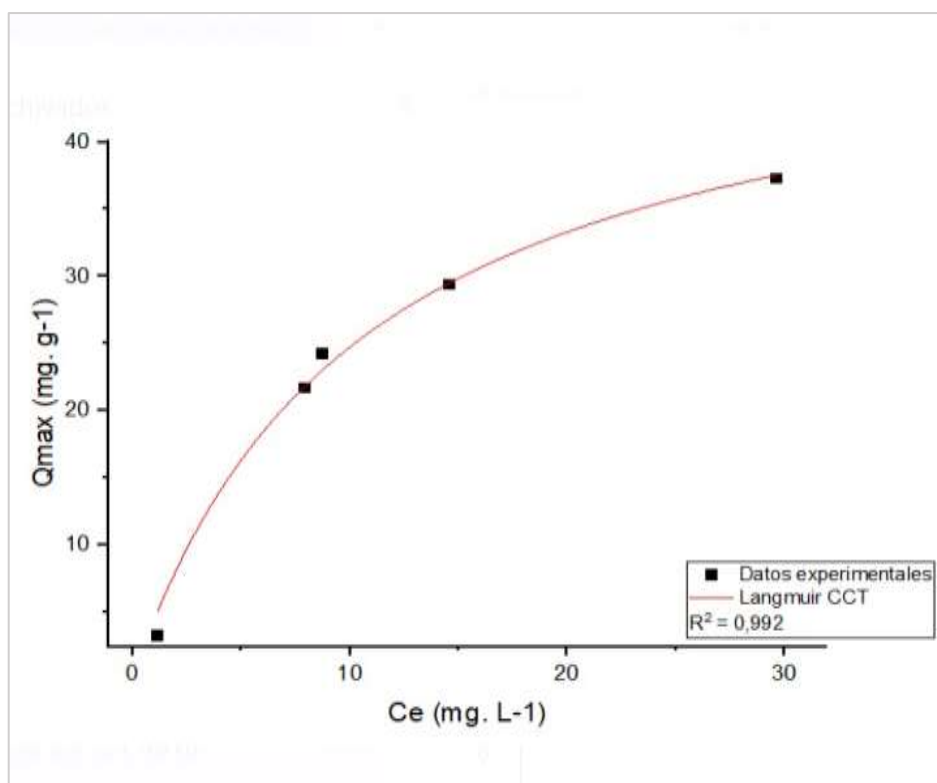
El pH en solución acuosa desempeña un papel fundamental en los procesos de adsorción de metales en diversos adsorbentes. Esto se debe a que los iones de hidrógeno actúan como adsorbatos competitivos. La capacidad de adsorción está influenciada por la superficie del adsorbente y distribución de las especies químicas del metal⁷³.

3.1.2 *Estudio de adsorción.* En el presente estudio equilibrio, también conocido como estudio de isothermas de adsorción, medio por el cual se dará a conocer el punto de equilibrio entre el adsorbato-adsorbente cuando este llegue al estado en el cual la cantidad material adsorbida en la superficie de dicho adsorbente se mantiene constante⁷⁴.

Isoterma de Langmuir CCT y CCA. En este modelo matemático hace referencia a que tiene una adsorción en la monocapa y ese produce una estructura homogénea, entonces esto implica que los sitios activos de adsorción son iguales y así mismo la energía⁷⁵.

Considerando el pH adecuado, se llevó a cabo el análisis de isothermas para el material adsorbente CCT. En la figura 12, se aprecia la correspondencia adecuada entre los datos experimentales y el ajuste con el modelo matemático aplicado (no lineal) Langmuir.

Figura 12. Isotherma de Langmuir CCT.



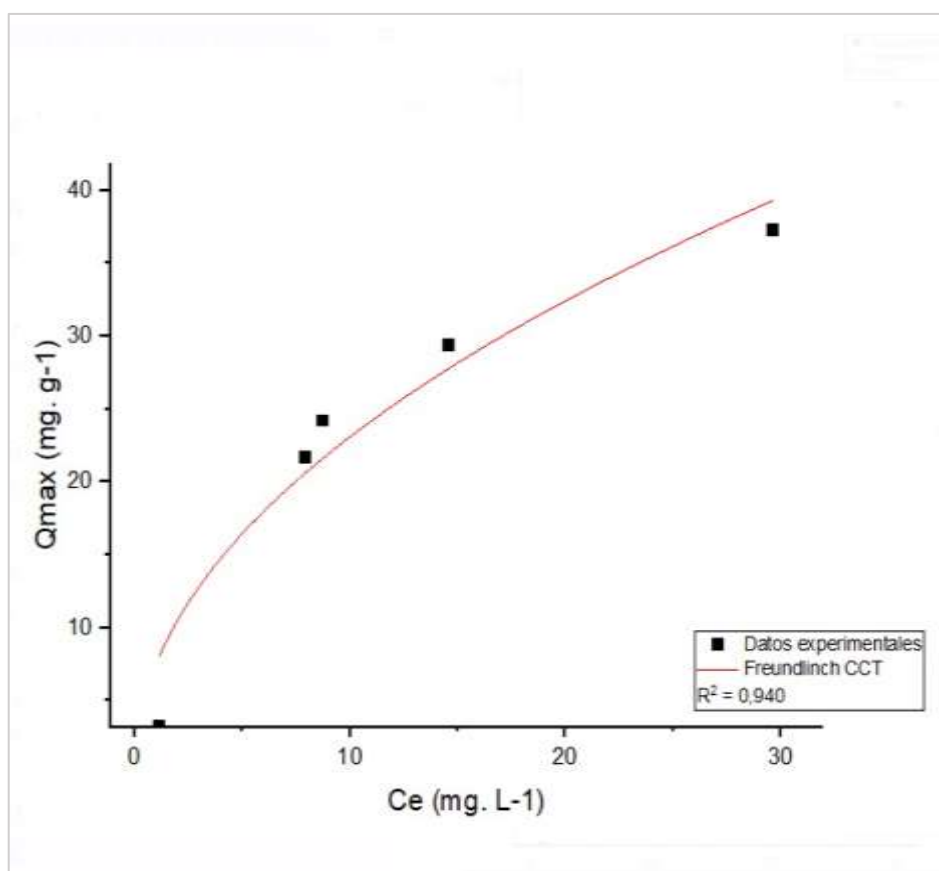
Fuente: Elaboración propia

Parámetros: Dosis 1g.L^{-1} , pH: 5, Agitación: 160 rpm, Volumen: 25ml, Tiempo de contacto: 24 horas, Temperatura: 25°C .

Isoterma de Freundlich CCT y CCA. Este modelo matemático es de superficie irregular debido a ello hace que la capacidad de adsorción este en aumento continuo siempre y de esta manera tiende a incrementar la concentración de iones metálico⁷⁵.

A continuación, en la figura 13 se observa el ajuste de los datos experimentales CCT con el modelo matemático de equilibrio no lineal Freundlich.

Figura 13. Isoterma de Freundlich CCT.



Fuente: Elaboración propia

Parámetros: Dosis 1g.L^{-1} , pH: 5, Agitación: 160 rpm, Volumen: 25ml, Tiempo de contacto: 24 horas, Temperatura: 25°C .

En la Tabla 8, se presentan los resultados obtenidos de los modelos matemáticos no lineales de Langmuir y Freundlich realizados en la modificado CCT utilizando el software estadístico Originlab 2024.

Tabla 8. Resultados obtenidos de Isotermas del material CCT.

Modelo				
Matemático	Fórmula	Parámetros	Valores	Unidades
(No lineal)				
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$	Qmax	50,97457	mg.g ⁻¹
		b	0,09422	-
		R ²	0,992	-
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{\frac{1}{n}}$	k _f	7,47416	mg.g ⁻¹
		n	2,04094	-
		R ²	0,940	-

