



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

Cáscara de cacao modificada químicamente con H_2SO_4 para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas

**CABANILLA GARCIA KEVIN STEED
INGENIERO QUIMICO**

**MONGE TOAPANTA MELANY ANGELINE
INGENIERA QUIMICA**

**MACHALA
2024**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

**Cáscara de cacao modificada químicamente con H_2SO_4 para la
recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas**

**CABANILLA GARCIA KEVIN STEED
INGENIERO QUIMICO**

**MONGE TOAPANTA MELANY ANGELINE
INGENIERA QUIMICA**

**MACHALA
2024**



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA

TRABAJOS EXPERIMENTALES

**Cáscara de cacao modificada químicamente con H_2SO_4 para la
recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas**

**CABANILLA GARCIA KEVIN STEED
INGENIERO QUIMICO**

**MONGE TOAPANTA MELANY ANGELINE
INGENIERA QUIMICA**

CARCHI TANDAZO TANYA ALEXANDRA

**MACHALA
2024**

Cáscara de cacao modificada químicamente con H₂SO₄ para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas

por Kevin Steed Cabanilla Garcia

Fecha de entrega: 13-ago-2024 04:03p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2431667453

Nombre del archivo: DOCUMENTO_FINAL_T.pdf (729.67K)

Total de palabras: 9830

Total de caracteres: 51360

Cáscara de cacao modificada químicamente con H₂SO₄ para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas

INFORME DE ORIGINALIDAD

6%

INDICE DE SIMILITUD

3%

FUENTES DE INTERNET

2%

PUBLICACIONES

3%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	Submitted to Universidad Técnica de Machala Trabajo del estudiante	2%
2	Andrés Felipe Díaz-Oviedo, Bladimir Azdrúbal Ramón-Valencia, Gonzalo Guillermo Moreno-Contreras. "Caracterización físico-química de la cáscara de mazorca de cacao como posible uso en la elaboración de tableros aglomerados", Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación, 2022 Publicación	1%
3	www.redalyc.org Fuente de Internet	<1%
4	Submitted to Universidad Católica de Santa María Trabajo del estudiante	<1%
5	idus.us.es Fuente de Internet	<1%
6	Santiago Eduardo Pabón Guerrero, Ricardo Benítez Benítez, Rodrigo Andrés Sarria Villa,	<1%

José Antonio Gallo Corredor. "Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión", Entre ciencia e ingeniería, 2020

Publicación

7	hdl.handle.net Fuente de Internet	<1 %
8	dspace.utb.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
9	tesis.ucsm.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
10	doku.pub Fuente de Internet	<1 %
11	Submitted to Corporación Universitaria Minuto de Dios, UNIMINUTO Trabajo del estudiante	<1 %
12	creation.com Fuente de Internet	<1 %
13	libros.uat.edu.mx Fuente de Internet	<1 %
14	www.upo.es Fuente de Internet	<1 %
15	doczz.es Fuente de Internet	<1 %

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

Los que suscriben, CABANILLA GARCIA KEVIN STEED y MONGE TOAPANTA MELANY ANGELINE, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado Cáscara de cacao modificada químicamente con H₂SO₄ 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.

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.

Kevin Cabanilla

CABANILLA GARCIA KEVIN STEED

0750900763

Melany Monge

MONGE TOAPANTA MELANY ANGELINE

0750197857

DEDICATORIA

Dedico con mucho cariño mi trabajo de titulación a mis amados padres, quienes me han formado con mucho amor y dedicación siendo mi pilar fundamental en esta etapa de mi vida, su entrega y enseñanzas han permitido este logro. A mi compañero de vida quien me ha impulsado diariamente a continuar. A mi pequeño Alessandro quien con su amor y dulzura me motiva a seguir adelante, siendo el motor de mi vida y mi compañero en cada paso que dé.

