



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

Evaluación del potencial de la cáscara de cacao modificada con TEMPO para la adsorción de cadmio en soluciones acuosas

**ZAMBRANO REYES AMY MERCEDES
INGENIERA QUIMICA**

**LARGO CAMPOVERDE GERSON ADRIAN
INGENIERO QUIMICO**

**MACHALA
2024**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

**Evaluación del potencial de la cáscara de cacao modificada con
TEMPO para la adsorción de cadmio en soluciones acuosas**

**ZAMBRANO REYES AMY MERCEDES
INGENIERA QUIMICA**

**LARGO CAMPOVERDE GERSON ADRIAN
INGENIERO QUIMICO**

**MACHALA
2024**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

TRABAJOS EXPERIMENTALES

**Evaluación del potencial de la cáscara de cacao modificada con
TEMPO para la adsorción de cadmio en soluciones acuosas**

**ZAMBRANO REYES AMY MERCEDES
INGENIERA QUIMICA**

**LARGO CAMPOVERDE GERSON ADRIAN
INGENIERO QUIMICO**

CARCHI TANDAZO TANYA ALEXANDRA

**MACHALA
2024**

Evaluación del potencial de la cáscara de cacao modificada con TEMPO para la adsorción de cadmio en soluciones acuosas

por Amy Mercedes Zambrano Reyes

Fecha de entrega: 12-ago-2024 02:44p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2431188020

Nombre del archivo: Trabajo_de_Titulacion_Zambrano_Amy_-_Largo_Gerson_1.pdf (1.56M)

Total de palabras: 10459

Total de caracteres: 56164

Evaluación del potencial de la cáscara de cacao modificada con TEMPO para la adsorción de cadmio en soluciones acuosas

INFORME DE ORIGINALIDAD

6%

INDICE DE SIMILITUD

5%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	rte.espol.edu.ec Fuente de Internet	1%
2	Submitted to Universidad Técnica de Machala Trabajo del estudiante	1%
3	hdl.handle.net Fuente de Internet	<1%
4	repositorio.ucv.edu.pe Fuente de Internet	<1%
5	repositorio.unfv.edu.pe Fuente de Internet	<1%
6	visit.ecuador.travel Fuente de Internet	<1%
7	patentae.com Fuente de Internet	<1%
8	www.scielo.org.mx Fuente de Internet	<1%

9	Submitted to Pontificia Universidad Catolica del Ecuador - PUCE Trabajo del estudiante	<1 %
10	stutzartists.org Fuente de Internet	<1 %
11	1library.co Fuente de Internet	<1 %
12	Submitted to Centro Europeo de Postgrado - CEUPE Trabajo del estudiante	<1 %
13	rraae.cedia.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
14	dialnet.unirioja.es Fuente de Internet	<1 %
15	dspace.esPOCH.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
16	Murillo-Baca, Silvia, Ponce-Rosas, Fortunato, Huamán-Murillo, María. "Características fisicoquímicas, compuestos bioactivos y contenido de minerales en la harina de cáscara del fruto de cacao (Theobroma cacao L.)", Manglar, 2020 Fuente de Internet	<1 %
17	doku.pub Fuente de Internet	<1 %

18

Submitted to Universidad de Salamanca

Trabajo del estudiante

<1 %

19

Romaike S. Middendorp, Olivia Boever, Ximena Rueda, Eric F. Lambin. "Improving smallholder livelihoods and ecosystems through direct trade relations: High-quality cocoa producers in Ecuador", BUSINESS STRATEGY & DEVELOPMENT, 2019

Publicación

<1 %

20

William Senior, Mairin Lemus, Nieves González, Manuel Rey-Méndez, Cesar Lodeiros. "VII FORO IBEROAMERICANO DE LOS RECURSOS MARINOS Y LA ACUICULTURA", Open Science Framework, 2016

Publicación

<1 %

21

repositorio.unesp.br

Fuente de Internet

<1 %

22

Submitted to Universidad Nacional Abierta y a Distancia, UNAD,UNAD

Trabajo del estudiante

<1 %

23

Submitted to Universidad Nacional del Centro del Peru

Trabajo del estudiante

<1 %

24

Submitted to Universidad Tecnológica Centroamericana UNITEC

Trabajo del estudiante

<1 %

25

www.bacchus-project.com

Fuente de Internet

<1 %

26

www.slideshare.net

Fuente de Internet

<1 %

Excluir citas

Apagado

Excluir coincidencias < 10 words

Excluir bibliografía

Apagado

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

Los que suscriben, ZAMBRANO REYES AMY MERCEDES y LARGO CAMPOVERDE GERSON ADRIAN, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado Evaluación del potencial de la cáscara de cacao modificada con TEMPO para la adsorción 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.

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

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

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

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



ZAMBRANO REYES AMY MERCEDES

0705187532



LARGO CAMPOVERDE GERSON ADRIAN

0706780749

UNIVERSITAS
MAGISTRORUM
ET SCHOLARIUM

DEDICATORIA

Agradezco primeramente a Dios, fuente de toda sabiduría y guía, por permitirme alcanzar este logro académico. A mi amado esposo, Joan Ángel, cuya paciencia, comprensión y amor incondicional me han dado la fuerza para superar cada obstáculo.

A mi querido hijo, Moisés Sebastián Ángel Zambrano, tu presencia en mi vida ha sido la fuente de mi mayor inspiración y fortaleza. Cada momento de esfuerzo y dedicación en la realización de este trabajo de titulación ha sido impulsado por el amor y el deseo de brindarte un futuro lleno de oportunidades.

Moisés, tu alegría, inocencia y cariño han sido mi mayor motivación para superar cada desafío y continuar adelante, incluso en los momentos más difíciles. Este logro es una muestra de que, con perseverancia y determinación, no hay meta inalcanzable.

Que este trabajo sea un ejemplo para ti de que los sueños se pueden hacer realidad con esfuerzo y dedicación. Siempre recuerda que todo lo que he logrado es para ti y por ti.

-Amy Mercedes Zambrano Reyes.

El siguiente trabajo de titulación va dedicado primeramente a mis padres, Guido Largo y Mónica Campoverde, cuya guía y apoyo incondicional han sido la base sobre la cual he construido mis sueños y logros. Este trabajo no habría sido posible sin su constante apoyo y sacrificio. Gracias por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia.

A mis hermanos Kevin y Jair, con la esperanza de que encuentren en mis pasos un ejemplo a seguir y que desarrollen el valor de la disciplina y un amor por el estudio igual al mío. Que su camino esté lleno de éxitos y que nunca dejen de perseguir sus sueños. Con toda mi gratitud y mis mejores deseos, les dedico este trabajo.

-Gerson Adrián Largo Campoverde.

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a Dios, por su guía y fortaleza a lo largo de este arduo camino académico. Su presencia constante me ha dado la determinación y el valor necesarios para superar cada desafío y alcanzar este importante hito en mi vida.

Agradezco sinceramente a la Ing. Tanya Carchi y al Ing. Byron Lapo por su invaluable orientación y apoyo durante el desarrollo de mi proyecto de titulación. También extendiendo mi gratitud al Ing. Joaquín, Ing. Humberto e Ing. Juliana por su valiosa colaboración y consejos.

Finalmente, agradezco a la Universidad Técnica de Machala y a la UTPL por brindarme la oportunidad y los recursos necesarios para mi formación profesional, así como por ser el lugar donde he podido crecer tanto académica como personalmente.

-Amy Zambrano y Gerson Largo.

RESUMEN

La contaminación del suelo por metales pesados, como el cadmio, suele involucrar múltiples metales coexistentes, lo que complica su control y remediación. A pesar de los métodos actuales, los residuos contaminantes persisten, afectando negativamente los ecosistemas y los hábitats humanos.

El procesamiento del cacao genera subproductos, siendo la cáscara de cacao la principal. Aunque tradicionalmente se usa como combustible o fertilizante, estudios recientes exploran su potencial en aplicaciones industriales, como la extracción preferencial de cadmio en soluciones acuosas.

La adsorción surge como una opción eficiente y sustentable para eliminar metales de aguas contaminadas. Para caracterizar el material adsorbente TCC, se llevaron a cabo estudios detallados, incluyendo la determinación del Potencial de Carga Cero (pHpzc) y FTIR. Estos métodos permitieron evaluar tanto la eficacia del adsorbente en la remoción de metales como las características de su superficie y estructura química, proporcionando una comprensión integral de su desempeño en el tratamiento de aguas.

En este estudio, se determinó que el material adsorbente modificado con TEMPO (TCC); compuesto orgánico utilizado como un oxidante selectivo en la modificación de materiales, mejorando las propiedades químicas y adsorptivas de los materiales que se modifican; derivado de la cáscara de cacao.

Aquello resulta en un punto de carga cero (pHpzc) de 6.28, lo que permitió la adsorción tanto de aniones como de cationes dependiendo del pH del medio, fundamental para el tratamiento de soluciones acuosas con cadmio, ya que, por encima del pHpzc, la superficie del adsorbente se cargaba negativamente, favoreciendo la adsorción de cationes como Cd^{2+} .

El estudio FTIR del material adsorbente TCC reveló que el pico de C=O (estiramiento) a 1693.39 cm^{-1} indicaba una interacción significativa entre los grupos carbonilo y Cd^{2+} , además de la participación de los grupos carboxilo (COOH). El desplazamiento del pico de 1712.96 cm^{-1} en la cáscara de cacao a 1693.39 cm^{-1} en el adsorbente modificado confirmó que los grupos carbonilo estaban involucrados en la unión con Cd^{2+} . Estos grupos funcionales interactuaron con los adsorbatos; TEMPO, al convertir los grupos hidroxilo en carboxilos, mejoró notablemente la capacidad de adsorción del material.

En la evaluación de la capacidad de regeneración mediante el estudio de adsorción - desorción del material adsorbente TCC con HNO₃ como eluyente, los resultados mostraron que, en el primer ciclo, se adsorbieron 1.1205 mg de cadmio y se desorbieron 0.99675 mg, mientras que en el segundo ciclo se adsorbieron 0.268 mg y se desorbieron 0.02925 mg. A pesar de la desorción incompleta del cadmio, la activación del adsorbente mejoró su capacidad y reactividad, facilitando su reutilización eficiente, demostrando que el TCC mantuvo una buena capacidad de regeneración y distribución de los sitios activos en su superficie.

Palabras claves: cacao, cadmio, TEMPO, adsorción, FTIR

ABSTRACT

Soil contamination by heavy metals, such as cadmium, often involves the presence of multiple coexisting metals, complicating its control and remediation. Despite current methods, contaminant residues persist, negatively impacting ecosystems and human habitats.

Cocoa processing generates by-products, with cocoa husks being the primary one. Although traditionally used as fuel or fertilizer, recent studies explore its potential in industrial applications, such as the preferential extraction of cadmium from aqueous solutions.

Adsorption emerges as an efficient and sustainable option for removing metals from contaminated waters. Detailed studies, including the determination of the Zero Point of Charge (pHpzc) and FTIR analysis, were conducted to characterize the TCC adsorbent material. These methods allowed for the evaluation of the adsorbent's effectiveness in metal removal as well as the characteristics of its surface and chemical structure, providing a comprehensive understanding of its performance in water treatment.

In this study, it was determined that the adsorbent material modified with TEMPO (TCC)—an organic compound used as a selective oxidant in material modification, enhancing the chemical and adsorptive properties of modified materials—was derived from cocoa husks.

This resulted in a Zero Point of Charge (pHpzc) of 6.28, enabling adsorption of both anions and cations depending on the pH of the medium, which is crucial for treating aqueous solutions with cadmium. Above the pHpzc, the adsorbent's surface became negatively charged, favoring the adsorption of cations such as Cd^{2+} .

The FTIR study of the TCC adsorbent material revealed that the C=O stretching peak at 1693.39 cm^{-1} indicated significant interaction between the carbonyl groups and Cd^{2+} , as well as the involvement of carboxyl groups (COOH). The shift of the peak from 1712.96 cm^{-1} in the cocoa husk to 1693.39 cm^{-1} in the modified adsorbent confirmed that the carbonyl groups were involved in binding with Cd^{2+} . These functional groups interacted with the adsorbates; TEMPO, by converting hydroxyl groups to carboxyls, markedly improved the adsorption capacity of the material.

In the regeneration capacity assessment through adsorption-desorption studies of the TCC adsorbent with HNO₃ as the eluent, results showed that in the first cycle, 1.1205 mg of cadmium was adsorbed and 0.99675 mg was desorbed, while in the second cycle, 0.268 mg was adsorbed and 0.02925 mg was desorbed. Despite incomplete desorption of cadmium, the activation of the adsorbent enhanced its capacity and reactivity, facilitating efficient reuse and demonstrating that TCC maintained good regeneration capability and distribution of active sites on its surface.