Fuente: Elaboración propia

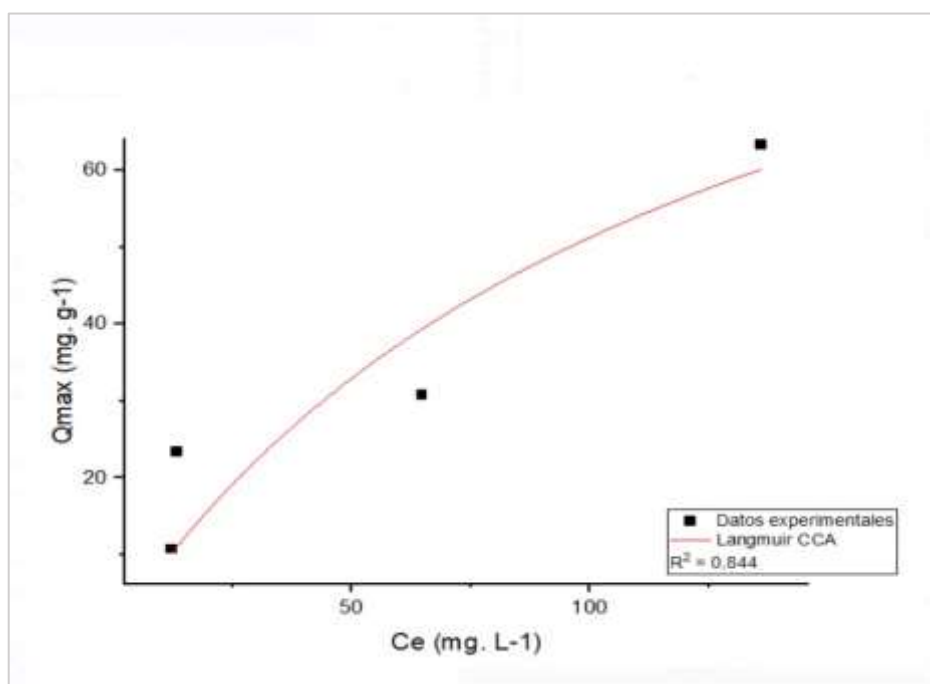
La relación entre los iones de Cd⁺² y el material adsorbente, produjo como consecuencia un coeficiente de correlación de R² = 0,992 para la isoterma de Langmuir, y para la isoterma de Freundlich el R² = 0,940 como coeficiente de correlación, estos valores obtenidos dan a conocer que el modelo matemático no lineal que mejor se ajustó a este material adsorbente modificado químicamente con reactivo Tempo (CCT), fue el de modelo de isotermas de Langmuir.

Por otra parte, se ha realizado estudios en el cual han usado cáscara de papa sin modificaciones para la biosorción de Cd⁺² en soluciones acuosas el modelo de isotermas de Langmuir se lo llevo a cabo con excelentes resultados y este modelo es unas de las isotermas utilizadas, tiene una suposición básica en la ubicación de sitios específicos que generalmente están repartidos imperceptiblemente a lo largo de la superficie del adsorbente. EL coeficiente de correlación de R² = 0,97 para el modelo matemático de Langmuir y R² = 0.96 para el modelo matemático de Freundlich⁷⁶.

Entonces se puede designar que el modelo matemático que se ajusto es a isotermas de Langmuir de acuerdo a los datos experimentales. Entonces se puede deducir que la adsorción de los iones del analito es correspondiente a una superficie homogénea con cobertura monocapa. Pero a pesar de que haya resultado beneficioso este modelo de isoterma, Freundlich se ajustó a valores que indican que tienden a ser de un buen ajuste de acuerdo a los valores experimentales siendo este un sistema de multicapa de cobertura heterogénea⁷⁶.

En la figura 14, Se muestra el modelo de isoterma de Langmuir relacionado al material CCA y su ajuste de acuerdo a los datos experimentales establecidos.

Figura 14. Isoterma de Langmuir CCA.

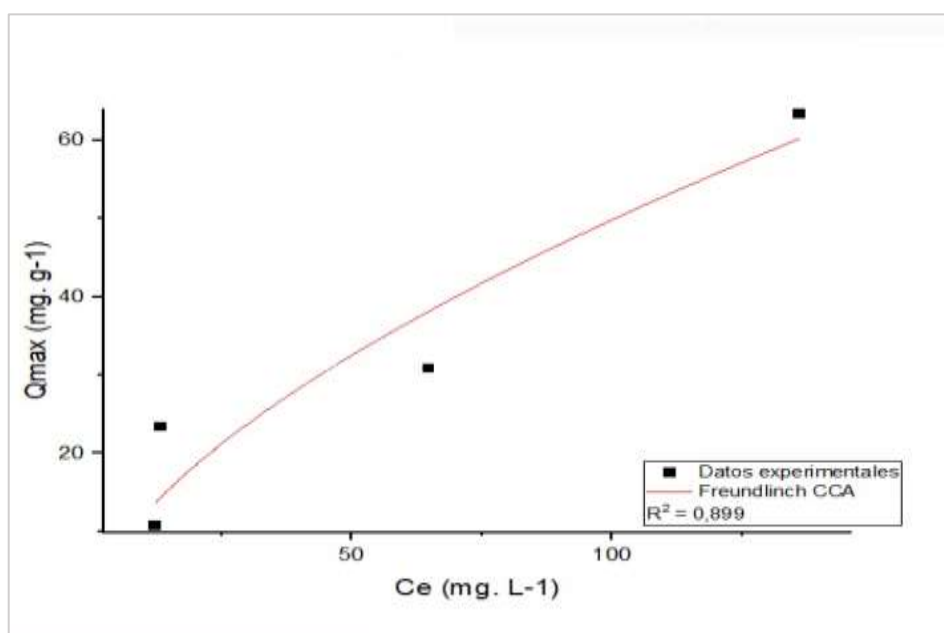


Fuente: Elaboración propia

Parámetros: Dosis 1g.L^{-1} , pH: 5, Agitación: 160 rpm, Volumen: 25ml, Tiempo de contacto: 24 horas, Temperatura: 25°C .

De acuerdo a la figura 15, se observa el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich empleado en el Adsorbente CCA.

Figura 15. Isoterma de Freundlich CCA.



Fuente: Elaboración propia

Parámetros: Dosis 1g.L⁻¹, pH: 5, Agitación: 160 rpm, Volumen: 25ml, Tiempo de contacto: 24 horas, Temperatura: 25°C.

A continuación, en la tabla 9 un resumen de los valores obtenidas a partir de los datos experimentales ajustados a las dos modelos matemáticos anteriormente mencionadas.

Tabla 9. Resultados obtenidos de Isotermas del material CCA.

Modelo	Matemático	Fórmula	Parámetros	Valores
				Unidades
				(No lineal)
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$		Qmax	115,426 mg.g ⁻¹
			b	0,00799 -
			R ²	0,84444 -
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{\frac{1}{n}}$		k _f	2,93572 mg.g ⁻¹
			n	1,62619 -
			R ²	0,89917 -

Fuente: Elaboración propia

En el presente estudio, se evaluaron los resultados obtenidos en relación con la adsorción del material adsorbente CCA, produjo como consecuencia un coeficiente de correlación de R² = 0,84444 para la isoterma de Langmuir, y para la isoterma de Freundlich el R² = 0,89917 como coeficiente de correlación, estos valores obtenidos dan a conocer que el modelo matemático no lineal que mejor se ajustó a este material adsorbente modificado químicamente con ácido sulfúrico (CCA), fue el de modelo de isotermas de Freundlich.

Según la investigación, titulada “Adsorción de iones metálicos en residuos agrícolas modificados químicamente” da a conocer que en relación a los residuos lignocelulósicos con modificaciones químicas (ácido sulfúrico), de acuerdo a resultados obtenidos el modelo que se le ajusto fue de isotermas de Langmuir con un coeficiente de correlación R² =0,987 y de la isoterma Freundlich R² =0,985. Sin embargo, no se desmerece este ajuste evaluado en la presente investigación, ya que también tiene una correlación no lineal muy buena dada la relevancia de los modelos de adsorción en la interpretación de los procesos que interactúan los solutos y adsorbentes⁷⁷.

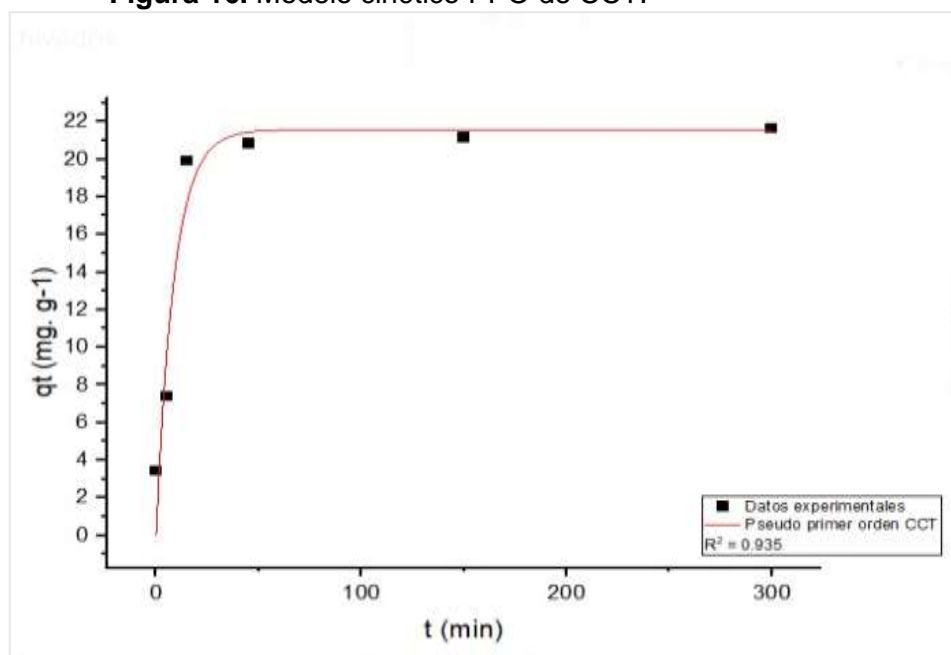
De acuerdo a la investigación, titulada “Separación por adsorción de cadmio disuelto de una solución acuosa utilizando (Ziziphus Spina-Christi) como adsorbente” denota que al hacer uso de un residuo orgánico como adsorbente” aplicando el modelo de isothermas no lineal Langmuir obtuvo una $R^2=0,803$ y en Freundlich $R^2=0,8673$ asumiendo que el modelo que se ajusta mejor es Freundlich, entonces este es una cobertura de multicapas y heterogénea en la adsorción de cadmio disuelto. Al realizar una comparación con los resultados de este material adsorbente CCA destaca similitudes acordes al modelo siendo de gran relevancia para el desarrollo de recuperación de ion de interés presente en soluciones acuosa⁷⁸.