-Melany Angeline Monge Toapanta-

Dedico este trabajo en primer lugar a Dios por permitirme llegar siempre lejos, a mis Padres, Esposa, Hermanos, Tíos, por motivarme constantemente a seguir adelante. A mi hijo Alessandro quien me impulsa a cada día ser mejor y darlo todo, este logro es absolutamente para él.

-Kevin Steed Cabanilla García-

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por su amor, guía y dirección en todo momento. A mis padres quienes se han esforzado para dejarme su legado de amor a la carrera, quienes me han apoyado en mi formación académica en el transcurso de los años.

A mis mejores amigas y hermanas, Denisse y Gillian quienes con sus alegrías a pesar de la distancia han permitido que este tiempo sea mejor, teniendo la dicha de poder seguir compartiendo con ustedes. A mi esposo y mi hijo que han sido luz en este trabajo y mis compañeros de vida.

Agradezco también a mis docentes a lo largo de mi vida académica por compartir de sus conocimientos, en especial a la tutora Ing. Tanya Carchi y cotutor Ing. Byron Lapo por ser guía dentro de este trabajo de titulación.

-Melany Angeline Monge Toapanta-

Agradezco a Dios por orientarme cada día, a mis padres por su profundo apoyo constante, quienes han dejado todo para lograr ser lo que soy, a mis hermanos, sobrinos, por impulsarme y ser mi ejemplo para seguir. También agradezco a mi esposa y a mi hijo por ser los mejores acompañantes y apoyarme en este camino. Agradezco a todos los docentes a lo largo de mi carrera universitaria por compartir todo lo que saben. En especial al Ing. Washintong Espinoza por ser excelente docente y haberme ayudado tanto, y a la Ing. Tanya Carchi por ser una gran tutora dentro de mi trabajo de titulación.

-Kevin Steed Cabanilla García-

RESUMEN

En la presente investigación se obtuvo un material adsorbente a partir de la cáscara de cacao, modificado químicamente con ácido sulfúrico, con el objetivo de incrementar su capacidad de adsorción de metales pesados como el cadmio en soluciones acuosas. La contaminación por metales pesados genera un gran riesgo para los seres humanos, lo que hace importante buscar alternativas sostenibles que ayuden a su mitigación.

El estudio consistió de varias etapas experimentales, incluyendo la recolección y la preparación de la cáscara de cacao, secado, molienda, la modificación química con ácido sulfúrico, determinación del potencial de carga cero, la caracterización del material obtenido utilizando métodos como la espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para identificar los grupos funcionales y evaluar la regenerabilidad del material mediante ciclos adsorción-desorción utilizando ácido nítrico como eluyente.

El potencial de carga cero del material se determinó a un $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2.23$, lo que permitió en el proceso de adsorción, capturar el cadmio a pH superiores, siendo fundamental para el manejo de soluciones acuosas que contienen cadmio, ya que por encima del pH_{pzc} , la superficie del material tratado con ácido sulfúrico favorecía la adsorción de metales pesados catiónicos como Cd^{+2}

El proceso adsorción-desorción, el bioadsorbente mostró una capacidad de adsorción de 0.8444 mg de Cd en el primer ciclo y 0.7635 mg de Cd en el segundo ciclo. Durante la desorción con HNO_3 , se logró desorber 0.7738 y 0.6951 mg de Cd para el primer y segundo ciclo respectivamente.

El análisis FTIR determinó la presencia de nuevos grupos funcionales en la CCA, como ácidos carboxílicos, alcanos, alquenos y haluros de alquilo, que no estaban en la harina de cacao. Esto se puede atribuir a las reacciones químicas que fueron producidas por el tratamiento con ácido sulfúrico, que pudo haber introducido nuevos grupos funcionales, modificarlos, o eliminar otros existentes.

El estudio de la cascara de cacao modificada con ácido sulfúrico demostró una gran capacidad significativa para retener cadmio y su regenerabilidad con ácido nítrico es muy eficiente, pudiendo ser reutilizada en múltiples ciclos. La modificación añadió grupos funcionales que permiten la adsorción de Cd^{+2} , esto resalta el potencial que tiene la cascara de cacao como un recurso sostenible para la biorremediación de aguas contaminadas por metales pesados.