Keywords: cacao, cadmium, TEMPO, adsorption, FTIR

INDICE

	Pág.
DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTO	3
RESUMEN	4
ABSTRACT	6
OBJETIVOS.....	18
Objetivos General	18
Objetivo Específicos	18
1. MARCO TEÓRICO	19
1.1 Agua.....	19
1.1.1 Propiedades	19
1.1.2 Contaminación del agua.	21
1.2 Metales Pesados	22
1.2.1 Cadmio.....	22
1.2.2 Contaminación Ambiental.	23
1.1.1 Contaminación a los Seres Humanos.	23
1.2.3 Aplicación Industrial del Cadmio.....	24
1.3 Cacao.....	25
1.3.1 Producción de Cacao en Ecuador.	26
1.3.2 Composición de la Cáscara de Cacao..	29
1.3.3 Aplicaciones de la Cáscara de Cacao.	29

1.3.4 Contaminación por Cáscara de Cacao.....	30
1.4 Residuos Lignocelulósicos	31
1.4.1 Celulosa.....	31
1.4.2 Hemicelulosa.....	32
1.4.3 Lignina.....	32
1.5 Adsorción.....	33
1.5.1 Tipos de Adsorción.....	33
1.5.2 Materiales Adsorbentes.....	34
1.6 Parámetros en el Proceso de Adsorción.....	35
1.6.1 Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR).....	35
1.6.2 Adsorción - Desorción.....	36
1.6.3 Potencial de Carga Cero (pH _z c).....	37
2. METODOLOGÍA.....	38
2.1 Sujeto o Unidades de Análisis.....	38
2.1.1 Ubicación de la investigación.....	38
2.1.2 Recolección de la Muestra	38
2.3 Materiales y Métodos.....	39
2.3.1 Materiales, Reactivos y Equipos.	39
2.3.2 Elaboración del Material Adsorbente Modificado.....	40
2.3.3 Caracterización del material adsorbente.....	43
2.3.3.2 Estudio de Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR).....	43
2.3.4 Estudio de Adsorción.....	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	45

3.1 Caracterización del material adsorbente.....	45
3.1.1 Potencial de Carga cero (pH _z c).....	45
3.1.2 Estudio de Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.2 Estudio de Adsorción – Desorción.	49
4. CONCLUSIONES	52
5. RECOMENDACIONES	54
ANEXOS	55

INDICE DE FIGURA

Figura 1. Agua y contaminación por metales pesados.	19
Figura 2. Metales pesados en zonas fluviales.	22
Figura 3. Contaminación por Cadmio.....	23
Figura 4. Transporte y vías de administración del cadmio como metal pesado al organismo del ser humano.	24
Figura 5. Cacao.....	25
Figura 6. Principales variedades de cacao en Ecuador para su comercialización & exportación.	27
Figura 7. Principales destinos de exportación 2015-2020.....	28
Figura 8. Exportaciones de Cacao 2015 -2020.....	28
Figura 9. Exportaciones Cacao grano y semielaborados.	29
Figura 10. Cáscara/cascarilla de cacao.	31
Figura 11. Lignina, celulosa y hemicelulosa.....	33
Figura 12. Representación esquemática de la adsorción.....	34
Figura 13. Frecuencia de grupo y regiones de huellas dactilares del espectro infrarrojo medio.	36
Figura 14. Ubicación Geográfica Hacienda “Quinta La Unión”.....	38
Figura 15. Diagrama de la preparación de la biomasa a utilizarse (cáscaras de cacao).	41
Figura 16. Diagrama de obtención del material TCC derivado de la Cáscara de Cacao modificada mediante oxidación por TEMPO.....	42

INDICE DE TABLA

Tabla 1. Propiedades del agua.	20
Tabla 2. Valores de los Estadígrafos de las Características Morfológicas en Frutos y Semillas de cacao.....	26
Tabla 4. Metales & cáscara de cacao.....	30
Tabla 5. Materiales, Reactivos y Equipos.....	39

INDICE DE ANEXOS

ANEXO A Recepción de la Mazorca de Cacao para el pretratamiento de la materia prima.	55
ANEXO B Modificación química con el reactivo Tempo (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) filtración.	55
ANEXO C Estudio Potencial de carga cero y Adsorción – Desorción.	56
ANEXO D Extracción de la Muestra para los respectivos análisis.	56
ANEXO E Material Adsorbente modificada TCC.	57

LISTA DE ABREVIATURA

TCC	Cascara de Cacao modificada químicamente con el reactivo tempo
Ppm	Partes por Millón
FTIR	Espectroscopía de la transformada de Fourier
PHzc	Potencial de carga cero
nm ³	Normo metro cúbico
ERC	Enfermedad renal crónica
Cd	Cadmio
DMT1	Diabetes mellitus tipo 1
ICCO	Organización Internacional de Cocoa
CCN-51	Cacao Clonado
PEA	Población Económicamente Activa

INTRODUCCIÓN

En el año 2020, Ecuador alcanzó un hito significativo en su industria cacaotera al lograr exportar un total de 353.897 toneladas, lo que marcó 16% más a diferencia del 2019. Este incremento en la producción no solo refleja el crecimiento constante de la industria, sino también su impacto económico sustancial. Durante ese mismo año, las exportaciones de cacao y sus derivados generaron un impresionante total de 935'023.679 dólares estadounidenses, consolidando así la posición del país como uno de los principales actores en el mercado mundial del cacao.¹

En un país donde el cacao no solo es una industria, sino una parte arraigada de su identidad, Ecuador destaca como uno de los principales productores mundiales de estepreciado cultivo. Reconocido por su cacao de fino sabor, el país ha alcanzado renombre internacional por la calidad y la variedad de sus granos.² Sin embargo, detrás de esta prosperidad se esconde un desafío creciente: la contaminación ambiental.³

Este éxito en el ámbito internacional ha posicionado a Ecuador como un referente en la producción y exportación de cacao de alta calidad, estableciendo una base sólida para la exploración de nuevas oportunidades y aplicaciones.

A nivel global, la postcosecha del cacao es llevada a cabo mayormente por pequeños agricultores en zonas rurales. Estos agricultores cultivan, cosechan, fermentan y secan los granos de cacao de manera no industrializada, sin supervisión directa de las condiciones de procesamiento. En Ecuador, los agricultores individuales venden los granos parcialmente fermentados o parcial o completamente secos a intermediarios locales, quienes, de ser necesario, completan el proceso de fermentación o secado antes de venderlos a exportadores. Debido a las diversas prácticas postcosecha y a la mezcla de granos procedentes de diferentes etapas del proceso, así como de múltiples agricultores e intermediarios, se obtienen lotes muy heterogéneos de granos de cacao, lo que contribuye a una baja calidad del producto final.²

Durante el procesamiento del cacao, se generan cantidades significativas de desechos orgánicos como cáscaras, mucílago y residuos de semillas. Si estos desechos no se manejan de manera adecuada, pueden contaminar tanto el suelo como el agua circundante. Por ejemplo, el mucílago, si no se trata correctamente, puede fermentarse y liberar compuestos que afectan negativamente la calidad del agua en cuerpos de agua

cercanos, poniendo en riesgo la salud de los ecosistemas acuáticos y la disponibilidad de recursos hídricos locales.²

Si no se manejan adecuadamente, las cáscaras de las vainas pueden acumularse en grandes cantidades en áreas específicas, alterando la estructura del suelo y reduciendo su capacidad para sustentar la vegetación nativa. Además, a medida que estas cáscaras se descomponen, pueden emitir olores desagradables y atraer plagas, lo que afecta la calidad de vida de las comunidades cercanas.⁴

Este estudio se sumerge en la exploración de cómo este subproducto, especialmente cuando se modifica con el reactivo tempo ($C_9H_{18}NO$), puede convertirse en un agente efectivo para la captura de metales como el cadmio en soluciones acuosas.

La cáscara de cacao, debido a su rica composición y propiedades únicas, se presenta como una valiosa materia prima con potencial para enriquecer una amplia gama de productos alimenticios. Sin embargo, este recurso, a pesar de sus cualidades beneficiosas, enfrenta desafíos significativos en cuanto a la contaminación derivada de su exposición a factores externos durante su producción. En este sentido, la investigación sobre el uso de la cáscara de cacao como adsorbente de metales pesados cobra relevancia, destacando su capacidad para absorber metales pesados como el cadmio.⁵

El cadmio (Cd) es un metal de transición peligroso e innecesario que representa un riesgo para personas y animales. Se encuentra de manera natural en el medio ambiente y frecuentemente se obtiene de actividades agrícolas y procesos industriales. Los seres humanos suelen estar expuestos al cadmio a través de alimentos y agua contaminados.⁶

Tiene una alta capacidad para inducir metalotioneínas (MT), proteínas que protegen las células y hacen que el hígado y los riñones sean particularmente vulnerables. Esto podría llevar a enfermedades hepáticas y renales, con daño mitocondrial como posible mecanismo. Los riñones son especialmente sensibles a la toxicidad del cadmio, y el cadmio urinario (UC), que indica la acumulación renal y la excreción a través de la orina, es crucial como biomarcador de exposición.⁶

Por esta razón, el presente estudio de investigación tiene como objetivo principal analizar la eficacia del material adsorbente obtenido a partir de la cáscara de cacao modificada (TCC) en la captura de cadmio en soluciones acuosas. Para lograr este

objetivo, se plantean objetivos específicos que incluyen la obtención del material adsorbente TCC, la determinación de su potencial de carga cero y la aplicación del proceso de adsorción a través de diversos estudios, como la evaluación de la fuerza iónica, la selectividad, la desorción y la columna para la recuperación selectiva de cadmio.

OBJETIVOS

Objetivos General

Evaluar el potencial del material adsorbente empleando la cáscara de cacao modificada químicamente con el reactivo tempo ($C_9H_{18}NO$) para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

Objetivo Específicos

- Obtener un material adsorbente a partir de la cáscara de cacao modificado químicamente con reactivo tempo (TCC) para el tratamiento de soluciones acuosas con cadmio.
- Caracterizar el material adsorbente TCC mediante los estudios de potencial de carga cero (pH_{Zc}) y espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR).
- Evaluar la capacidad de regeneración del material adsorbente TCC a través de un estudio de desorción.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Agua

La ecuación fundamental en formación; oxígeno e hidrógeno, compuesto, conocido como agua, destaca por sus propiedades físicas y químicas esenciales, siendo su capacidad para existir en estados sólido, líquido y gaseoso a temperaturas comunes en la Tierra (70%) de particular importancia para procesos biológicos y ambientales. Como individuos, por ejemplo, la composición corporal consta en un 60% de agua, subrayando la importancia de este compuesto desde una perspectiva ingenieril y biológica.⁷ En la figura 1, se observa la contaminación del agua por metales pesados como potencial tóxico para su salud y el medio ambiente.

Figura 1. Agua y contaminación por metales pesados.



Fuente:⁸

En el territorio ecuatoriano se despliega una amplia variedad geográfica, biológica y étnica. Sin embargo, estas zonas se ven afectadas por diversos proyectos extractivos e infraestructurales, en su mayoría respaldados por el gobierno. Las características, impactos y alcances de estos proyectos constituyen el núcleo de la problemática en cuestión, ya que dichos procesos han ocasionado consecuencias directas, indirectas y acumulativas tanto en el entorno natural como en las comunidades a lo largo del tiempo.⁹

1.1.1 *Propiedades.* El agua, siendo un solvente de pequeño tamaño con una ocupación de aproximadamente 0.03 nm^3 por molécula en estado líquido a temperatura ambiente y presión, exhibe una marcada cohesión debido a las fuertes interacciones intermoleculares, principalmente enlaces de hidrógeno (enlaces H), entre los átomos de oxígeno e hidrógeno. Este fenómeno se refleja en su elevado punto de ebullición, la

considerable cantidad de calor necesaria para su vaporización y su alta tensión superficial. La sustitución de uno o ambos átomos de hidrógeno resulta en una drástica debilitación de estas interacciones, disminuyendo significativamente estas magnitudes.¹⁰

Las interacciones fuertemente cohesivas en el agua también conducen a dos características adicionales:

- Alta viscosidad, ya que para que un líquido fluya, es necesario romper constantemente las interacciones entre moléculas vecinas.
- Alta capacidad calorífica específica, que se traduce en la habilidad de almacenar una considerable cantidad de energía potencial para un aumento dado en la energía cinética (temperatura).

En la tabla 1, se muestra las propiedades físicas seleccionadas del agua.

Tabla 1. Propiedades del agua.

Propiedades	Promedio	Unidades
Fórmula	H ₂ O	
Peso Molecular	18	gmol ⁻¹
Densidad	0.998	kg L ⁻¹
Punto de ebullición	373	K
Volumen Molecular	0.0299	nm ³
Volumen de fusión	0.0027	nm ³
Densidad Líquida máxima	277	K
Calor específico	4.18	JK ⁻¹ g ⁻¹
Calor de vaporización	2.3	KJ g ⁻¹
Tensión superficial	72.8	mN m ⁻¹
Viscosidad	1002	uPa s
Constante dieléctrica	78.6	
Momento Dipolar	6.01	(Cm*10 ³⁰) a
Valores a	293	K

Fuente:¹⁰

A pesar de las diferencias de tamaño, la tensión superficial del agua sigue siendo anómalamente grande. Este líquido exhibe una de las constantes dieléctricas más elevadas entre los líquidos no metálicos. Además, presenta propiedades notables, como la expansión al enfriarse desde 4 °C hasta su punto de congelación, y nuevamente al

congelarse. Tanto la expansión del agua como su alta constante dieléctrica reflejan características estructurales sutiles a nivel molecular en el agua líquida.