3.1.3 *Estudio Cinética de adsorción.* Este estudio abarca el efecto del tiempo de contacto entre el adsorbato-adsorbente, ya que de esta forma se puede demostrar que cantidad del adsorbato se queda adherido en el material adsorbente referente al tiempo⁷⁹. En esta ocasión los materiales CCT y CCA iniciando desde un tiempo cero hasta el tiempo final de contacto. Para poder llevar a cabo este análisis se ajustaron a dos modelos cinéticos siendo estos de Pseudo de primer orden y Pseudo de segundo orden y así poder determinar si es afín a los datos experimentales.

Modelo cinético de Pseudo primer orden aplicado al material CCT y CCA. De acuerdo a los datos experimentales en relación al adsorbato-adsorbente y el tiempo de contacto.

A continuación, se puede evidenciar en la Figura.16 el ajuste para el analito de interés con el modelo cinético no lineal (PPO).

Figura 16. Modelo cinético PPO de CCT.

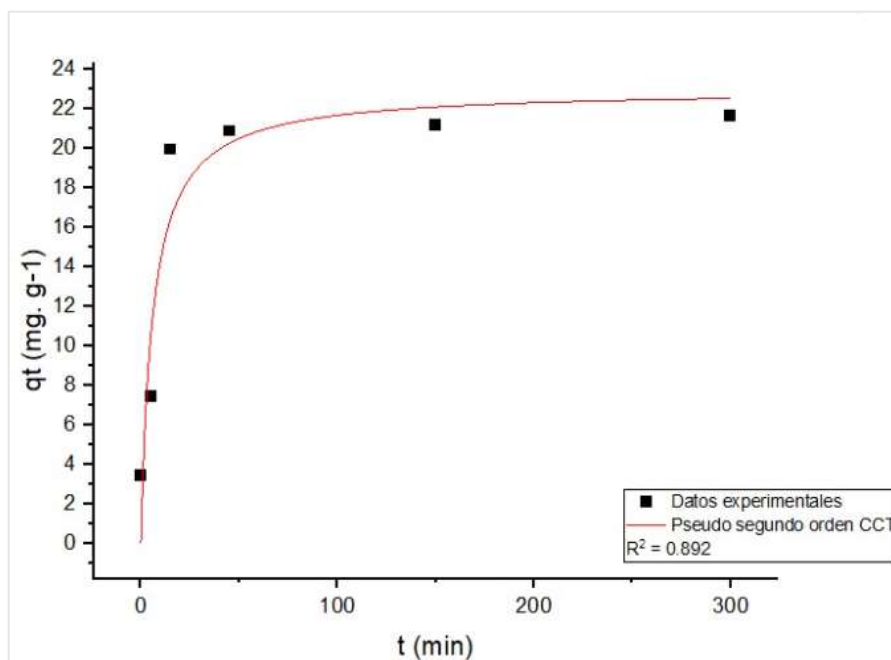


Fuente: Elaborado por los autores

Parámetros: Dosis $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH: 5, Agitación: 70 rpm, Volumen: 25ml, Tiempo: 24 horas, Temperatura: 25°C , Concentración inicial 100ppm.

Modelo cinético Pseudo segundo orden aplicado al material CCT y CCA. En la figura 17 se puede observar el modelo de PSO para el adsorbente CCT.

Figura 17. Modelo cinético PSO de CCT.



Fuente: Elaborado por los autores

Las curvas evaluadas en las figuras 16 y 17 del estudio de cinética de adsorción, describen que al comienzo de la adsorción es rápida y mantiene su ritmo con el transcurso del tiempo dando como resultado para las dos figuras que el equilibrio cinético se dio en a los 300 minutos aproximadamente.

Los resultados del estudio cinético están expresados en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados obtenidos del estudio cinético para Cd²⁺ en el material CCT.

Modelo				
Matemático	Fórmula	Parámetros	Valores	Unidades
(No lineal)				
Pseudo primer orden	$qt = qe(1 - e^{-k_1*t})$	qe	21,55874	mg.g ⁻¹
		k1	0,11491	-
		R ²	0,935	-
Pseudo segundo orden	$qt = \frac{qe^2*k_2*t}{qe*k_2*t+1}$	qe	22,95483	mg.g ⁻¹
		k2	0,00719	-
		R ²	0,892	-

Fuente: Elaboración propia

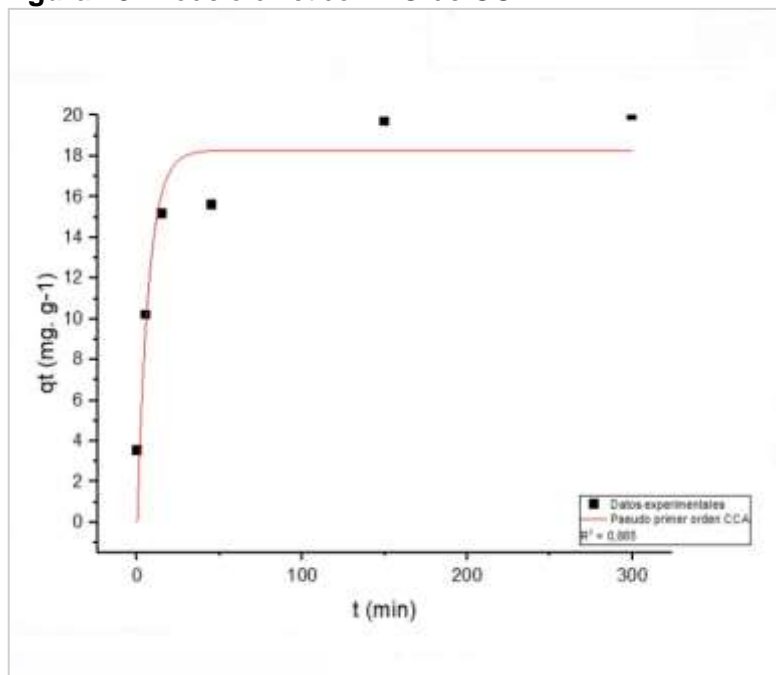
La elección del modelo cinético adecuado es esencial para comprender la dinámica de la adsorción de iones metálicos. En nuestro estudio se ha utilizado los modelos de Pseudo de primer orden y Pseudo de segundo orden no lineal, en el cual se puede evidenciar a través de la Tabla 10, que el modelo que más se ajusta acorde a los datos experimentales es el de Pseudo de primer orden con un valor de R² = 0,935 y para el segundo orden es R² = 0,892 respectivamente.

Según la investigación titulada “Separación por adsorción de cadmio disuelto de una solución acuosa utilizando (Ziziphus Spina-Christi) como adsorbente” plantea que el modelo cinético que se ajusta al coeficiente de correlación es Pseudo de primer orden es R²=0,9759 y para el Pseudo de segundo orden = 0,9735⁷⁸.

Relacionando esta afirmación con los resultados obtenidos de este estudio sobre el adsorbente CCT, se puede concluir que la fase inicial se adecuó al modelo de pseudo de primer orden, indicando una dependencia de la velocidad de adsorción con la concentración de cadmio. Es decir, esto implica que la velocidad de la adsorción es proporcional a la concentración de Cd (II), ya que a medida que aumenta el tiempo la adsorción se aproxima de manera progresiva a alcanzar el estado de equilibrio. En comparación con la investigación de Yousif et en 2022 menciona que el ajuste del modelo pseudo de segundo orden también cuenta con un coeficiente de correlación muy bueno, pero se debe de optar por el valor con mayor significancia numérica, el cual se ajusta de manera más favorable al modelo⁷⁸.

En la figura 18, representa de manera efectiva el modelo cinético de primer orden para el material CCA, proporcionando una visión que refuerza el ajuste de este estudio cinético.