Palabras clave: CCA, FTIR, adsorción, Cadmio, desorción.

ABSTRACT

In the present research, an adsorbent material was obtained from cocoa shell, chemically modified with sulfuric acid, with the aim of increasing its adsorption capacity for heavy metals such as cadmium in aqueous solutions. Contamination by heavy metals poses a significant risk to humans, making it important to seek sustainable alternatives to help mitigate this issue.

The study consisted of several experimental stages, including the collection and preparation of cocoa shell, drying, grinding, chemical modification with sulfuric acid, determination of the zero charge potential, and characterization of the obtained material using methods such as infrared spectroscopy (FTIR) to identify functional groups and evaluate the regenerability of the material through adsorption-desorption cycles using nitric acid as an eluent.

The zero charge potential of the material was determined to be at a $pH_{pzc} = 2.23$, which allowed for the adsorption process to capture cadmium at higher pH levels. This is crucial for managing aqueous solutions containing cadmium, as above the pH_{pzc} , the surface of the material treated with sulfuric acid favored the adsorption of cationic heavy metals like Cd^{2+} .

In the adsorption-desorption process, the bioadsorbent showed an adsorption capacity of 0.8444 mg of Cd in the first cycle and 0.7635 mg of Cd in the second cycle. During desorption with HNO_3 , 0.7738 and 0.6951 mg of Cd were desorbed for the first and second cycles, respectively.

FTIR analysis determined the presence of new functional groups in the CCA, such as carboxylic acids, alkanes, alkenes, and alkyl halides, which were not present in cocoa powder. This can be attributed to the chemical reactions produced by treatment with sulfuric acid, which may have introduced new functional groups, modified existing ones, or eliminated others.

The study of sulfuric acid-modified cocoa shell demonstrated a significant capacity to retain cadmium, and its regenerability with nitric acid is highly efficient, allowing it to be reused in multiple cycles. The modification added functional groups that enable the adsorption of Cd^{2+} , highlighting the potential of cocoa shell as a sustainable resource for the bioremediation of water contaminated by heavy metals.

Keywords: CCA, FTIR, adsorption, cadmium, desorption.

INDICE

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
INDICE	5
INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE TABLAS	8
INTRODUCCION	9
OBJETIVOS	11
OBJETIVO GENERAL	11
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1 El agua	12
1.1.1. <i>Propiedades:</i>	12
1.1.2. <i>Contaminación del agua</i>	13
1.2 Metales pesados	13
1.2.1 <i>Cadmio:</i>	13
1.2.2 <i>Contaminación ambiental</i>	14
1.3 Residuos de origen vegetal	14
1.4 Componentes de los residuos	15
1.4.1 <i>Celulosa</i>	15
1.4.2 <i>Hemicelulosa:</i>	15
1.4.3 <i>Lignina</i>	15
1.5 Cacao	16
1.5.1 <i>Producción de cacao en Ecuador:</i>	16
1.5.2 <i>Exportación de cacao en Ecuador</i>	17
1.5.3 <i>Composición Química de la cascara de cacao:</i>	17
1.5.4 <i>Aplicaciones de la cascara de cacao:</i>	18
1.5.5 <i>Contaminación de las cascaras de cacao en el medio ambiente:</i>	18
1.6 Adsorción	18
1.6.1 <i>Tipos de adsorción</i>	19
1.6.2 <i>Materiales adsorbentes</i>	19
1.7 Desorción	23
1.8 Eluyentes	24
1.8.1 <i>Tipos de eluyentes</i>	24