1.1.1.1 Propiedades Físicas. Desde una perspectiva física, el agua muestra características distintivas cruciales para los entornos industriales. Su alto calor específico, atribuido en parte a su tamaño molecular relativamente pequeño, lo convierte en un depósito de calor eficaz, que contribuye a la estabilidad de la temperatura en los procesos industriales. Además, el alto calor de vaporización del agua, en comparación con otros líquidos, la convierte en un refrigerante eficiente y facilita su uso en sistemas a base de vapor. Las fuertes interacciones intermoleculares, principalmente los enlaces de hidrógeno dan como resultado una tensión superficial anómalamente alta, que influye en procesos como la acción capilar. Comprender estas propiedades físicas es esencial para optimizar los sistemas industriales en los que el agua es un componente clave.¹¹

1.1.1.2 Propiedades Químicas. El agua, un componente fundamental en los procesos industriales, exhibe notables propiedades químicas. Posee una de las constantes dieléctricas más altas entre los líquidos no metálicos, lo que fomenta capacidades únicas de solvatación y disolución. Además, el agua sirve como medio para diversas reacciones químicas, desempeñando un papel vital en la hidrólisis y las reacciones ácido-base. Su capacidad para actuar como ácido y base (naturaleza anfótera) es crucial en muchas aplicaciones industriales, contribuyendo a procesos como la catálisis y la corrosión de metales.¹²

1.1.2 Contaminación del agua. La contaminación se define como el acto de introducir componentes perjudiciales en el entorno, constituyendo la introducción de elementos contaminantes capaces de generar efectos adversos en el medio natural. Este fenómeno puede manifestarse de diversas maneras, implicando diversas sustancias (sólidas, líquidas o gaseosas) y formas de energía (como sonora, radiactiva, calor y luz).¹³

Las fuentes de agentes contaminantes abarcan tanto elementos naturales como contaminantes antropogénicos. Aunque la contaminación puede originarse en eventos naturales, el término generalmente insinúa que los contaminantes tienen su origen en actividades humanas, tales como la manufactura, industrias extractivas, gestión de residuos, transporte y prácticas agrícolas. En resumen, la contaminación se atribuye principalmente a las acciones humanas que alteran el equilibrio ambiental.¹³

1.2 Metales Pesados

Los elementos contaminantes específicos que contribuyen a la polución del agua engloban una diversidad de sustancias químicas, tales como calcio, sodio, hierro, manganeso, entre otras, así como patógenos y modificaciones físicas. De acuerdo con estudios, de los nueve millones de decesos asociados a la contaminación, casi dos millones son atribuibles al agua contaminada. Alrededor del 80 % de las enfermedades y el 50 % de las muertes infantiles a nivel mundial están asociadas con una calidad deficiente del agua.¹³ En la figura 2, se observa la contaminación por metales y químicos.

Figura 2. Metales pesados en zonas fluviales.



Fuente:¹⁴

La diarrea destaca como el síntoma más común vinculado a la contaminación del agua, El agua potable contaminada está asociada a enfermedades como la sarna, cáncer de piel, cáncer de vejiga y renal, mientras que los nitratos se asocian al cáncer colorrectal en el caso de los hombres. Además, el cromo hexavalente se ha relacionado con el cáncer respiratorio y el cáncer gástrico. Plomo, uranio, fluoruro y nitrato son los principales elementos contaminantes identificados en las aguas subterráneas y son posibles factores que contribuyen al desarrollo de enfermedades como el cáncer.¹³

1.2.1 Cadmio. En su estado de oxidación $+2$, se encuentra naturalmente en la naturaleza y comparte propiedades químicas similares al zinc, siendo parte de procesos geoquímicos junto a este último. De hecho, la obtención de cadmio se realiza como subproducto en los procesos de obtención del zinc. Este metal puede causar daño a

diversos tejidos, sustituir al zinc en algunas enzimas, lo que interfiere con la actividad catalítica de reacciones fisiológicas y puede provocar afecciones como hipertensión y enfermedades cardíacas. Aunque hasta ahora no ha generado un riesgo generalizado, sino casos aislados, es imperativo mantener la vigilancia para evitar la contaminación ambiental con cadmio.⁹ En la figura 3, se observa la contaminación del cadmio que se adhiere muy fácil a los alimentos.

Figura 3. Contaminación por Cadmio



Fuente:¹⁵

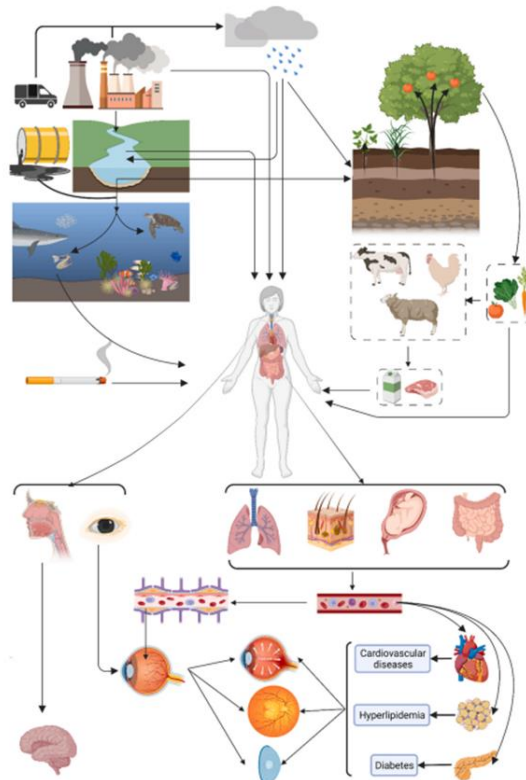
1.2.2 Contaminación Ambiental. La contaminación del suelo por metales pesados tiende a ser liderada por un elemento específico, acompañado de la presencia simultánea de otros metales, dando lugar a una contaminación compleja con la coexistencia de múltiples elementos metálicos. El desafío de controlar eficazmente la contaminación del suelo y salvaguardar el entorno ecológico se ha convertido en una problemática crucial que diversos países buscan abordar. A pesar de los métodos actuales de remediación del suelo, persisten residuos de contaminación después del proceso de restauración.¹⁶

1.1.1 Contaminación a los Seres Humanos. El cadmio es un metal pesado y un contaminante ambiental generalizado que provoca una serie de efectos negativos en tejidos y órganos del cuerpo. Estudios previos han determinado que el cadmio ambiental puede tener un efecto tóxico particularmente en el sistema renal, con un posible papel en la causa de daño al túbulo proximal y enfermedad renal crónica (ERC).¹⁷

El cadmio puede unirse a las mitocondrias, inhibiendo así la respiración celular y la fosforilación oxidativa. La acumulación de baja concentración de cadmio se ha relacionado con trastornos cadavéricos, urinarios, progenitivos, circulatorios, neurológicos y ventilatorios. Su rango de toxicidad es 5.0 µg/L.¹³

Cd puede entrar en la célula a través de DMT1. En condiciones fisiológicas, este transportador es responsable del transporte de hierro y algunos otros iones metálicos como el manganeso, el níquel y el cobre. Se cree que la DMT1 está involucrada en el proceso de transferencia de metales de la sangre al cerebro.¹⁸ En la figura 4, se muestra como es la contaminación de cadmio hacia el ser humano.

Figura 4. Transporte y vías de administración del cadmio como metal pesado al organismo del ser humano.



Fuente:¹⁸

1.2.3 Aplicación Industrial del Cadmio. El cadmio (Cd) se presenta como un metal de tonalidad blanca azulada, maleable y de consistencia suave, encontrado en los minerales de zinc y, en menor medida, en la greenockita, un mineral de cadmio. La mayor parte del cadmio producido en la actualidad proviene de subproductos del zinc y se recupera de baterías de níquel-cadmio agotadas. Descubierta por primera vez en Alemania en 1817, el cadmio fue inicialmente empleado como pigmento debido a su capacidad para generar colores vibrantes como amarillos, naranjas y rojos.¹⁹

Aunque las baterías de iones de litio han experimentado un notable aumento de popularidad en dispositivos electrónicos livianos, las perspectivas de mercado para aplicaciones industriales de baterías de Ni-Cd continuarán respaldando la demanda de

cadmio. El crecimiento de las inversiones en energía solar también se anticipa que impulsará el uso del cadmio en el futuro. China, Corea del Sur y Japón ostentan posiciones destacadas como principales productores mundiales de cadmio, seguidos de USA.

Sus compuestos presentan una elevada toxicidad, y la exposición a este metal se ha asociado con el desarrollo de cáncer, afectando diversos sistemas del cuerpo, incluyendo el cardiovascular, renal, gastrointestinal, neurológico, reproductivo y respiratorio.¹⁹

La exposición laboral al cadmio puede manifestarse en diversos sectores industriales, siendo más prominente en lo elaborado a mano donde enfrentan riesgos potenciales durante actividades como la fundición y refinación de metales, así como en la fabricación de baterías, plásticos, recubrimientos y paneles solares. La creciente industria del reciclaje de baterías de Ni-Cd plantea inquietudes adicionales sobre la exposición al cadmio. Operaciones como la galvanoplastia, el mecanizado de metales, la soldadura y la pintura también conllevan riesgos de exposición al cadmio. Aquellos involucrados en tareas de vertederos, reciclaje de componentes electrónicos o reciclaje de plásticos pueden estar expuestos al cadmio. Trabajadores en actividades de compostaje y recolección de desechos también enfrentan el riesgo potencial de exposición a polvo que podría contener cadmio. Además, la incineración de residuos municipales representa otra fuente de exposición al cadmio.

1.3 Cacao

Ecuador sobresale como el principal productor de cacao fino y de aroma, conocido como Cacao Arriba, gracias a sus particulares condiciones geográficas y su riqueza en recursos biológicos. Este tipo de cacao, que constituye el 63% de la producción mundial, proviene de la variedad Nacional, un grano cuyo sabor ha sido valorado internacionalmente durante siglos. Este cacao es el preferido para la elaboración de chocolate refinado. Sin embargo, lo que no se conoce ampliamente es que la excelencia del chocolate fino se debe en gran medida a su pureza, con un sabor y aroma distintivos del cacao de alta calidad.²⁰ En la figura 5, se observa una mazorca de cacao.

Figura 5. Cacao.



Fuente:²¹

Las características morfológicas de los frutos y semillas de cacao pueden mostrar variaciones en sus parámetros estadísticos debido a múltiples factores, como la genética de la planta, las condiciones ambientales durante el cultivo y los métodos de medición empleados. Estos parámetros suelen incluir el peso, la longitud, el ancho, el grosor de los frutos y las semillas, así como el contenido de humedad, entre otros. La tabla 2 presenta los valores estadísticos para estas características del cacao.

Tabla 2. Valores de los Estadígrafos de las Características Morfológicas en Frutos y Semillas de cacao.

Variable	Unidades	Prom
Peso del fruto	Gr	588.065
Largo del fruto	Cm	17.044
Ancho del fruto	Cm	8.554
Peso de la cáscara	Gr	480.807
Esp. Cascara en lomo		1.285
Espesor del surco		0.965
Num de semillas/fruto		30.858
Peso semillas/fruto	Gr	107.236
Largo de semillas	Cm	2.013
Ancho de semillas	Cm	1.061
Espesor semillas	Cm	0.785
Forma del fruto		1.764
Constricción basal		1.968

Fuente:²⁰

1.3.1 Producción de Cacao en Ecuador. Hoy en día, Ecuador es el tercer productor de cacao más grande a nivel mundial (ICCO, 2021). Es conocido por su cacao de fino sabor

(llamado "Cacao Nacional" o "Arriba") y cuenta como uno de los principales exportadores de cacao de fino sabor en términos de volumen. El Cacao Nacional tiene un sabor completo a cacao con fuertes sabores florales y especiados adicionales si se fermenta y se seca bien. De lo contrario, el potencial de sabor no se alcanza y los granos se comercializan como cacao a granel, que también es la clasificación del CCN-51, la segunda variedad en Ecuador que se caracteriza por la tolerancia a enfermedades combinada con una alta productividad y calidad.²

La baja productividad de las plantas de cacao nacional está impulsando a muchos agricultores a adoptar nuevas variedades más productivas, como los clones CCN-51, que proporcionan una mayor resistencia a plagas y enfermedades, así como híbridos que se adaptan mejor a las condiciones climáticas y del suelo locales. Ecuador se destaca como el principal productor mundial de cacao fino y de aroma, contribuyendo con más del 70% de la producción global.²²

Las principales zonas de cultivo de cacao nacional incluyen Naranjal, Tenguel, Balao Chico y Naranjito en la provincia de Guayas, además de algunas regiones cacaoteras en las provincias de la Sierra, como Bolívar y Cotopaxi. También hay presencia de cacao nacional en estado silvestre en la cuenca del Amazonas. El país alberga una rica diversidad de materiales genéticos, destacándose las variedades EET 95, EET 96, EET 103 y EET 576. Estas variedades se identifican por sus características taxonómicas y forman parte del grupo de cacao nacional denominado "arriba".²² En la figura 6, se muestra las principales variedades de cacao en Ecuador para su comercialización & exportación.