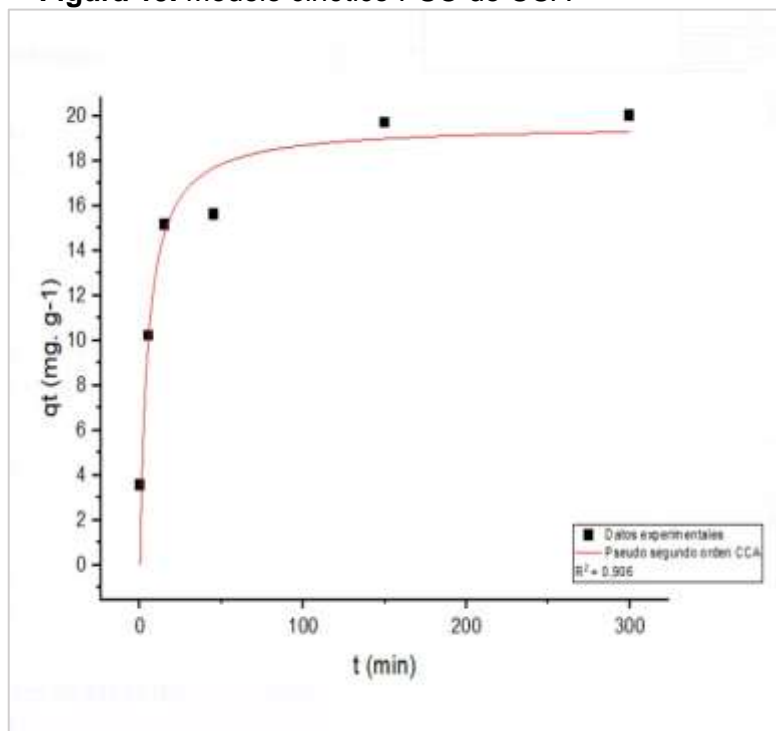
Figura 18. Modelo cinético PPO de CCA.



Fuente: Elaborado por los autores

A continuación, en la figura 19, permite observar cómo se da el modelado de segundo orden determinado del estudio cinético del adsorbente CCA.

Figura 19. Modelo cinético PSO de CCA



Fuente: Elaborado por los autores

Las curvas evaluadas en las figuras 18 y 19 del estudio de cinética de adsorción CCA, describen que al comienzo de la adsorción es rápida y mantiene su ritmo con el transcurso del tiempo dando como resultado para la figura 18, el equilibrio cinético se dio en a los 150 minutos aproximadamente. Y para la figura 19 el equilibrio cinético se observa que es en los 300 minutos aproximadamente.

La Tabla 11, representa los resultados de las pruebas del estudio cinético aplicado en el adsorbente CCA.

Tabla 11. Resultados obtenidos del estudio cinético para Cd⁺² en el material CCA.

Modelo				
Matemático	Fórmula	Parámetros	Valores	Unidades
(No lineal)				
Pseudo primer orden	$qt = qe(1 - e^{-k_1*t})$	qe	18,28096	mg.g ⁻¹
		k1	0,14446	-
		R ²	0,86524	-
Pseudo segundo orden	$qt = \frac{qe^2*k_2*t}{qe*k_2*t+1}$	qe	19,59785	mg.g ⁻¹
		k2	0,0104	-
		R ²	0,90698	-

Fuente: Elaboración propia

El análisis de este estudio cinético del material CCA dio como resultado un coeficiente de relación de Pseudo primer orden R² = 0,86524, mientras más cercano a 1 sea la correlación, mejor es para un buen ajuste del modelo y para el Pseudo segundo orden R²= 0,90698 indica aún mejor el ajuste del coeficiente de correlación. Entonces podemos decir que el coeficiente de PSO describe mejor el comportamiento cinético de la adsorción para el material CCA.

En ámbitos generales estos dos modelos presentan un buen ajuste a los datos, pero evidentemente el que tiene más peso es PSO puesto que tiene un R² mayor. Lo cual indica que el proceso de adsorción puede ser más complejo y puede implicar interacciones múltiples entre el adsorbato-adsorbente, considerando así la saturación de los sitios activos en la superficie del adsorbente.

En la Tabla 12, se da a conocer materiales de residuos orgánicos donde se han ajustado al modelo de Langmuir y de tal manera que se pueda comparar con el valor aplicado en el material de estudio.

Tabla 12. Materiales adsorbentes de residuos lignocelulósicos aplicados a la eliminación de Cd (II) en soluciones acuosas.

Materiales adsorbentes de residuos lignocelulósicos aplicados a la eliminación de Cd (II) en soluciones acuosas

Material	Modelo de Isotherma	q _{max} (mg.g ⁻¹)
Cáscara de arroz	Langmuir	16,7
Cáscara de batata	Langmuir	18,9
Cáscara de nuez	Langmuir	8,3
Polvo de hojas de Teca	Langmuir	29,94
CCT	Langmuir	50,97

Fuente: Elaboración propia

A continuación, en la Tabla 13, se denota un cuadro comparativo con las condiciones finales luego de haber realizado todos los estudios y ajustes de los distintos modelos acorde a los datos experimentales expuestos en la misma.

Tabla 13. Análisis comparativo de los resultados finales de los materiales CCT y CCA con los parámetros óptimos para cada modificación química.

Análisis comparativo de los resultados finales de los materiales CCT y CCA con los parámetros óptimos para cada modificación química

Material	pH	Modelo de Isotherma (R ²)	Modelo cinético(R ²)	Eficiencia de desorción (%)
CCT	6	Langmuir (0,992)	PPO (0,935)	97,69
CCA	5	Freundlich (0,899)	PSO (0,907)	84,32

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 14. Se puede evidenciar los distintos residuos orgánicos modificados con agentes químicos.

Tabla 14. Residuos lignocelulósicos modificados con agentes químicos para la eliminación de cadmio (II) en soluciones acuosas

Residuos lignocelulósicos modificados con agentes químicos para la eliminación de cadmio (II) en soluciones acuosas.

Adsorbente	Agente modificador	q _{max} (mg. g ⁻¹)
Cáscara de arroz	NaOH	20,24
Fibra de cáscara de piña	Anhídrido succínico	34,18
Paja de trigo	Urea	39,22
Cáscara de Lathyrus sativus	Introducción de grupos tio	52,80
Cáscara de naranja	Ácido mercaptoacético	136,05
Cáscara de naranja	Copolimerización injertada	293,3
Cáscara de anacardo	H ₂ SO ₄	436,7
Quitina	2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-1-oxilo	207,9

Fuente: ⁸⁰

3.1.3 Estudio de desorción. Los estudios de desorción desempeñan una función fundamental ya que han sido empleados para analizar y evaluar la capacidad de regeneración y potencial de reciclaje del material adsorbente⁸¹.

Para el estudio de desorción de ambos materiales adsorbentes (CCA y CCT) se empleó una solución de cadmio a 50 ppm con un pH 5, utilizando HNO₃ a 0.1 M como eluyente. En la tabla 15, se observa la comparación entre un material modificado con ácido sulfúrico y TEMPO, donde en el primer ciclo del material CCT obtuvo un porcentaje de desorción de 97,69%, y para el primer ciclo un porcentaje de desorción de 84,32% en el material CCA.

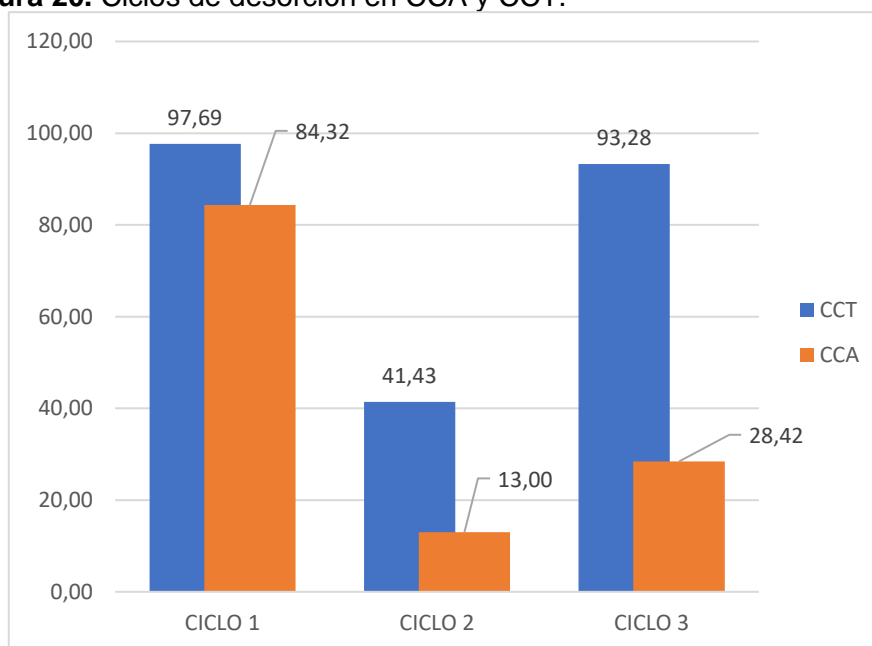
Tabla 15. Comparación entre un material modificado con ácido sulfúrico y TEMPO.