1.8.1.1 Ácidos Diluidos:.....	24
1.8.1.2 Sales Neutras:.....	24
1.8.1.3 Agentes Quelantes:.....	24
1.8.1.4 Surfactantes:.....	25
1.8.1.5 Eluyentes Mixtos:.....	25
2.METODOLOGÍA.....	26
2.1Sujeto o unidades de análisis.....	26
2.1.1 <i>Recolección de la muestra</i>	26
2.1.2 <i>Identificación de variables</i>	26
2.2Materiales y métodos.....	27
2.2.2 <i>Método</i> :.....	28
2.2.2.1 <i>Preparación de la materia prima</i> :.....	28
2.2.2.2 <i>Preparación de la solución Madre de Cadmio 2000 ppm</i> :.....	29
2.2.2.3 <i>Obtención del material modificado con H2SO4 (CCA)</i> :.....	29
2.2.2.4 <i>Estudio de potencial de carga cero</i> :.....	30
2.2.2.5 <i>Estudio de adsorción y desorción</i> :.....	30
2.3Proceso de recolección y análisis de los datos.....	30
3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
3.1Estudios de adsorción.....	31
3.1.1 <i>Estudio de Potencial de carga cero</i> :.....	31
3.1.3. <i>Estudio de FTIR</i> :.....	32
3.1.2 <i>Estudio de adsorción y desorción</i> :.....	38
4.CONCLUSIONES.....	41
5. RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	43
ANEXOS.....	52

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Partes del Cacao.....	16
Figura 2 Ubicación gráfica de la hacienda “Asounión”	26
Figura 3 Ubicación gráfica de la hacienda “Asounión”	28
Figura 4 Diagrama de obtención del material modificado con Ácido sulfúrico.	29
Figura 5 Comportamiento del material adsorbente a diferentes niveles de pH.	32
Figura 6 Comportamiento y picos de los espectros de cada muestra.	33
Figura 7 Comparativa adsorción y desorción del primer y segundo ciclo.....	39
Figura 8 Recepción de materia prima	50
Figura 9 Pesado de material CCA para estudios.....	50
Figura 10 Proceso de dilución de muestras para estudio	51
Figura 11 Equipo de Espectrofotometría	51
Figura 12 Lectura de datos	51

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición química de la cascara de cacao.....	17
Tabla 2 Determinación de la composición química de la CMC	17
Tabla 3 Determinación de la composición química de la CMC	20
Tabla 4 Determinación de la composición química de la CMC	27
Tabla 5 Determinación de la composición química de la CMC	31
Tabla 6 Determinación de la composición química de la harina de cáscara de cacao	33
Tabla 7 Determinación de la composición química de la CCA.....	35

INTRODUCCION

La obtención de nanofibras de celulosa ha generado una gran atracción de la comunidad científica, puesto que las nanofibras de celulosa presentan grandes características como su bajo costo de obtención, gran resistencia, es un material renovable, bajo peso y sobre todo biodegradable.¹

Se han analizado varios desechos agrícolas como materia prima para la obtención de las nanofibras de celulosa tales como, tallos de girasol, algodón, piel de ajo, cascara de soya, fibras de coco, raquis de banano, cascara de cacao, debido a que actualmente hay una alta demanda de este tipo de materiales con excelentes propiedades con las que se obtiene un buen rendimiento y sus aplicaciones dentro del campo industrial son diversas.¹

Ecuador es un país que cuenta con una gran producción de cacao, dado que el 95.83% de sus provincias existen plantaciones de varias especies del mismo. En el sector cacaotero del Ecuador se desechan miles de toneladas de residuos de cacao que pueden servir para la obtención de nuevas materias primas y biomasa como las nanofibras de carbono, material adsorbente modificado como por ejemplo la mazorca, que representa aproximadamente el 70-75% de la fruta entera, la obtención de celulosa 35.4%.²

El proceso de adsorción es ampliamente conocido como un método de separación y recuperación selectiva de contaminantes presentes en soluciones acuosas de bajo costo de operación y un alto rendimiento. Los bioadsorbentes son materiales que provienen de microorganismos o plantas que reflejan su capacidad para absorber metales pesados existentes en aguas contaminadas por los mismos, estos son porosos y de un área superficial extensa, lo que permite una mayor rapidez en la remoción de contaminantes.³