Figura 6. Principales variedades de cacao en Ecuador para su comercialización & exportación.

a. Cacao Nacional



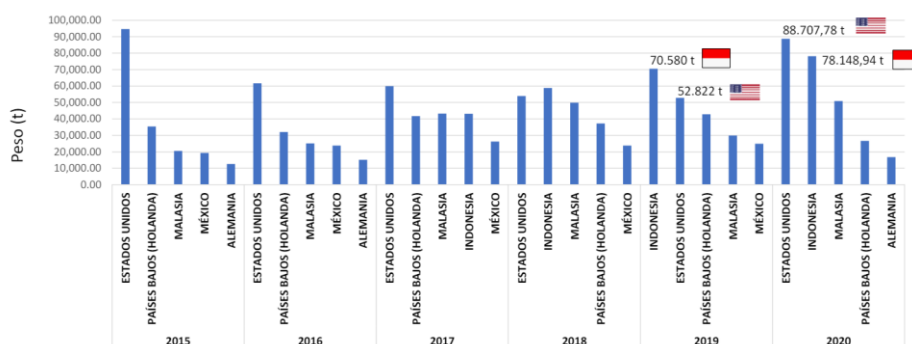
b. Cacao CCN 51



Fuente:²³

1.3.1.1 Exportación. Merlyn señaló que el sector del cacao ecuatoriano tiene expectativas optimistas para el año 2024, con la meta de alcanzar una producción de 430.000 toneladas. Sin embargo, enfrenta desafíos significativos, como los impactos del fenómeno El Niño y las enfermedades han impactado negativamente a ciertas plantaciones.²¹ En la figura 7 se observa una tabla de los principales destinos de exportación de los años 2015-2020.

Figura 7. Principales destinos de exportación 2015-2020.



Fuente:¹

El cacao es la principal fuente de sustento para aproximadamente 150.000 productores en Ecuador, de los cuales el 90% son pequeños productores con entre 1 y 5 hectáreas de cultivo. Este sector genera empleo para alrededor del 12.5%; Población Económicamente Activa del sector agrícola, brindando trabajo tanto de manera directa como indirecta a aproximadamente 600.000 personas. Además, el cacao ecuatoriano ocupa el tercer lugar en las exportaciones agropecuarias del país, generando ingresos cercanos a los 827 millones de dólares.¹ En la figura 8 se puede notar las exportaciones de cacao en de los años 2015-2020.

Figura 8. Exportaciones de Cacao 2015 -2020



Fuente:¹

Figura 9. Exportaciones Cacao grano y semielaborados.



Fuente:¹

En el transcurso del año 2020, las exportaciones de cacao y sus derivados generaron un total de 935'023.679 dólares estadounidenses.¹

1.3.2 Composición de la Cáscara de Cacao. Evaluación fisicoquímica de la harina de cáscara de cacao Nacional y cacao CCN-51 (g/100 g de materia seca). En el Cuadro 1 se detalla la composición química de las cáscaras de cacao Nacional y CCN-51.

Cuadro 1 Composición química de la cáscara de cacao.

Composición %	Cacao Nacional	Cacao CCN51
Humedad	5.98	5.74
Fibra cruda	29.78	30.69
Proteína	7.97	8.07
Ceniza	7.13	7.29
Grasa	2.01	1.89
Carbohidratos	45.89	46.32
pH	5.82	5.57
Acidez	0.32	0.44

Fuente:³

1.3.3 Aplicaciones de la Cáscara de Cacao. El procesamiento del cacao produce una variedad de subproductos, siendo la cáscara de cacao el principal, también conocida como cascara y cascarilla, es la sección exterior de los granos de cacao que contiene los nibs. Se elimina después del proceso de tostado durante la producción de chocolate.

Representa el 12–20% de las semillas de cacao, y su producción anual se estima en alrededor de 600.000 toneladas. Convencionalmente, se ha utilizado como combustible en instalaciones de procesamiento de cacao o como materia orgánica para suministrar nutrientes al suelo y combatir las malezas. Otras aplicaciones propuestas incluyen como alimento animal, adsorbente o agente de biofiltración para las aguas residuales de la industria alimentaria. La biorrefinería de subproductos del procesamiento del cacao en productos valiosos está atrayendo cada vez más atención. En consecuencia, los países industriales están desarrollando políticas estratégicas para transitar hacia una bioeconomía circular.²⁴

La cáscara de cacao es el principal y más valioso subproducto de la industria del cacao, donde se generan aproximadamente 700 mil toneladas en todo el mundo al considerar la producción mundial de cacao. Aunque la cáscara de cacao tradicionalmente tiene aplicaciones limitadas (principalmente como combustible para calderas y como alimento para animales o fertilizante orgánico para el suelo), se han realizado muchos estudios sobre su composición, así como posibles aplicaciones industriales con alto valor agregado para la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. La cáscara de cacao es una fuente rica de fibra dietética y proteína, así como de valiosos compuestos bioactivos (teobromina, cafeína, flavonoides, etc.). Debido a su composición, puede ser utilizada como ingrediente en procesamiento de alimentos, o en productos farmacéuticos, cosméticos o agrícolas, con nuevas aplicaciones. La recuperación de las cáscaras de cacao tiene un alto valor económico, ya que es una materia prima económica para la extracción de muchos componentes y la producción de biocombustible. Además, algunos estudios han indicado los efectos beneficiosos para la salud de los compuestos de la cáscara de cacao.²⁵

Tabla 3. Metales & cáscara de cacao.

Sample	Cd (ug/kg)
Treated cocoa Shell	641.17 ± 13.72 ^b
Untreated cocoa Shell	920.33 ± 14.00 ^c
Cocoa mass	68.34 ± 0.86 ^a

Fuente:⁵

1.3.4 Contaminación por Cáscara de Cacao. El cultivo de cacao produce una considerable cantidad de residuos en todas las fases, desde la cosecha hasta el procesamiento. Se estima que por cada tonelada de semillas secas se generan alrededor de 10 toneladas de desechos frescos, compuestos en su mayor parte por la

cáscara del fruto y la pulpa de las semillas. Estos residuos contienen una variedad de compuestos, incluyendo taninos, polifenoles, alcaloides, azúcares y polisacáridos.

Figura 10. Cáscara/cascarilla de cacao.



Fuente:²⁶

1.4 Residuos Lignocelulósicos

Desperdicio o subproducto que proviene de materiales vegetales. Estos comprenden partes desechadas, recortes o remanentes generados en diversos procesos, industrias o actividades agrícolas. Materiales orgánicos como cáscara de frutas y verduras, residuos provenientes de la agricultura, podas de árboles u otros subproductos derivados de plantas.

Resulta fundamental identificar y gestionar de manera adecuada los residuos de origen vegetal, dado que estos materiales pueden requerir procesos de eliminación o reciclaje distintos en comparación con otros tipos de residuos. La gestión eficaz de los residuos de origen vegetal desempeña un papel clave en la sostenibilidad ambiental, la recuperación de recursos y la minimización del impacto global de los residuos en los ecosistemas.²⁷

1.4.1 Celulosa. El avance en la creación de nuevos materiales biodegradables a partir de recursos renovables y la expansión de sus procesos de manufactura son elementos esenciales para fomentar una economía sostenible. La celulosa, un polímero vinculado a β (1 \rightarrow 4) de unidades de anhidroglucosa, destaca como uno de los biopolímeros más prevalentes en todo el mundo.²⁸

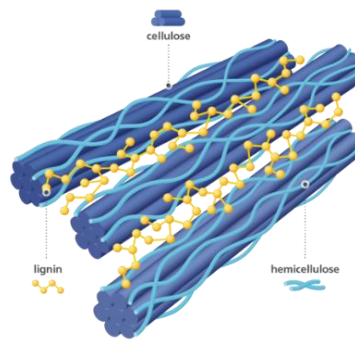
La Tierra se revela como fuente de inicio, con numerosas aplicaciones potenciales, incluyendo plásticos biodegradables, filtros y compuestos materiales. Gracias a su presencia como componente estructural en paredes celulares, la celulosa exhibe una variedad de atributos fisicoquímicos beneficiosos, como alta resistencia a la tracción, baja toxicidad y capacidad de biodegradación. Además de opciones como disolución, despolimerización o modificación de fibras celulósicas mediante métodos químicos, se ha explorado el uso de enzimas para la generación de bioquímicos, polímeros y biomateriales basados en celulosa.²⁸

1.4.2 Hemicelulosa. Representan aproximadamente un tercio de la masa seca de dichas paredes, posicionándose como la segunda biomasa más prevalente en el mundo después de la celulosa. Su atractivo radica en su capacidad de ser recolectadas de corrientes secundarias de diversas industrias, como la silvicultura y la agricultura. Las estructuras químicas complejas de las hemicelulosas exhiben variaciones dependiendo de sus fuentes de origen.²⁹

En la actualidad, se considera que la celulosa desempeña el papel principal como componente de carga en las redes de fibras de celulosa-hemicelulosa. Por otro lado, el rendimiento mecánico y la adhesión entre fibras, factores clave en dichas redes, están determinados por las interacciones mediadas por la hemicelulosa.³⁰

1.4.3 Lignina. Cumple la función de unir fibras naturales al combinar fibrillas. En consecuencia, la mayoría de las fibras individuales están recubiertas con lignina, creando una barrera física entre la celulosa y la celulosa. Además, la unión no productiva entre la lignina y la celulosa también ha afectado la hidrólisis de la celulosa. Este fenómeno se atribuye a tres interacciones principales entre la celulosa y la lignina, que comprenden la interacción hidrofóbica, los enlaces de hidrógeno y la interacción electrostática.³¹ En la figura 11, se puede ver las partes de lignina, celulosa y hemicelulosa.

Figura 11. Lignina, celulosa y hemicelulosa.



Fuente:³¹

La interacción hidrofóbica se destaca como la más crucial, siendo también predominante en la interacción entre la celulosa y las fibras lignocelulósicas debido a la presencia de residuos hidrofóbicos en la celulosa, tales como triptófano, fenilalanina y tirosina. Por ende, la adsorción de la celulosa en la lignina es más facilitada en comparación con la celulosa. En contraste, el enlace de hidrógeno adquiere mayor importancia en la adsorción de la celulosa en la celulosa, dado la abundancia de grupos hidroxilo alifáticos en este material.

En el contexto de la lignina, el grupo funcional primordial que origina enlaces de hidrógeno entre la celulosa y la lignina es el hidroxilo fenólico, desempeñando un papel crucial en la inhibición inducida por la lignina.³¹

1.5 Adsorción

La adsorción se presenta como una opción eficaz, económica y sostenible para la precipitación de metales presentes en aguas residuales. En los últimos años, los adsorbentes de base biológica, elaborados a partir de recursos renovables como la celulosa y el quitosano, así como sólidos inorgánicos funcionalizados con grupos orgánicos, han captado considerablemente la atención.³²

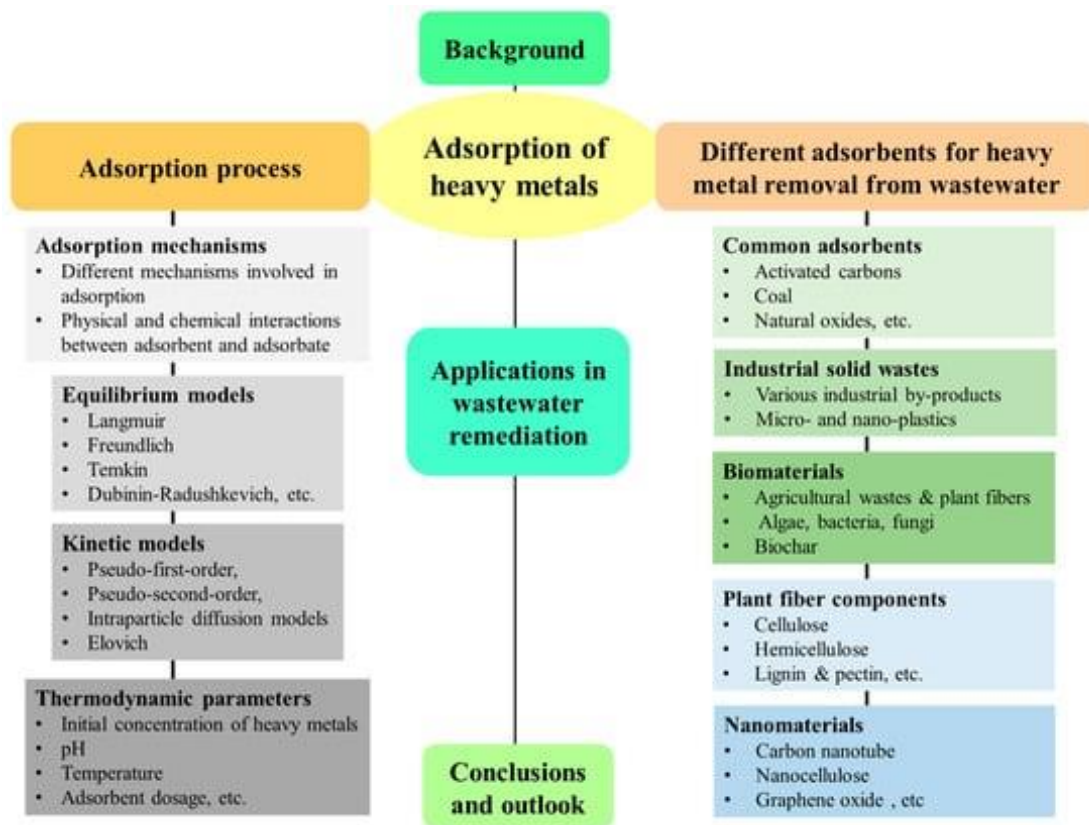
1.5.1 Tipos de Adsorción. La adsorción se clasifica principalmente en dos tipos: adsorción física y quimisorción (también descrita como adsorción activada).