CCA		CCT	
CICLO 1	84,32	CICLO 1	97,69
CICLO 2	13,00	CICLO 2	41,43
CICLO 3	28,42	CICLO 3	93,28

Fuente: Elaboración propia

En la figura 20 se puede observar gráficamente la diferencia de remoción de Cd en tres ciclos diferentes para materiales modificados CCA y CCT

Figura 20. Ciclos de desorción en CCA y CCT.



Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos indican que no existen diferencias significativas entre los materiales estudiados en lo que respecta a la remoción del contaminante. Esto se asemeja al estudio de mecanismos de adsorción cuantitativa de iones cadmio/plomo adsorbido sobre biocarbón donde la cantidad de adsorción de Cd^{2+} tiene porcentajes mayores a 82.37%, esto muestra que con el paso del tiempo de desorción se observa una mayor liberación de Cd^{2+} en la solución⁸¹.

La elección del eluyente puede tener un impacto significativo en el proceso de desorción del material adsorbente. En el artículo que se presta para esta discusión se observó una alta cantidad de desorción al emplear ácido clorhídrico (HCl)⁸¹. De acuerdo al presente estudio se utilizó ácido nítrico (HNO₃) donde también se obtuvieron buenos resultados. Esto puede deberse a la atracción electrostática entre los iones cargados y las propiedades químicas del eluyente, es decir la interacción entre los grupos funcionales de los materiales adsorbentes y los iones cargados se ve influenciada por el origen ácido o alcalino del eluyente. Por ende, para obtener un proceso eficiente de desorción se tiene que tener en cuenta la interacción del material y los contaminantes para así obtener una mayor liberación de los iones adsorbidos⁸².

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

Se obtuvo dos materiales adsorbentes a partir de cáscaras de cacao, los cuales fueron modificados químicamente con dos reactivos: ácido sulfúrico (CCA) y TEMPO (CCT). Estos fueron utilizados para los estudios de pH, isotermas, cinética y desorción.

Acorde a los resultados del estudio de pH para la recuperación selectiva de cadmio este obtuvo su mayor adsorción para el material CCA con un pH de 5, mientras que para el material CCT con un pH de 6. Por ello se utilizó este ajuste para los demás estudios.

Referente a las isotermas de adsorción, el modelo matemático que presentó un mejor ajuste para el adsorbente CCT el cual fue isoterma de Langmuir, donde su R^2 fue 0,992 y su capacidad de adsorción de 50,97457 mg. g⁻¹, y para el material CCA su coeficiente R^2 de 0,899 y adsorbancia de 2,93 mg. g⁻¹ adaptándose a la isoterma de Freundlinch, Por ende, se concluye que para este estudio los resultados favorables los tiene el material CCT con el modelo de Langmuir.

Para estudios de cinética, se trabajó con modelos cinéticos de Pseudo de primer orden y Pseudo de segundo orden, dando como resultado un ajuste cinético a Pseudo de primer orden para el material de CCT con un R^2 de 0,935 y q_e de 21,558 mg. g⁻¹, y para el material CCA con un resultado de R^2 de 0,906 y una q_e de 19,59785 mg. g⁻¹. Concluyendo favorablemente que Pseudo de primer orden se ajustó mejor a este estudio de adsorción para el material CCT y el de Pseudo de segundo orden para el material CCA.

Por último, estudios de desorción ambos materiales adsorbentes tuvieron mayor porcentaje de desorción en el primer y tercer ciclo para CCT con un 97.69% y 93.28%, mientras que para CCA un resultado de 84,32% y 28,42%. Concluyendo así que el material CCT tiene mayor desorción que el material CCA en el primer y tercer ciclo.

CAPÍTULO V

5. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones se sugiere que se modifiquen los parámetros de oxidación como: material adsorbente, activador químico, tiempo de agitación, pH. Esto permitirá hacer comparaciones sobre la eficiencia en la eliminación de metales pesados.

Se recomienda llevar a cabo más investigaciones con el fin de conocer la durabilidad y la capacidad de regeneración del material adsorbente utilizando pirolisis y el reactivo TEMPO.

Para próximos estudios sobre adsorción, se sugiere incorporar otros agentes químicos para modificar el material adsorbente y así poder determinar cuál es el más propicio para la adsorción del contaminante.

En relación a todos los resultados realizados en la presente investigación, se recomienda la incorporación de cáscaras de cacao para utilizarlo como material adsorbente es factible por su viabilidad económica, y también por su sostenibilidad ambiental. Además, su utilización puede contribuir a la eficiencia económica al convertir un desecho en un recurso valioso. Con los estudios realizados se concluye que el material CCT tiene un mejor desempeño en remoción de Cd a diferencia de la CCA sus porcentajes son bajos y no cumplen con las expectativas del estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Sheikh, M. C.; Hasan, M. M.; Hasan, M. N.; Salman, M. S.; Kubra, K. T.; Awual, M. E.; Waliullah, R. M.; Rasee, A. I.; Rehan, A. I.; Hossain, M. S.; Marwani, H. M.; Islam, A.; Khaleque, M. A.; Awual, M. R. Toxic Cadmium (II) Monitoring and Removal from Aqueous Solution Using Ligand-Based Facial Composite Adsorbent. *J Mol Liq* **2023**, *389*, 122854. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.122854>
- (2) Ramón De Los Santos, C.; Barajas Fernández, J.; Pérez Hernández, G.; Hernández Rivera, M. Á.; Díaz Flores, L. L. Adsorption of Copper (II) and Cadmium (II) in Aqueous Suspensions of Biogenic Nanostructured CaCO₃. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2019**, *58* (1), 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.003>
- (3) Alraddadi, S. Utilization of Nano Volcanic Ash as a Natural Economical Adsorbent for Removing Cadmium from Wastewater. *Heliyon* **2022**, *8* (12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12460>
- (4) Mero, M.; Pernía, B.; Ramírez-Prado, N.; Bravo, K.; Ramírez, L.; Larreta, E.; Egas, F. Concentration of Cadmium in Water, Sediments, Eichhornia Crassipes and Pomacea Canaliculata in the Guayas (Ecuador) River and Tributaries. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **2019**, *35* (3), 623–640. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.09>
- (5) De, C.; Ambiental, I. Universidad agraria del ecuador facultad de ciencias agrarias propuesta para la elaboración de carbón activado a partir de mazorca de cacao (theobroma cacao) para el pre-tratamiento de agua residual de lubricadora. 2019. <https://cia.uagraria.edu.ec/Archivos/ESTEVES%20LOPEZ%20JOSE%20ROBERTO.pdf>
- (6) Sun, X.; Zhu, J.; Gu, Q.; You, Y. Surface Modified Chitin by Tempo Mediated Oxidation and Adsorption of Cd(II). *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2018**, *555*, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.041>
- (7) Pérez Antolínez, L. L.; Paz Astudillo, I. C.; Sandoval Aldana, A. P.; Peñaloza Atuesta, G. C. Uso de Cáscara de Cacao (Theobroma Cacao) Para La Remoción de Cromo En Solución Acuosa. *Revista EIA* **2020**, *17* (34), 1–13. <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1393>

- (8) Pavón, S.; Thelma, B.; Campos, E.; Olgúin, M. Remoción de Níquel, Cadmio y Zinc Del Agua, Utilizando Clinoptilolita Heulandita. *Redalyc*. 2000, pp 251–258. <https://www.redalyc.org/pdf/104/10401906.pdf> (accessed 2023-10-02)
- (9) Ahluwalia, S. S.; Goyal, D. Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *ScienceDirect* **2007**, *98* (12), 2243–2257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>
- (10) Andrango, D. X. Estudio Isotérmico de biosorción de Cromo y Cadmio En Solución Acuosa Utilizando Residuos de Césped, Universidad Politécnica Salesiana Sede Quito, Quito, 2011. <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/1348/11/UPS-QT00034.pdf> (accessed 2023-10-02)
- (11) 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*, 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>
- (12) Arias, M.; Pérez-Novo, C.; Osorio, F.; López, E.; Soto, B. Adsorption and Desorption of Copper and Zinc in the Surface Layer of Acid Soils. *J Colloid Interface Sci* **2005**, *288* (1), 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.053>
- (13) Carpio, N. Y. Cuantificación De Cadmio (Cd) Y Plomo (Pb) En Agua, Sedimento Y Plantas En El Río Chimbo Del Cantón Marcelino Maridueña, Prov. Guayas, Universidad De Guayaquil Facultad De Ciencias Naturales Maestría En Ciencias: Manejo Sustentable De Biorecursos Y Medio Ambiente, **2016**. <https://repositorio.ug.edu.ec/server/api/core/bitstreams/2ca48e9d-1b50-44a6-9d84-e16779253ba4/content>
- (14) Pandey, A.; Kalamdhad, A.; Chandra Sharma, Y. Recent Advances of Nanocellulose as Biobased Adsorbent for Heavy Metal Ions Removal: A Sustainable Approach Integrating with Waste Management. *Environ Nanotechnol Monit Manag* **2023**, *20*, 100791. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100791>
- (15) Silva, S. B.; Ruiz, T. F. R.; dos Santos, F. C. A.; Taboga, S. R.; Vilamaior, P. S. L. Impacts of Heavy Metal Exposure on the Prostate of Murine Models: Mechanisms of Toxicity. *Reproductive Toxicology* **2023**, *120*, 108448. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2023.108448>
- (16) Almugren, K. S.; Sani, S. F. A.; Azim, M. K. M.; Ismail, N. N.; Khandaker, M. U.; Alsufyani, S. J.; Alkallas, F. H.; Almajid, H. F.; Bradley, D. A.; Naseer, K. A. The