A partir de los residuos del cacao podemos obtener la biomasa y con ello la lignina que es uno de los componentes de los mismos, esta contiene grupos funcionales orgánicos dentro de su composición lo que a su vez les da la propiedad de ser bioadsorbentes al presentar un área superficial con selectividad a los metales, permitiendo así adsorber metales pesados.⁴

Hoy en día, los metales pesados son categorizados como una amenaza hacia el medio ambiente debido a su potencial contaminante y que afecta grandemente en la naturaleza. Dentro de los metales más contaminantes presentes en soluciones acuosas

tenemos el Arsénico y el Cadmio, siendo este último mucho más nocivo para la salud humana que lo hace considerarse una sustancia peligrosa para el medio en el que se encuentra.⁵ Este metal ingresa a los ríos por vertidos de minas y es capaz de sedimentarse de manera que las plantas y animales cercanos puedan adsorber el mismo perjudicando el entorno.⁶

El cadmio es uno de los metales pesados más común en aguas contaminadas en el Ecuador, genera grandes riesgos a la salud si se lo adquiere en grandes cantidades, provocando complicaciones a los pulmones, huesos, riñones y eventualmente podría desarrollar cáncer en cualquier parte de nuestro cuerpo, debido a que el cadmio se bioacumula, siendo un metal de alto riesgo si se encuentra en alimentos pudiendo comprometer una buena calidad de vida.⁷

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener un material absorbente a partir de la cáscara de cacao, modificada químicamente con ácido sulfúrico (CCA), para la recuperación selectiva de cadmio en soluciones acuosas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener un material adsorbente a base de cascara de cacao, modificado químicamente con ácido sulfúrico (CCA) para el incremento de su capacidad de adsorción.
- Determinar el potencial de carga cero para la predicción del comportamiento de la adsorción de iones en la superficie del material.
- Determinar la morfología del material mediante FTIR para la identificación de los grupos funcionales presentes.
- Aplicar el proceso de adsorción – desorción, utilizando como eluyente el HNO_3 , para la determinación de la regenerabilidad del material.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1 El agua

El agua es el recurso más fundamental para los seres humanos, utilizada en diferentes procesos como trasladar, mezclar, separar químicamente sustancias, esta se encuentra en la naturaleza en tres estados de la materia: sólida, líquida y gaseosa. Las propiedades del agua cambian dependiendo de los diversos factores físicos, químicos y biológicos, ya que influyen de manera directa o indirecta en la calidad de esta, pudiendo provocar diferentes enfermedades comprometiendo la salud de los seres vivos⁸

1.1.1. Propiedades: El agua tiene la capacidad de transformarse entre diferentes estados: sólido, líquido y gaseoso, dependiendo de variables como la temperatura y la presión ambiental. Además, presenta características tanto físicas como químicas, las cuales se detallan a continuación:⁹

1.1.1.1 Propiedades Físicas: Este fluido, a diferencia de otros, no tiene un sabor ni olor característico, dado que está compuesto únicamente por oxígeno e hidrógeno. Si presenta algún aroma o sabor distinto, significa que ha sido contaminado o que contiene partículas de otros elementos, como cal o minerales.⁹

El agua cuenta con la capacidad de contrarrestar los cambios de temperatura gracias a su alto calor específico y su elevado calor de vaporización. Estas características facilitan al cuerpo humano tanto la absorción como la liberación del calor generado en reacciones bioquímicas, lo que contribuye a mantener la temperatura interna del cuerpo constante.⁹

1.1.1.2 Propiedades Químicas: El agua no tiene características ácidas, ni básicas, por lo que su potencial de hidrógeno es neutro, esto puede variar debido a factores externos tanto químicos, físicos y biológicos que cambian la concentración de hidrógeno en la misma.⁹

Es considerada como disolvente universal, tiene la capacidad de disolverse con gran facilidad en algunas sustancias. Aparte de ser elemental para los seres vivos, es muy relevante en procesos industriales, laboratorios, universidades, etc.⁹