1.5.1.1 Adsorción Física. Es la adherencia de un adsorbente a la superficie de un adsorbato debido a la fuerza de van der Waals no específica (es decir, independiente de la naturaleza del material), mientras que la quimisorción ocurre cuando la formación

de enlaces químicos crea fuerzas atractivas fuertes, es decir, la adsorción química construye enlaces iónicos o covalentes a través de reacciones químicas. Sin embargo, la adsorción física es un proceso reversible pero menos específico, mientras que la quimisorción es irreversible pero más específica.³³

1.5.1.2 Adsorción Quimisorción. Las interacciones electrostáticas, la difusión simple, la difusión intrapartícula, la formación de (-H), las interacciones redox y la adsorción poros son todos mecanismos posibles para adsorber iones de metales pesados sobre bioadsorbentes.³³ En la Figura 12, se aprecia una representación esquemática de la adsorción.

Figura 12. Representación esquemática de la adsorción.



Fuente:³³

1.5.2 Materiales Adsorbentes.

1.5.2.1 Materiales Adsorbentes Comerciales. Aunque estos adsorbentes comerciales proporcionan altas tasas de eliminación, su alto costo es un inconveniente para su aplicación en sistemas a gran escala. Por tanto, la búsqueda de adsorbentes alternativos de bajo coste y biodegradables es una necesidad urgente. En los últimos

años, el aprovechamiento de residuos derivados de la agricultura o la silvicultura ha llamado la atención debido a su abundancia en la naturaleza, bajo precio, buena resistencia mecánica y química y biodegradabilidad.³⁴

1.5.2.2 Modificadores Químico. La modificación de las superficies de diversos adsorbentes comúnmente utilizados ha demostrado conducir a mejoras significativas. La elección de los métodos de modificación depende del campo de aplicación ambiental específico. En general, la modificación tiene como objetivo ampliar las áreas superficiales, ajustar los grupos funcionales y mejorar el rendimiento magnético y la capacidad catalítica.³⁵

El principio de absorción química implica la comprensión de las ecuaciones de equilibrio vapor-líquido y cómo la temperatura y la presión afectan la solubilidad del gas. Se analizan sistemas de absorción que utilizan aminas, carbonatos, amoníaco acuoso, membranas, enzimas y líquidos iónicos, abarcando tanto tecnologías establecidas como emergentes. Se ofrecen reglas y métodos de diseño para implementar sistemas de absorción química, con un enfoque en la eliminación de metales pesados y otros contaminantes. Se discuten los desafíos; áreas de investigación en este campo para abordar de manera efectiva la contaminación por metales pesados.³⁶

1.6 Parámetros en el Proceso de Adsorción.

Se han llevado a cabo estudios cinéticos para investigar el mecanismo de adsorción, los cuales son fundamentales para comprender la tasa de adsorción del adsorbato y controlar el tiempo restante en todo el proceso de adsorción.³⁷

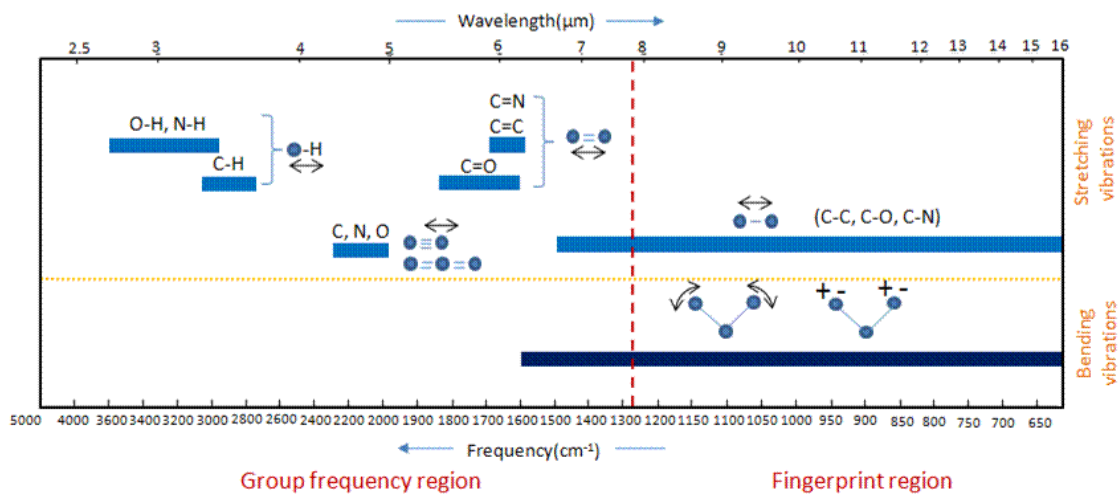
1.6.1 Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR). Técnica universal ampliamente empleada que se basa en la rotación y vibración de los átomos. Este principio permite que las moléculas con momento dipolar sean detectadas como huellas dactilares mediante esta metodología, ya que todas las sustancias presentan diferencias en el tipo, número y posición de los átomos, lo que da lugar a espectros FTIR distintos.³⁸

En esencia, al aplicar un haz continuo de luz infrarroja a las moléculas objetivo, la luz con una determinada longitud de onda que coincide con la diferencia de energía entre dos niveles será absorbida, produciendo un espectro de absorbancia. Dado que los enlaces químicos y los grupos funcionales de una molécula, formados por átomos, están en constante vibración, la espectroscopía FTIR puede detectar sus estructuras

moleculares internas. Con el avance de la técnica FTIR, estas mediciones pueden realizarse en modo de transmisión, reflexión total atenuada (ATR) o imagen.³⁸

Las vibraciones de estiramiento C-H típicamente ocurren entre 3200 y 2800 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) suelen estar en el rango de 1800 a 1600 cm^{-1} . Estas bandas se denominan frecuencias características porque indican la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos en una muestra.³⁹

Figura 13. Frecuencia de grupo y regiones de huellas dactilares del espectro infrarrojo medio.



Fuente:³⁹

Sin embargo, su valor radica en que las múltiples bandas presentes proporcionan una huella única para cada molécula, facilitando su identificación y caracterización.³⁹

1.6.2 Adsorción - Desorción. La adsorción de metales pesados, como el cadmio, en el suelo puede representar un riesgo para los organismos que habitan en ese entorno, ya que estos metales pueden transferirse a través de la cadena alimentaria. La adsorción en el suelo proporciona un mecanismo mediante el cual el cadmio y otros metales pesados pueden pasar del suelo a los organismos. Los microplásticos (MPs) también pueden actuar como fuentes de metales pesados debido a sus mecanismos de desorción, que dependen de factores ambientales y propiedades del suelo. Estos metales pesados pueden incluir el cadmio y otros contaminantes.⁴⁰

En este contexto, la cáscara de cacao ha demostrado ser un adsorbente efectivo para la eliminación de metales pesados del agua y el suelo. La presencia de MPs y la reacción de los grupos funcionales en la cáscara de cacao con metales pesados como el cadmio pueden influir en los procesos de adsorción y desorción en el suelo.

1.6.3 Potencial de Carga Cero (pH_{zc}). Acuñado por Frumkin hace aproximadamente un siglo y definido como el potencial en el cual el electrodo no tiene carga superficial libre, es un parámetro clave de las interfaces electrodo/solución y, en palabras de Bockris, "una de las ideas más fundamentales" en electroquímica.⁴¹

CAPITULO II

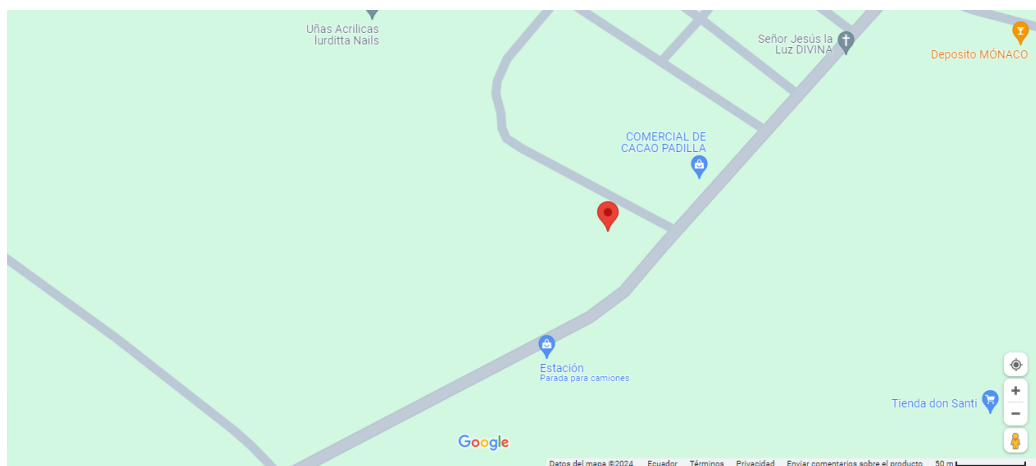
2. METODOLOGÍA

2.1 Sujeto o Unidades de Análisis.

2.1.1 Ubicación de la investigación. El presente trabajo de titulación se desarrolló en la Universidad Técnica de Machala en el laboratorio de Investigación del Área de Biomateriales de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud. Para la lectura de los análisis se realizó en la Universidad Técnica Particular de Loja en el laboratorio de Absorción Atómica.

2.1.2 Recolección de la Muestra. Las mazorcas de cacao empleadas para el desarrollo de la modificación química con Tempo fueron recolectadas en las plantaciones de la Hacienda “La Unión” situada en la provincia de Los Ríos en la ciudad de Quevedo, en la figura 14 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 14. Ubicación Geográfica Hacienda “Quinta La Unión”.



Fuente: Elaboración propia.

2.3 Materiales y Métodos

2.3.1 *Materiales, Reactivos y Equipos.* Los materiales, reactivos y equipos utilizados en la fase experimental del presente del trabajo de titulación se detallan a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Materiales, Reactivos y Equipos.

Reactivos	Materiales	Equipos
TEMPO (radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo radical libre, 98 %; Thermo Scientific Chemicals)	Mascarilla	Balanza analítica (OHAUS PX224)
Cloruro de cadmio (Cl ₂ Cd, ACS, 79,5 a 81,0 %; Thermo Scientific Chemicals)	Guantes	Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
Bromuro de sodio (NaBr, 97 %; Thermo Scientific Chemicals)	Mandil de laboratorio	Multiparamétrico (OHAUS a-AB33M1)
Hidróxido de sodio (NaOH, 98%, Isolab Chemical)	Varilla de agitación	Campana de extracción (LABCONCO)
Ácido nítrico (HNO ₃ , 68-70%; Fisher Chemical: USA)	Barras de agitación magnética	Tamiz vibratorio (ROTAP)
Cloruro de sodio (NaCl, 99,6%; Fisher Chemical: USA)	Recipientes para muestra de 30ml, 100ml, 250ml, 500ml y 1000ml	Molino de cuchillas
Agua destilada	Embudo	Agitador orbital (INFORS HT CELLTRON)
	Papel filtro	
	Papel aluminio	
	Matraz de 250 ml y 500ml	
	Tubos Falcón 50ml	
	Piseta	
	Gradillas	
	Balón volumétrico de 25ml, 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml	
	Probeta de 10ml, 25ml, 100ml	

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 5. A continuación

Reactivos	Materiales	Equipos
	Pipeta graduada	
	Bureta	
	Soporte universal	
	Pinzas	
	Crisoles	
	Espátula	
	Tamiz de malla 150 μm	
	Fundas Zipper	
	Desecador	