- Presence of Norm and Toxic Heavy Metals in Talcum Baby Powder. *J Radiat Res Appl Sci* **2023**, 16 (4), 100660. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2023.100660>
- (17) Martínez, R. G. *Evaluación de La Capacidad de Adsorción de Cadmio, Hierro, Manganeso y Zinc, En Una Resina, a Partir de Soluciones Acuosas*; **2014**. <https://repositorioinstitucional.uabc.mx/server/api/core/bitstreams/c0272d8b-2d19-42bb-9256-3aa0065c46c4/content>
- (18) Oviedo-Anchundia, R.; Moína-Quimí, E.; Naranjo-Morán, J.; Barcos-Arias, M. Contamination by Heavy Metals in the South of Ecuador Associated to the Mining Activity. *Bionatura* **2017**, 2 (4), 437–441. <https://doi.org/10.21931/RB/2017.02.04.5>
- (19) Pernía Santos, B. M.; Mero, M.; Cornejo, X.; Ramírez-Prado, N.; Ramírez, L.; Bravo, K.; López, D.; Muñoz, J.; Zambrano, J. Determinación de Cadmio y Plomo En Agua, Sedimento y Organismos Bioindicadores En El Estero Salado, Ecuador. *Enfoque UTE* **2018**, 9 (2), 89–105. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v9n2.246>
- (20) Armijos, J. A.; Romero Bonilla, H.; Sugerida, F.; Armijo, A.; Bonilla, R. Presencia de Metales Pesado (Arsénico y Mercurio) En Leche de Vaca al Sur de Ecuador. **2013**, 17 (1), 36–43. <https://www.redalyc.org/pdf/4760/476047401002.pdf>
- (21) Yao, Q.; Peng, Y.; Chen, M.; Wang, Y.; Ding, J.; Ma, B.; Wang, Q.; Lu, S. One-Step High Efficiency Synthesis of Zeolite from Fly Ash by Mechanochemical Method as a Low-Cost Adsorbent for Cadmium Removal. *J Environ Chem Eng* **2024**, 12 (1), 111877. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2024.111877>
- (22) Velarde, L.; Nikjoo, D.; Escalera, E.; Akhtar, F. Bolivian Natural Zeolite as a Low-Cost Adsorbent for the Adsorption of Cadmium: Isotherms and Kinetics. *Heliyon* **2024**, 10 (1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24006>
- (23) Adsorption of Cadmium Vapor by Calcium-Based Adsorbents in Simulated Flue Gas_ Experimental and Density Functional Theory Studies - ScienceDirect. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156057>
- (24) Pérez, P.; Azcona, M. Los Efectos Del Cadmio En La Salud. *Rev Esp Méd Quir* **2012**, 17 (3), 199–205. <https://www.redalyc.org/pdf/473/47324564010.pdf>
- (25) Quispe Yana, R. F.; Belizario Quispe, G.; Chui Betancur, H. N.; Huaquisto Cáceres, S.; Calatayud Mendoza, A. P.; Yábar Miranda, P. S. Concentración de Metales Pesados: Cromo, Cadmio y Plomo En Los Sedimentos Superficiales En El Río Coata, Perú. *Revista Boliviana de Química* **2019**, 2 (36.2). <https://doi.org/10.34098/2078-3949.36.2.3>

- (26) Mamani, G. M. Contaminación, Exposición Dietética y Riesgo Para Salud Por Plomo y Cadmio En Leche En La Estación Experimental de El Mantaro, Universidad Nacional Del Centro Del Perú Escuela De Posgrado Unidad De Posgrado De La Facultad De Zootecnia, 2021. https://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12894/6877/T010_20074304_M.pdf?sequence=1&isAllowed=y (accessed 2023-10-09)
- (27) Zhou, L.; Chen, Y.; Sun, Y.; Li, N.; Liu, Y.; Tan, W.; Zhang, L. Cadmium Induces Apoptosis of Mouse Spermatocytes through JNK Activation and Disruption of Autophagic Flux. *Ecotoxicol Environ Saf* **2023**, *265*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115505>
- (28) Toshkov, N.; Simitchiev, A.; Nenov, V.; Corresponding, ✉; Eng, A.; Nesho, G.; Toshkov, ; Physical Characteristics of Extrudates from Corn Semolina Flavored with Cocoa Shells. *Food Science and Applied Biotechnology* **2019**, *2* (1), 1–7. <https://www.ijfsab.com/index.php/fsab/article/view/54/76>
- (29) Oviedo, A.; Vinueza, J. Residuos Lignocelulósicos y Sus: Una Revisión. *infoanalítica* **2020**, 134–148. <https://doi.org/10.26807/ia.vi.174>
- (30) González Velandia, K. D.; Daza Rey, D.; Caballero Amado, P. A.; Martínez González, C. Evaluación de Las Propiedades Físicas y Químicas de Residuos Sólidos Orgánicos a Emplearse En La Elaboración de Papel. *Luna Azul* **2016**, *43*, 499–517. <https://doi.org/10.17151/luaz.2016.43.21>
- (31) Bilal, M.; Wang, Z.; Cui, J.; Ferreira, L. F. R.; Bharagava, R. N.; Iqbal, H. M. N. Environmental Impact of Lignocellulosic Wastes and Their Effective Exploitation as Smart Carriers a Drive towards Greener and Ecofriendlier Biocatalytic Systems. *Science of The Total Environment* **2020**, *722*, 137903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137903>
- (32) Tuya Salas, J.; Gutiérrez Moreno, S.; Merino Rafael, F. Ensayos Preliminares Para Producción de Celulosa Por Bacterias Aisladas de Caña de Azúcar. *Revista de la Sociedad Química del Perú* **2021**, *87* (2), 128–136. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v87i2.339>
- (33) Torres, C.M. Obtención de celulosa a partir de la cáscara de cacao ecuatoriano (Theobroma cacao L.) mediante hidrólisis térmica para la elaboración de pulpa de papel, Universidad Central Del Ecuador Facultad de Ingeniería Química Carrera de Ingeniería Química,

- 2019**.<https://www.dspace.uce.edu.ec/server/api/core/bitstreams/8284e57c-9883-446c-b79c-a7735d808abe/content>
- (34) Maceda, A.; Soto-Hernández, M.; Peña-Valdivia, C. B.; Trejo, C.; Terrazas, T. Lignin: Composition, Synthesis and Evolution. *Madera y Bosques* **2021**, *27* (2). <https://doi.org/10.21829/myb.2021.2722137>
- (35) Pérez Antolinez, L. L.; Paz Astudillo, I. C.; Sandoval Aldana, A. P.; Peñaloza Atuesta, G. C. ----Uso de Cáscara de Cacao (Theobroma Cacao) Para La Remoción de Cromo En Solución Acuosa. *Revista EIA* **2020**, *17* (34), 1–13. <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1393>
- (36) Mao, Y.; Gerrow, A.; Ray, E.; Perez, N. D.; Edler, K.; Wolf, B.; Binner, E. Lignin Recovery from Cocoa Bean Shell Using Microwave-Assisted Extraction and Deep Eutectic Solvents. *Bioresour Technol* **2023**, 372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128680>
- (37) Reyes, A. C. P.; Fereidooni, M.; Paz, C. V.; Minquiz, G. M.; Villanueva, M. S. Adsorption of Chemical Species onto Nanographenes, Pristine Coronene and Anchored Systems as Coronene–(TiO₂)_n N=1–4: Insights from Ab Initio Molecular Dynamics Calculations. *Chemical Physics Impact* **2024**, 8. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100473>
- (38) Rivas, S.S. Valorización De Hemicelulosas De Biomasa Vegetal, Universidad de Vigo,**2014**.<https://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/141/Valorizaci%C3%B3n%20de%20hemicelulosas%20de%20biomasa%20vegetal.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- (39) Johansson, D.; Karlstads universitet. Avdelningen för kemiteknik. *Carbohydrate Degradation and Dissolution during Kraft Cooking: Modelling of Kinetic Results*; Faculty of Technology and Science, Chemical Engineering, Karlstad University, 2008.
- (40) Valladares Cisneros, M. G.; Aranda Figueroa, M. G.; Romero Domínguez, R. J. Adsorbentes de Origen Vegetal y Su Aplicación En La Remoción Amigable de Colorantes Presentes En Agua. *Inventio* **2019**, *15* (37), 1–12. <https://doi.org/10.30973/inventio/2019.15.37/7>
- (41) Bai, R. S.; Abraham, T. E. Studies on Enhancement of Cr(VI) Biosorption by Chemically Modified Biomass of *Rhizopus Nigricans*. *Water Res* **2002**, *36* (5), 1224–1236. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00330-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00330-X)