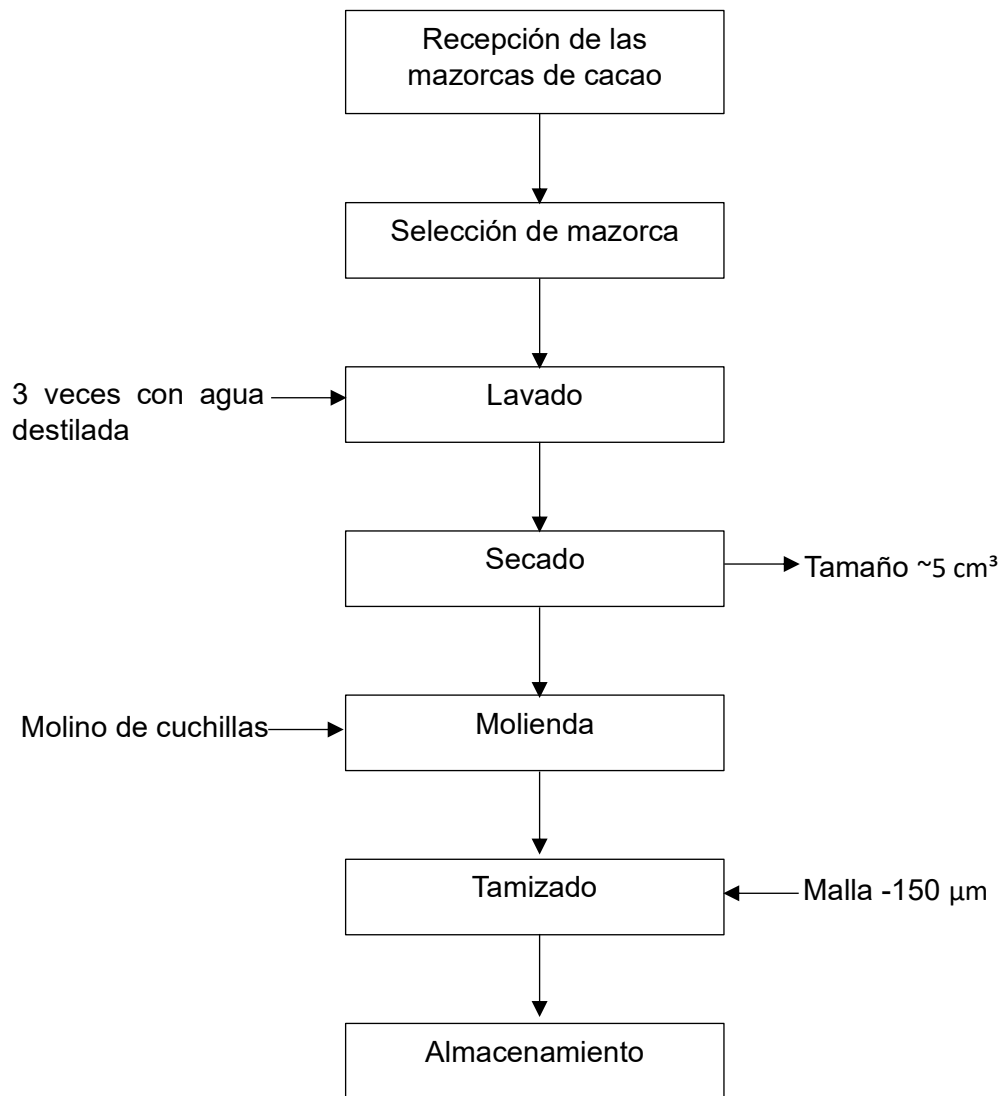
Fuente: Elaboración propia.

2.3.2 Elaboración del Material Adsorbente Modificado.

2.3.2.1 Preparación de la Materia Prima. Para la preparación de la muestra, el cacao fue recolectado en las plantaciones de la Hacienda “La Unión”, situada en la provincia de Quevedo. Antes de iniciar el tratamiento experimental del adsorbente mediante la modificación química de las cáscaras de cacao, se llevaron a cabo varios pasos importantes. Primero, se recibieron las mazorcas de cacao, las cuales fueron lavadas tres veces con agua destilada. Luego, se cortaron en trozos de aproximadamente $\sim 5 \text{ cm}^3$ y se secaron en una estufa a 60°C durante 48 horas.

Transcurrido ese período, se procedió a moler el material utilizando un molino de cuchillas de acero. Posteriormente, se tamizó manualmente con una malla de $150 \mu\text{m}$. Luego, el material resultante se almacenó en bolsas con cierre hermético para evitar la absorción de humedad. La figura 15 ilustra de forma resumida este procedimiento.

Figura 15. Diagrama de la preparación de la biomasa a utilizarse (cáscaras de cacao).



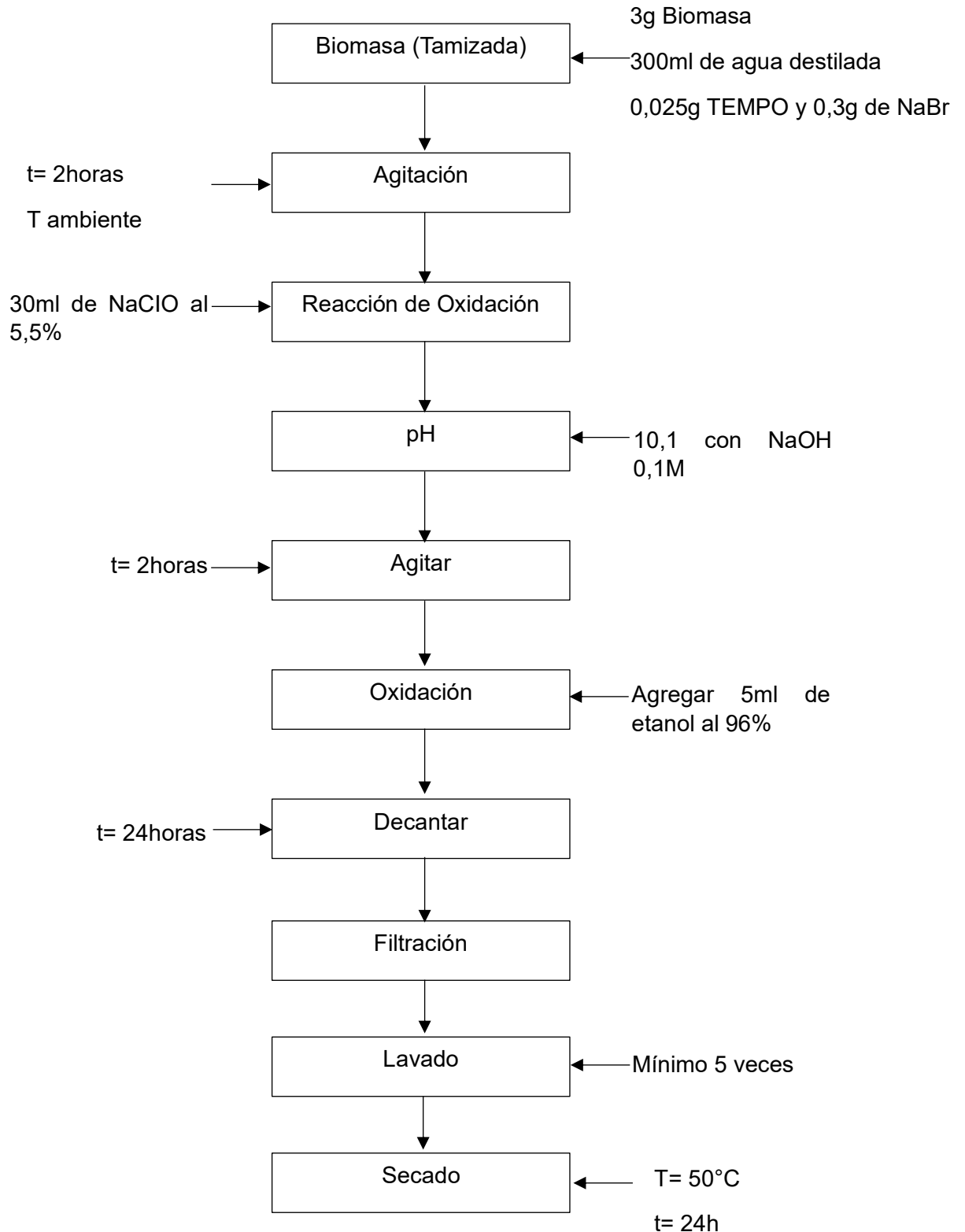
Fuente: Elaboración propia.

2.3.2.2 Obtención del Material modificado con TEMPO (TCC) a partir de la cascara de Cacao. Utilizando 3 g de biomasa obtenida del apartado 2.3.2.1, se mezclaron con 300 ml de agua destilada, 0.025 g de TEMPO y 0.3 g de NaBr. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 horas, durante las cuales se añadió 30 ml al 5% de NaClO para provocar la reacción de oxidación. Se ajustó el pH a 10.5 utilizando NaOH 0.1 M y HNO₃ 0.1 M.

Después del tiempo establecido, se detuvo la oxidación y se añadió 5 ml de etanol al 96%. Luego, la muestra se dejó reposar por 24 horas para separar el sólido con el líquido y se realizaron 5 lavados durante la filtración. Finalmente, las muestras se secaron a 50°C durante 24 horas. De esta manera, se obtuvo un material adsorbente a partir de la cáscara de cacao modificada con TEMPO (TCC), que será utilizado para la recuperación

selectiva de cadmio en soluciones acuosas. La figura 16, se resume los pasos para obtener la muestra modificada de TCC.

Figura 16. Diagrama de obtención del material TCC derivado de la Cáscara de Cacao modificada mediante oxidación por TEMPO.



Fuente: Elaboración Propia.

2.3.3 *Caracterización del material adsorbente.* Para la caracterización del material adsorbente TCC, se hicieron mediante los estudios de Potencial de Carga Cero (pHpzc) y Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR), a continuación se detalla cada uno de ellos.

2.3.3.1 *Estudio de Potencial de Carga Cero (pHzc).* Para realizar este estudio se pesó 0.1 g TCC y se añadió a 25 ml de soluciones 0.01 M de NaCl a diferentes valores de pH (pH inicial). El pH de las soluciones se ajustó en un rango de 2 a 12 utilizando soluciones diluidas de NaOH y HNO₃. Las muestras se mantuvieron en agitación continua a temperatura ambiente durante 24 horas, y luego se midió nuevamente su pH (pH final). Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

2.3.3.2 *Estudio de Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR).* Para realizar el siguiente estudio se pesó 0.5 g TCC. Este estudio se realizó en el equipo de Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst del laboratorio de la Universidad Técnica de Loja en el Laboratorio de Absorción Atómica

2.3.4 *Estudio de Adsorción.*

2.3.4.1 *Preparación de la Solución Madre de Cadmio 2000ppm.* Se pesaron 0,815g de CdCl₂ y se mezclaron 500ml de agua destilada. Para calcular la cantidad de CdCl₂ necesaria para esta concentración y determinar la alícuota adecuada para preparar otras concentraciones, se utilizó la siguiente ecuación 1:

Ecuación 1. Para calcular las Concentraciones.

$$\text{Conc} \cdot \frac{P_m}{Z} \cdot \frac{V_p}{V_t}$$

Donde:

Conc.: Concentración que se desea llegar g/L.

Pm: Peso molecular del compuesto CdCl₂.

Z: Peso atómico del elemento (g de Cd).

Vp: Volumen a preparar (L).

Vt: Volumen total (L).

2.3.4.2 *Estudio de Adsorción - Desorción.* En esta sección se pesó 0.025 g de TCC y se colocó en tubos Falcon, luego se añadió 25mL de una solución de 50 ppm de cadmio. El proceso se llevó a cabo en agitación por 24 horas se filtró la solución, el líquido fue

almacenado para su respectiva lectura; por otra parte, el sólido fue agregado en una solución de HNO_3 , la cual actuó como eluyente, este proceso fue sometido a agitación a 24 horas a temperatura ambiente; de esta manera, se concluye el primer ciclo de adsorción – desorción.

Se repitió el mismo proceso para los posteriores ciclos de adsorción – desorción, para la presente investigación únicamente se hicieron 2 ciclos. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado.

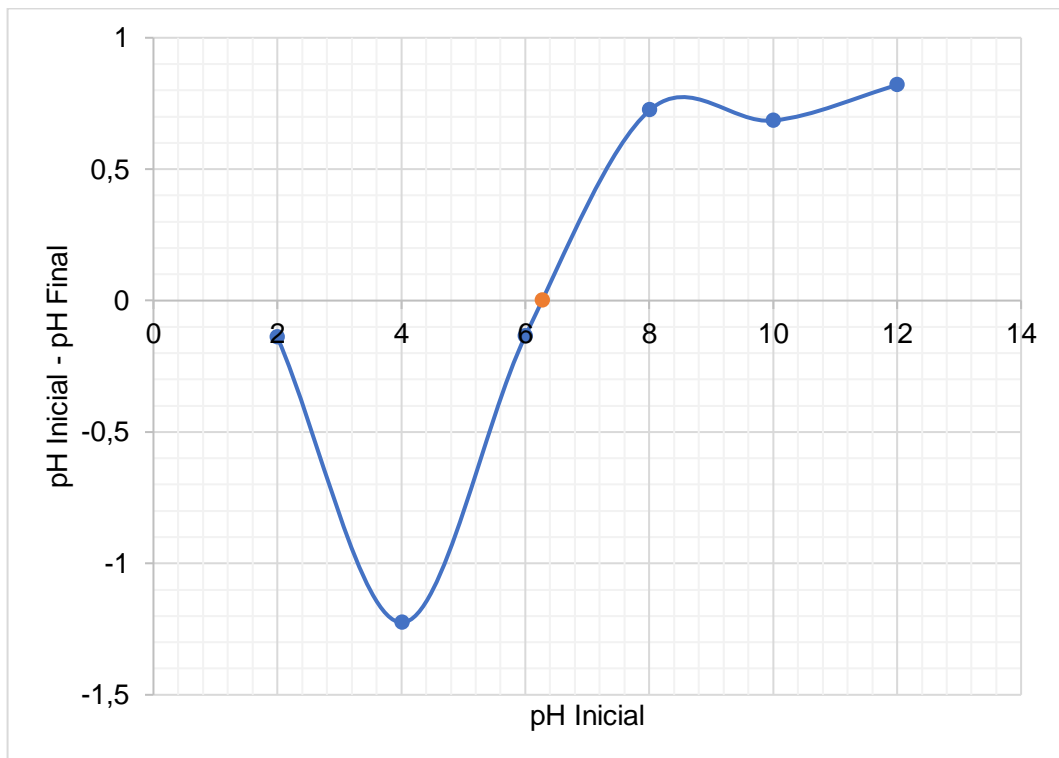
CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización del material adsorbente.

3.1.1 *Potencial de Carga cero (pH_{zc})*. Es un parámetro importante que representa una estimación de su acidez-básica; generalmente se utiliza para describir superficies de carga variable de los sólidos. Las actividades de iones potenciales (H^+ y OH^-) y las concentraciones de electrolitos están influenciadas por la carga superficial de los adsorbentes.⁴² En este estudio el material adsorbente modificado con TEMPO tiene un punto de carga cero (pH_{zc}) de pH 6.28. Esto significa que, a este pH, la superficie del adsorbente no presenta una carga neta. En consecuencia, el material puede comportarse tanto como un adsorbente aniónico como catiónico, lo que le permite adsorber eficientemente tantos aniones como cationes según el pH del medio en el que se encuentre.

Gráfica 1 Estudio de Potencial de Carga Cero.



Fuente: Elaboración propia.

La región por encima del pH_{zc} (pH > 6.28) sugiere que la superficie del adsorbente está predominantemente cargada negativamente, lo que favorece la adsorción de cationes (iones positivos) del medio. Este proceso consume protones (H⁺) y, como resultado, reduce el pH de la solución. Consistente con hallazgos previos en investigaciones donde la superficie del adsorbente se carga negativamente, favoreciendo la adsorción de cationes como Cd²⁺.^{43,44}

El comportamiento de la carga superficial de la región por debajo del PZC (pH < 6.28) indica que la superficie del adsorbente está predominantemente cargada positivamente y tiende a adsorber aniones (iones negativos) del medio, liberando protones (H⁺) y aumentando el pH de la solución.⁴⁵

Los resultados obtenidos *con el material CA/GO/SDS*, que tiene un pH_{zc} de 6.2, son similares a los del material modificado con TEMPO con un pH_{zc} de 6.28.⁴⁶ En ambos casos, los cambios en el pH_{zc} se atribuyen a la modificación de la superficie del adsorbente mediante tratamientos químicos que afectan su capacidad de adsorción, debido a la hidroxilación de los grupos químicos.

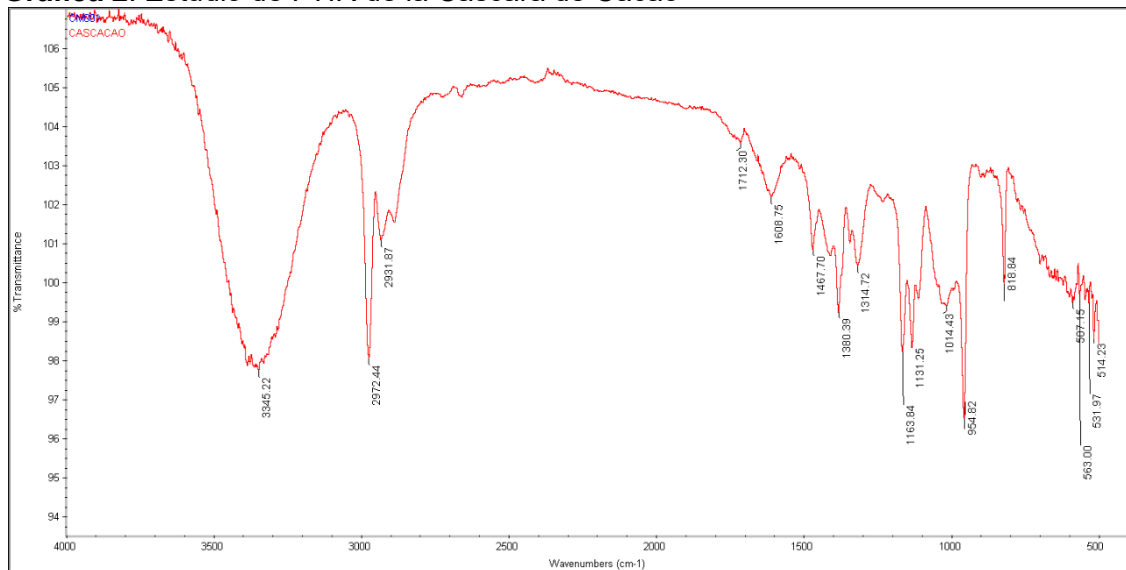
De manera similar, la investigación ha mostrado que otros materiales pueden generar resultados comparables. En comparación con lo que obtuvieron un pH_{zc} de pH 7, nuestro estudio presenta un valor cercano de 6.28. En este caso, se emplean nanofibras de celulosa aminadas y TEMPO autoensambladas, lo que mejora la adsorción debido a la disminución de la repulsión electrostática y al incremento de las interacciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno.⁴⁷

3.1.2 Estudio de Espectroscopía de la transformada de Fourier (FTIR). Es una técnica que analiza la vibración atómica para identificar la estructura molecular de materiales como la cáscara de cacao. Los picos en el espectro FTIR revelan detalles sobre enlaces químicos y estructuras moleculares específicas, donde los picos y espectros actúan como una huella digital de una estructura molecular específica y de los enlaces químicos.⁴⁸

En la gráfica 2 se visualiza el resultado de espectro de la cáscara de cacao presenta un pico de estiramiento de O-H en 3333.53 cm⁻¹, indicando la presencia de grupos hidroxilo (-OH). Estos resultados son semejantes a los obtenidos, que registraron un valor de

longitud de 3329 cm^{-1} , reflejando que en el cacao sin modificar es común encontrar componentes naturales como celulosa, hemicelulosa y lignina.^{49,50}

Gráfica 2. Estudio de FTIR de la Cáscara de Cacao

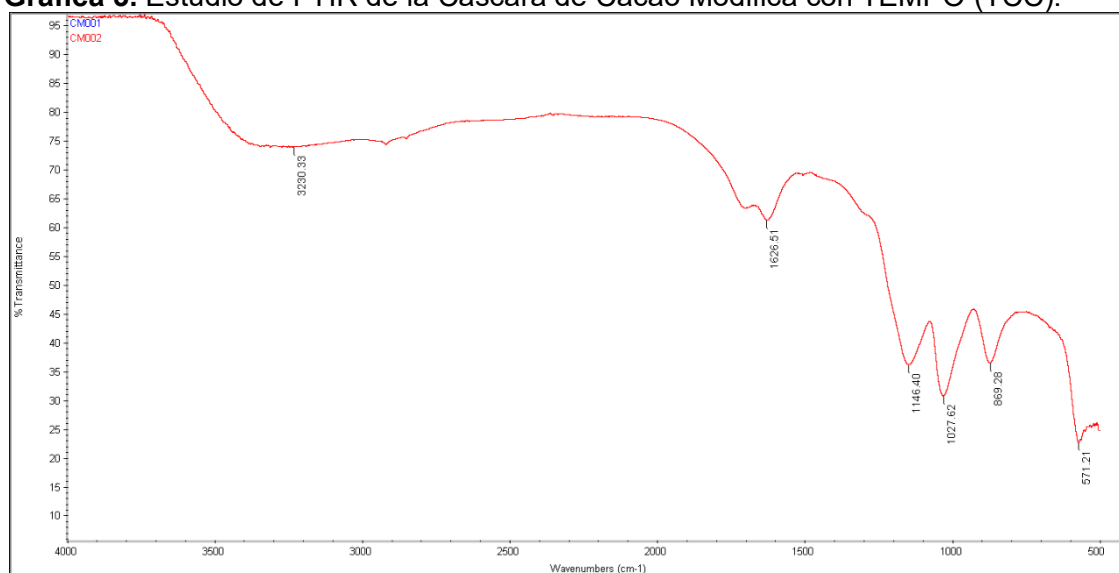


Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con la gráfica 2, los picos correspondientes a C-H a 2972.43 cm^{-1} y 2855.96 cm^{-1} indican la presencia de grupos alquilo (-CH). Un pico de C=O (estiramiento) en 1712.96 cm^{-1} sugiere la presencia de grupos carbonilo (C=O), posiblemente de ácidos carboxílicos, ésteres o aldehídos. Estos hallazgos son similares a los espectros IR de cáscara de cacao presentados, donde los compuestos fenólicos son de gran interés debido a su función como antioxidantes y constituyen alrededor del 12% - 18% de la composición química en granos de cacao (cáscara) sin fermentar.⁵¹

El pico de C=C (estiramiento) en 1608.89 cm^{-1} es indicativo de la presencia de compuestos aromáticos, mientras que los picos de C-O (estiramiento) a 1014.34 cm^{-1} , 1134.24 cm^{-1} y 1226.57 cm^{-1} indican la presencia de enlaces éter (C-O-C) y grupos hidroxilo (C-OH).⁵²

Gráfica 3. Estudio de FTIR de la Cáscara de Cacao Modificada con TEMPO (TCC).



Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado en la gráfica 3 se visualiza, el espectro del adsorbente modificado con TEMPO después de la adsorción de cadmio muestra un pico de O-H (estiramiento) en 3364.52 cm^{-1} , lo que indica la presencia de grupos hidroxilo (-OH) y sugiere una interacción con iones Cd^{2+} debido al cambio en la intensidad o desplazamiento.⁵³

Los picos de C-H (estiramiento) a 2917.28 cm^{-1} y 2849.32 cm^{-1} reflejan la presencia de grupos alquilo (-CH), con desplazamientos posiblemente relacionados con la adsorción de cadmio. La abundante presencia de grupos alifáticos (C-H) en la superficie proporciona una mayor densidad de carga superficial, tal como lo registra en la investigación, la adsorción de cáscara de cacao en un sistema continuo de lecho fijo.⁵⁴

El pico de C=O (estiramiento) en 1693.39 cm^{-1} sugiere una interacción de los grupos carbonilo con Cd^{2+} , involucrando también a los grupos carboxilo (COOH). Finalmente, los picos de C-O (estiramiento) a 1146.63 cm^{-1} y 1022.17 cm^{-1} indican posibles interacciones de los grupos éter y alcohol con Cd^{2+} e interacción de los cationes Cd^{2+} con los sitios activos.^{55,56}

El desplazamiento del pico de 1712.96 cm^{-1} en la cáscara de cacao a 1693.39 cm^{-1} en el adsorbente modificado sugiere que los grupos carbonilo están involucrados en la unión con Cd^{2+} . Los grupos carboxilo (COOH), que contienen el grupo carbonilo, son particularmente efectivos en la adsorción de metales pesados debido a su capacidad de formar complejos estables con Cd^{2+} .⁵⁷ Es así como la modificación del adsorbente con

TEMPO mejora su capacidad de adsorción, evidenciada por los cambios en las posiciones y las intensidades de los picos en los espectros FTIR.