- (42) Arias, J. M.; Paternina, E.; Barragán, D. Adsorción Física Sobre Sólidos: Aspectos Termodinámicos. *Quim. Nova* **2009**, 32 (5), 1350–1355. <https://www.scielo.br/j/qn/a/ZMZGJyvwmdwJXTX8D8MWTvd/?lang=es&format=pdf>
- (43) Fernández Pino, F.; Guerra Macho, J. Análisis de Los Sistemas de Refrigeración Solar Por Adsorción. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2011. <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/4986/> (accessed 2023-10-09)
- (44) 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. *Journal of Hazardous Materials Letters* **2022**, 3, 100060. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2022.100060>
- (45) Laufenberg, G. Bioadsorbents from Fruit and Vegetable Processing Residues for Wastewater Treatment. In *Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing*; Elsevier, 2009; Vol. 2, pp 537–552. <https://doi.org/10.1533/9781845697051.4.537>
- (46) Álvarez, M.M.; Carrasco, F. *Aplicaciones de Adsorbentes y Catalizadores En Procesos Medioambientales y Energéticos*; Universidad Internacional de Andalucía: Andalucía, **2016**. https://dspace.unia.es/bitstream/handle/10334/6436/1_Cuerda.pdf?sequence=1
- (47) Eras Saraguro, B.; Ramírez Castro, J. L. Elaboración de Espumas de Carbón a Partir de Taninos Condensados Para La Recuperación de Itrio En Soluciones Acuosas, Universidad Técnica de Machala, Machala, 2022. http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/19972/1/T-27670_ERAS%20SARAGURO%20HEIDY%20BRIGITTE.pdf
- (48) 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, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- (49) Nkuigwe Fotsing, P.; Bouazizi, N.; Djoufac Woumfo, E.; Mofaddel, N.; Le Derf, F.; Vieillard, J. Investigation of Chromate and Nitrate Removal by Adsorption at the Surface of an Amine-Modified Cocoa Shell Adsorbent. *J Environ Chem Eng* **2021**, 9 (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>
- (50) Pereira, R. G.; Veloso, C. M.; Da Silva, N. M.; De Sousa, L. F.; Bonomo, R. C. F.; De Souza, A. O.; Da Guarda Souza, M. O.; Da Costa Ilhéu Fontan, R. ---Preparation of Activated Carbons from Cocoa Shells and Siriguela Seeds Using H₃PO₄ and ZnCl₂

- as Activating Agents for BSA and α -Lactalbumin Adsorption. *ScienceDirect* **2014**, 126, 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.001>
- (51) Kwak, C. H.; Lim, C.; Kim, S.; Lee, Y.-S. Surface Modification of Carbon Materials and Its Application as Adsorbents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2022**, 116, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.043>
- (52) Pereira, R. G.; Veloso, C. M.; da Silva, N. M.; de Sousa, L. F.; Bonomo, R. C. F.; de Souza, A. O.; Souza, M. O. da G.; Fontan, R. da C. I. Preparation of Activated Carbons from Cocoa Shells and Siriguela Seeds Using H₃PO₄ and ZnCl₂ as Activating Agents for BSA and α -Lactalbumin Adsorption. *Fuel Processing Technology* **2014**, 126, 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.001>
- (53) 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. *Colloid Interface Sci Commun* **2021**, 40, 100350. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100350>
- (54) Han, Q.; Wang, J.; Goodman, B. A.; Xie, J.; Liu, Z. High Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Prepared from Phosphoric Acid Treated Eucalyptus Residue. *Powder Technol* **2020**, 366, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>
- (55) Kakom, S. M.; Abdelmonem, N. M.; Ismail, I. M.; Refaat, A. A. Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Pyrolysis for Heavy Metals Adsorption. *Sugar Tech* **2023**, 25 (3), 619–629. <https://doi.org/10.1007/s12355-022-01214-3>
- (56) Beejapur, H. A.; Zhang, Q.; Hu, K.; Zhu, L.; Wang, J.; Ye, Z. TEMPO in Chemical Transformations: From Homogeneous to Heterogeneous. *ACS Catal* **2019**, 9 (4), 2777–2830. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05001>
- (57) Kaffashsaie, E.; Yousefi, H.; Nishino, T.; Matsumoto, T.; Mashkour, M.; Madhoushi, M.; Kawaguchi, H. Direct Conversion of Raw Wood to TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Carbohydr Polym* **2021**, 262. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117938>
- (58) Speight, J. G. Industrial Inorganic Chemistry. *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers* **2017**, 111–169. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-849891-0.00003-5>
- (59) Bains, W.; Petkowski, J. J.; Zhan, Z.; Seager, S. Evaluating Alternatives to Water as Solvents for Life: The Example of Sulfuric Acid. *Life* **2021**, 11 (5). <https://doi.org/10.3390/life11050400>

- (60) Khattab, S. M. R.; Watanabe, T. Bioethanol from Sugarcane Bagasse: Status and Perspectives. *Bioethanol Production from Food Crops: Sustainable Sources, Interventions, and Challenges* **2018**, 187–212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813766-6.00010-2>
- (61) Sulfurized Bimetallic Biochar as Adsorbent and Catalyst for Selective Co-Removal of Cadmium and PAHs from Soil Washing Effluents - ScienceDirect. 2022, 314. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120333>
- (62) Josefina, R.; M.; Cascaret, C.; D.; Lobaina, C.; Pérez, D. C.; La Rosa, I. L. Evaluación de La Capacidad de Adsorción de MN 2+ Por Biomasa Residual de Caña de Azúcar (Saccharum Officinarum) Evaluation of Adsorption Capacity for MN 2+ by Residual Biomass from Sugar Cane (Saccharum Officinarum). *Rev Cub Quim*, **2019**. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212019000200209
- (63) Kwikima, M. M.; Mateso, S.; Chebude, Y. Potentials of Agricultural Wastes as the Ultimate Alternative Adsorbent for Cadmium Removal from Wastewater. A Review. *Sci Afr* **2021**, 13. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00934>
- (64) Sarigul, G.; Maiorano, L.; Molina, J. Espumas de Carbono Con Porosidad Jerarquizada. *Revista de la Asociación Española de Materiales Compuestos* 2017, 2 (1), 30–34. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/97770/1/2018_Sarigul_etal_MatCompuestos.pdf
- (65) Senthil Kumar, P.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjanaa, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S. Adsorption of Dye from Aqueous Solution by Cashew Nut Shell: Studies on Equilibrium Isotherm, Kinetics and Thermodynamics of Interactions. *Desalination* **2010**, 261 (1–2), 52–60. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/97770/1/2018_Sarigul_etal_MatCompuestos.pdf
- (66) Bujdák, J. Adsorption Kinetics Models in Clay Systems. The Critical Analysis of Pseudo-Second Order Mechanism. *Appl Clay Sci* **2020**, 191. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105630>
- (67) Patel, H. Review on Solvent Desorption Study from Exhausted Adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*. Elsevier B.V. August 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>

- (68) Fomina, M.; Gadd, G. M. Biosorption: Current Perspectives on Concept, Definition and Application. *Bioresour Technol* **2014**, *160*, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- (69) Sorokhaibam, L. G.; Ahmaruzzaman, M. Phenolic Wastewater Treatment: Development and Applications of New Adsorbent Materials. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* **2014**, 323–368. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00008-8>
- (70) Roy, P.; Ahmaruzzaman, Md. Industrial Wastes as Novel Adsorbents for the Removal of Toxic Impurities from Wastewater. *Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants* **2022**, 129–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99425-5.00015-3>
- (71) Castellar.G.; Angulo, E.; Zambrano. A.; Charris,D.Vista de Equilibrio de Adsorción Del Colorante Azul de Metileno Sobre Carbón Activado. *Rev.Cient.* 16(1): 263-271,2013. <https://revistas.udca.edu.co/index.php/ruadc/article/view/882/1038>
- (72) Espinosa, R. M.; Hidalgo, M. A.; Delgado, D. R.; Olvera, I. L.; Bernal, J. L. Adsorción de Cd(II) y Pb(II) Presentes En Solución Acuosa Con Hueso de Nanche (*Byrsonima Crassifolia*). *Revista Colombiana de Química*, vol. 49, núm. 2, pp. 30-36, 2020. <https://www.redalyc.org/journal/3090/309063462007/html/>
- (73) Tovar, C.; Villabona. O, A.; Garcés, adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico- 34, pp. 109-123. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5062883>
- (74) Taşar, Ş.; Kaya, F.; Özer, A. Biosorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution by Peanut Shells: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. *J Environ Chem Eng* **2014**, *2* (2), 1018–1026. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.03.015>
- (75) Zhang, Z.; Li, H.; Li, J.; Li, X.; Wang, Z.; Liu, X.; Zhang, L. A Novel Adsorbent of Core-Shell Construction of Chitosan-Cellulose Magnetic Carbon Foam: Synthesis, Characterization and Application to Remove Copper in Wastewater. *Chem Phys Lett* **2019**, *731*, 136573. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2019.07.001>
- (76) Asuquo, E. D.; Martin, A. D. Sorption of Cadmium (II) Ion from Aqueous Solution onto Sweet Potato (*Ipomoea Batatas L.*) Peel Adsorbent: Characterisation, Kinetic and Isotherm Studies. *J Environ Chem Eng* **2016**, *4* (4), 4207–4228. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.024>