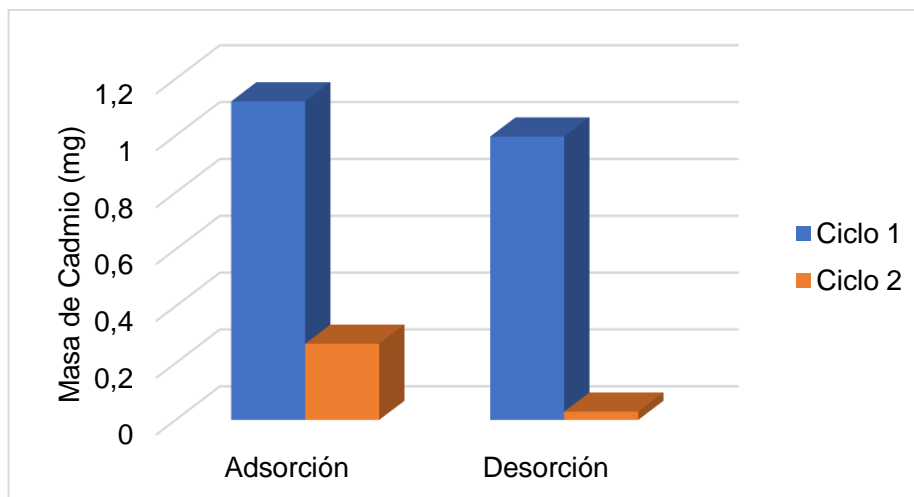
A diferencia del estudio FTIR de la cáscara de cacao sin modificar, el análisis de la cáscara modificada con TEMPO muestra picos más pronunciados, como se evidenció recientemente. Esto se debe a que los grupos hidroxilo en la cáscara de cacao fueron convertidos en grupos carboxilos durante el tratamiento con TEMPO.⁵⁸ La presencia de estos grupos carboxilos mejora la capacidad de adsorción en la muestra modificada, ya que estos grupos funcionales pueden interactuar con los adsorbatos, como el TEMPO, utilizado en esta investigación. Este comportamiento también se observa en el estudio, donde la muestra tratada con TEMPO presenta una vibración en 1734 cm^{-1} .⁵⁹

3.2 Estudio de Adsorción – Desorción.

La adsorción y la desorción son procesos químicos opuestos entre sí. La adsorción se refiere al proceso mediante el cual un sólido retiene moléculas de un gas, líquido o soluto, como el cadmio, en una película delgada sobre su superficie. En contraste, la desorción implica la liberación de cadmio adsorbido desde la superficie del sólido. Estos procesos suelen realizarse en dos ciclos: el primer ciclo se dedica a la adsorción del cadmio, mientras que el segundo ciclo se enfoca en la desorción. Además, la adsorción puede involucrar la formación de enlaces covalentes o la unión a través de fuerzas de Van der Waals, mientras que la desorción implica la ruptura de estos enlaces covalentes o fuerzas atractivas.^{60,61}

Como se puede observar en el gráfico 1, en el primer ciclo, se adsorbieron 1.1205 mg de cadmio y, se desorbieron 0.99675 mg; mientras que en el segundo ciclo, se adsorbieron 0.268 mg y se desorbieron 0.02925 mg. La cantidad de masa desorbida en el primer ciclo es ligeramente menor que la masa adsorbida, con una diferencia de 0.12375 mg. Esto sugiere que una parte de la sustancia adsorbida permanece en el adsorbente y no se desorbe completamente en este primer ciclo. Concordando con la investigación donde estos iones competitivos afectan la eliminación de Cd en la adsorción a partir de una concentración inicial, siendo proporcional a medida de los ciclos.⁶²

Gráfica 4 Estudio de adsorción – desorción del material TCC



Fuente: Elaboración propia.

Esto concuerda con el estudio de “*Adsorción de metales pesados: mecanismos, cinética y aplicaciones de varios adsorbentes en aguas residuales*”, donde se presenta información similar. Ellos concluyen que la activación del material adsorbente ofrece claras ventajas para la adsorción de metales pesados debido a su pequeña dimensión, gran área de superficie y reactividad mejorada, lo que permite mejorar su reciclabilidad y reutilización a lo largo de los ciclos.⁶³

De igual manera, esta proporción se debe a la distribución de los sitios activos en la superficie del adsorbente, similar al estudio. En dicho estudio, se observa que el proceso de adsorción es reversible respecto a los sitios activos y que el rendimiento de adsorción regenerativa es alto a lo largo de los ciclos, coincidiendo con los datos presentados para el Cd.⁶⁴

Aunque la cantidad adsorbida en el primer ciclo es alta en términos absolutos, la eficiencia disminuye, esto podría indicar que una parte significativa del cadmio fuertemente retenida y no se adsorbe fácilmente. Este hallazgo es consistente con el estudio, que señala que la experimentación es favorable en un entorno ácido, como HNO₃, al igual que en la presente investigación. Además, se concluye que el pH también juega un papel importante, ya que la solubilidad de los metales aumenta con la disminución del pH, lo que influye en que la cantidad sea mayor o menor.⁶⁵

No obstante, revela que al utilizar HCl como entorno ácido, se observa iones metálicos incompletos durante el segundo ciclo en la remoción. Esto sugiere posibles alternativas para agentes y entornos de desorción y recuperación en comparación con HNO₃ y ciclos empleados en el presente estudio.⁶⁶

En el segundo ciclo, la diferencia entre la masa adsorbida y la masa desorbida es significativamente mayor, con 0.23875 mg de sustancia adsorbida que no se desorbió. Señala que la disminución observada a partir del segundo ciclo disminuye en ciertas ocasiones, es decir, no necesariamente continuará aumentando, más bien puede decaer drásticamente. Por lo tanto, una opción viable sería realizar experimentos con un tercer o cuarto ciclo para observar el comportamiento.⁶⁷

De igual manera, es probable que en el segundo ciclo no todos los sitios activos del adsorbente estuvieran disponibles o que se activaran durante el proceso, ya que esto se ha evidenciado en otras experimentaciones donde este varía; debido a que la eficiencia de adsorción mejora porque el complejo de iones metálicos actuó como una base dura con afinidad por ácidos duros Cd (II), lo que explica la adsorción de estos iones después del primer ciclo de desorción.⁶⁸

Esta disminución sugiere que, aunque se adsorbió más cadmio en el primer ciclo, una mayor fracción del cadmio adsorbido se retiene con mayor fuerza y no se desorbe tan fácilmente. Esto podría deberse a una retención más fuerte del cadmio, ya que el adsorbente puede haber desarrollado una mayor afinidad por el metal. Además, podría haber una saturación de los sitios activos; los sitios que capturaron cadmio en el segundo ciclo pueden no haber sido completamente regenerados, lo que afecta la capacidad de desorción en el segundo ciclo. Un comportamiento similar se observa en el estudio que se utilizó HCl en lugar de HNO₃. En su caso, los iones metálicos no desorbidos ocuparon parte de los sitios de adsorción, mostrando resultados parecidos; iones metálicos no desorbidos ocuparon parte de los sitios de adsorción.⁶⁹

Así, en concordancia la eficiencia de adsorción comenzó a disminuir debido a que el proceso de lavado del adsorbente durante la desorción afecta las propiedades de su superficie, dañando los sitios activos del material. Por lo tanto, la disminución en la masa desorbida sugiere que una mayor proporción de cadmio adsorbido está retenida con mayor fuerza en el adsorbente, durante los primeros ciclos.⁷⁰

CAPITULO IV

4. CONCLUSIONES

- En este estudio, se determinó que el material adsorbente modificado con TEMPO (TCC), derivado de la cáscara de cacao, tiene un punto de carga cero (pH_{pzc}) de 6.28, lo que permite la adsorción tanto de aniones como de cationes en función del pH del medio. Este comportamiento es fundamental para el tratamiento de soluciones acuosas con cadmio, ya que por encima del pH_{pzc}, la superficie del adsorbente se carga negativamente, favoreciendo la adsorción de cationes como Cd²⁺.

Los resultados son consistentes con estudios previos y demuestran que la modificación química con TEMPO mejora la capacidad de adsorción del material debido a la disminución de la repulsión electrostática y al incremento de las interacciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno, haciendo al TCC un candidato efectivo para el tratamiento de contaminantes en soluciones acuosas.

- El estudio FTIR del material adsorbente TCC reveló que el pico de C=O (estiramiento) a 1693.39 cm⁻¹ indica una interacción significativa entre los grupos carbonilo y Cd²⁺, además de la participación de los grupos carboxilo (COOH). El desplazamiento del pico de 1712.96 cm⁻¹ en la cáscara de cacao a 1693.39 cm⁻¹ en el adsorbente modificado confirma la implicación de los grupos carbonilo en la unión con Cd²⁺, por ende, estos grupos funcionales interactúan con los adsorbatos; TEMPO, convirtiendo los grupos hidroxilo en carboxilos, lo que mejora notablemente la capacidad de adsorción del material.
- En la evaluación de la capacidad de regeneración del material adsorbente TCC, los resultados muestran que, en el primer ciclo, se adsorbieron 1.1205 mg de cadmio y se desorbieron 0.99675 mg, mientras que en el segundo ciclo se adsorbieron 0.268 mg y se desorbieron 0.02925 mg.

A pesar de que una parte del cadmio adsorbido no se desorbe completamente, la activación de la adsorbente mejora su capacidad y reactividad, debido a su pequeña dimensión, gran área de superficie y reactividad mejorada, facilitando su reutilización eficiente. Así, estos hallazgos demuestran que el TCC mantiene una buena

capacidad de regeneración y distribución de los sitios activos en la superficie del adsorbente.

- Los resultados confirmaron que la modificación química con TEMPO mejoró significativamente la capacidad de adsorción del material, al reducir la repulsión electrostática e incrementar las interacciones electrostáticas y los enlaces de hidrógeno. Esto evidencia que el material adsorbente derivado de la cáscara de cacao, modificado con TEMPO, cumple con el objetivo de evaluar su potencial para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas; optimizando sus propiedades adsorbentes y eficiencia en el tratamiento de contaminantes.

CAPITULO V

5. RECOMENDACIONES

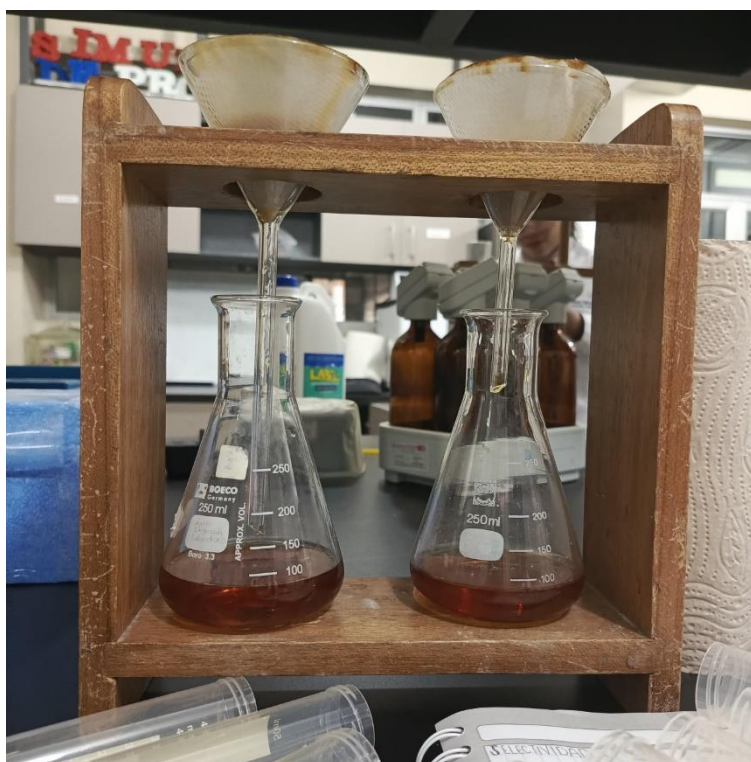
- Evaluar la eficacia del TEMPO frente a otros agentes de modificación, tales como, oxígeno activo (O_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y polímeros de aminas. Esta comparación no solo permitirá determinar cuál de estos modificadores optimiza más eficazmente la capacidad de adsorción y regeneración del material, sino que también puede revelar alternativas más económicas y viables del material adsorbente.
- Se recomienda considerar alternativas para agentes y entornos de desorción y recuperación, más allá del HNO_3 utilizado en la presente investigación, ya que mejoraría la remoción completa a diferentes ciclos, mejorando a la eficiencia de la recuperación y desorción del material adsorbente.

ANEXOS

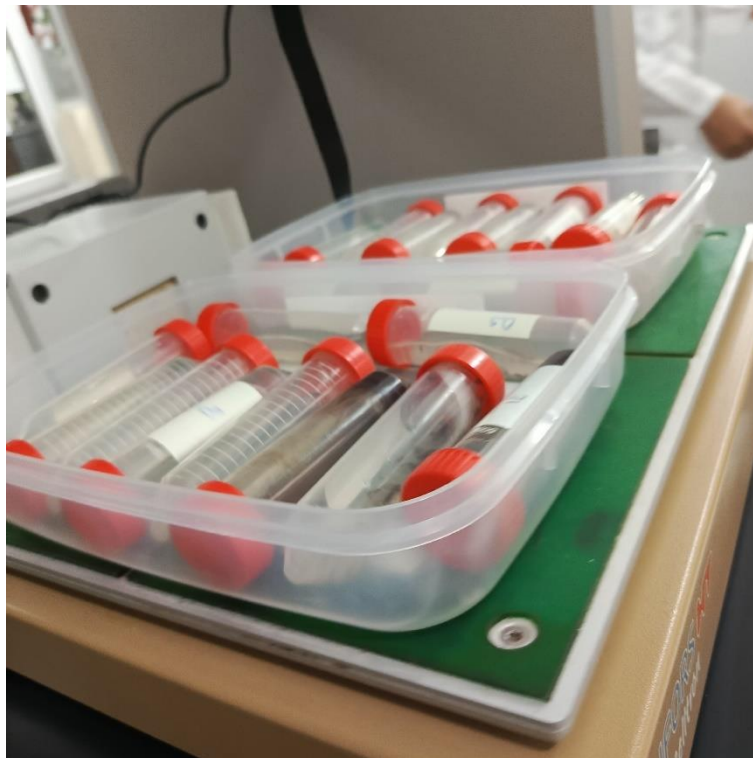
ANEXO A Recepción de la Mazorca de Cacao para el pretratamiento de la materia prima.



ANEXO B Modificación química con el reactivo Tempo (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) filtración.



ANEXO C Estudio Potencial de carga cero y Adsorción – Desorción.



ANEXO D Extracción de la Muestra para los respectivos análisis.



ANEXO E Material Adsorbente modificada TCC.