- (77) Senthil Kumar, P.; Ramalingam, S.; Abhinaya, R. V.; Kirupha, S. D.; Murugesan, A.; Sivanesan, S. Adsorption of Metal Ions onto the Chemically Modified Agricultural Waste. *Clean (Weinh)* **2012**, *40* (2), 188–197. <https://doi.org/10.1002/clen.201100118>.
- (78) Yousif, S. A.; Al-Mosawi, S. Adsorptive Separation of Dissolved Cadmium from Aqueous Solution Using (Ziziphus Spina-Christi) Leaves as an Adsorbent. *S Afr J Chem Eng* **2022**, *42*, 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.07.002>
- (79) William Kajjumba, G.; Emik, S.; Öngen, A.; Kurtulus Özcan, H.; Aydın, S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. In *Advanced Sorption Process Applications*; IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>
- (80) Kwikima, M. M.; Mateso, S.; Chebude, Y. Potentials of Agricultural Wastes as the Ultimate Alternative Adsorbent for Cadmium Removal from Wastewater. A Review. *Scientific African*. Elsevier B.V. September 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00934>
- (81) Liu, L.; Fan, S.; Wang, Z.; Hu, J. Chemical Speciation Distribution, Desorption Characteristics, and Quantitative Adsorption Mechanisms of Cadmium/Lead Ions Adsorbed on Biochars. *Arabian Journal of Chemistry* **2024**, *17* (4). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105669>
- (82) Patel, H. Review on Solvent Desorption Study from Exhausted Adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*. Elsevier B.V. August 1, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>

ANEXOS

Anexo A. Pretratamiento a la materia prima.



Recolección de la materia prima mazorcas de cacao variedad injerta.

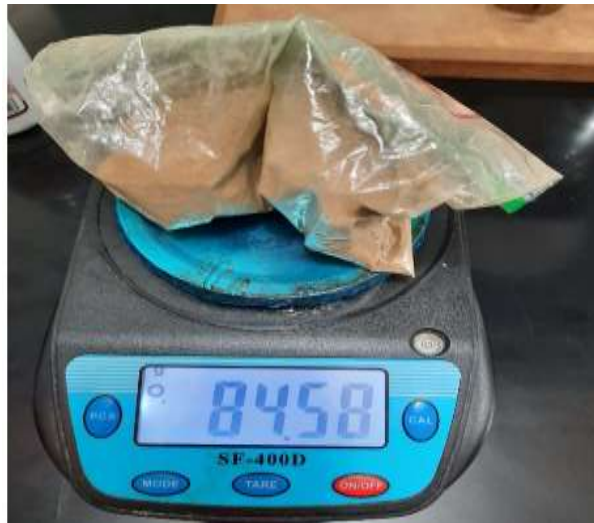


Secado a $T= 60^{\circ}\text{C}$ para posteriormente pase a molienda.

Anexo B. Obtención de la biomasa tamizada con la malla-150.



Tamizado para obtener la biomasa adsorbente en óptimas condiciones.



Peso total de la biomasa adsorbente para posteriormente realizar las modificaciones químicas.

Anexo C. Modificación química con el reactivo Tempo (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-1-oxilo).



Homogenización de la biomasa con el reactivo Tempo, NaBr y NaCl.



Control de pH = 10,5 ya que en este pH el tempo comienza a oxidar la muestra.

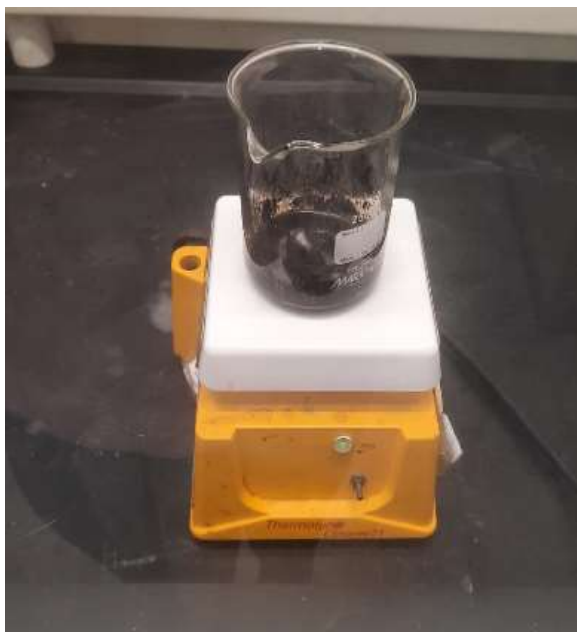


Centrifugación de la muestra tratada para posteriormente secarla.



Adsorbente oxidado con reactivo Tempo

Anexo D. Modificación química con el ácido sulfúrico (H_2SO_4).



Homogenización de la biomasa con el ácido sulfúrico.



Adsorbente modificado con H_2SO_4

Anexo E. Estudio de pH.



Ajuste de pH para el adsorbente con el adsorbente oxidado con tiempo.

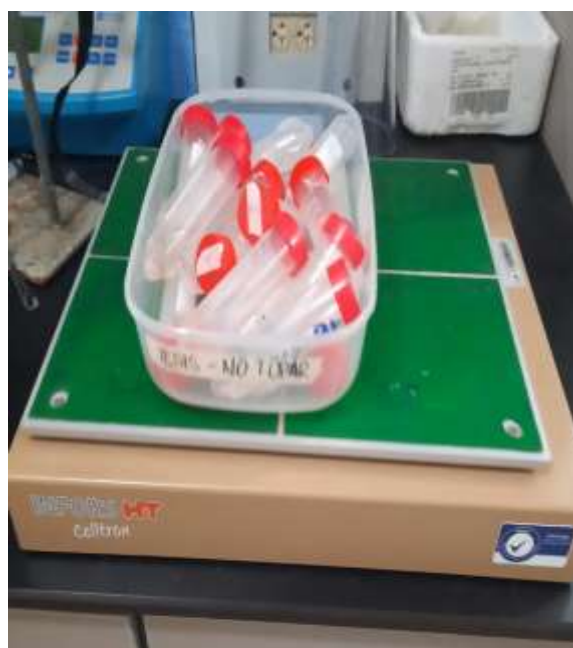


Ajuste de pH para el adsorbente con H_2SO_4

Anexo F. Estudio de Isotermas.



Isotermas de adsorción oxidado con tiempo en agitación por 24 horas.



Isotermas de adsorción con H_2SO_4

Anexo G. Estudio de cinética.



Estudio cinético de adsorción oxidado con tiempo en



Toma de muestra para filtrar en los microfiltros.



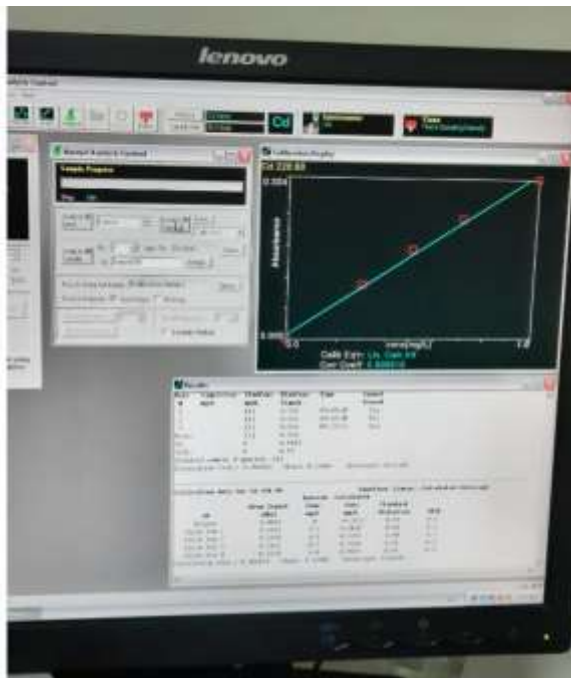
Estudio cinético de adsorción con H_2SO_4

Anexo H. Estudio de desorción.



Estudio de desorción con la muestra oxidada con tiempo y el adsorbente con H_2SO_4

Anexo I. Equipo de espectrometría de absorción atómica.



Curva de calibración para el ion cadmio (II) cuya capacidad de concentración es $1mg.L^{-1}$.



Espectrómetro de absorción atómica de radiación lampara de catodo hueco de llama de la marca Perkin Elmer AA Analyst 400, la longitud de onda que se utilizó fue de 228,8nm.