Otra propiedad del agua es que no altera su volumen al ejercer presión sobre ella, tiene una alta tensión superficial gracias a la fuerza que generan los enlaces de hidrogeno en la molécula del agua.⁹

1.1.2. Contaminación del agua: La contaminación del agua se da por diferentes factores externos, como los químicos, físicos y biológicos. En el ecosistema acuático puede generar problemas irreversibles. Una de las principales causas de la contaminación son las descargas residuales, afectando directamente a la calidad del agua debido a un inadecuado o nulo tratamiento, representando un alto peligro en la aparición de enfermedades.¹⁰

1.2 Metales pesados

En la tabla periódica se representan metales pesados como elementos químicos de alta densidad, masa y peso atómico que sobrepasan los 20 u y son muy tóxicos en pequeñas proporciones. Dentro de estos encontramos al berilio (Be), Manganeseo (Mn), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Arsénico (As). Los factores más influyentes que contaminan los ecosistemas por metales pesados son las actividades humanas donde resaltan los procesos mineros e industriales, donde la capacidad de contaminación por estos metales pesados es de 200 millones de metros cúbicos al día de agua.¹¹

En la actualidad uno de los más grandes problemas a nivel mundial es la contaminación de los recursos por metales pesados, debido a su toxicidad que representa serios problemas para la salud de los seres vivos, en las plantas afecta su crecimiento o favorece la clorosis (Amarillamiento de las hojas) y en los seres humanos tiene efectos como dolores de estómago, úlceras, debilitamiento del sistema inmunitario, cáncer, problemas al corazón y al sistema nervioso, etc.¹¹

1.2.1 Cadmio: El cadmio ha sido ampliamente utilizado en el área industrial a nivel internacional, por lo que es un componente que lo encontramos en baterías eléctricas, colorantes y galvanizados, lo que puede generar que sean desechados al medio ambiente, siendo los recursos hidrológicos los más perjudicados por las descargas de aguas residuales. Este metal generalmente se lo puede encontrar en distintas muestras de aguas residuales originarias de las industrias mineras y metalúrgicas, este elemento se establece en el transcurso de la cadena alimenticia y durante este tiempo puede causar complicaciones en el bienestar de las personas.¹²

La contaminación por Cd radica en el momento que excede la concentración máxima que es permitida y se vuelve nocivo a la salud debido a que es carcinógeno y es capaz de producir lesiones en los riñones, huesos y en el sistema respiratorio.¹³

El Cd es nombrado un metal que se evapora a una velocidad media, sin embargo, es una sustancia riesgosa y posee un sistema vaporización -condensación, ya que en primera instancia los gases producidos en la quema de materia resistente, y este tiende a descender la temperatura a través de los procesos de condensación y que forma granos menores a una micra, los cuales se desligan con simplicidad en la reducción de polvos.¹⁴

1.2.2 Contaminación ambiental

- *Cadmio en Agua:* Los riachuelos son los cuerpos hídricos que han sufrido consecuencias por la gran descarga de aguas residuales de hogares e industrias. El Cd se asienta en los ríos y posterior a ello las plantas y animales de este ecosistema lo absorben. El exceso de metales en los riachuelos son los causantes de la disminución del desarrollo de peces, delfines de río y zooplancton, incluso podrían desaparecer varias especies que habitan en estas zonas.¹⁵
- *Cadmio en Plantas:* La reserva de Cd se da gracias a la absorción de las plantas, no obstante, la totalidad de este elemento no puede ser absorbido por las plantas. El Cd en los suelos incrementa los niveles de adsorción de las plantas.¹⁶
- *Cadmio en la salud humana:* El cadmio entra al cuerpo humano por el sistema respiratorio, sistema digestivo o la piel. Se concentra en grandes cantidades en el hígado y riñones, los cuales son los más afectados ya que ocasionan daños en las células, incluso es motivo de muerte.¹⁷

1.3 Residuos de origen vegetal

Estos desechos son los que se producen durante la recolección de actividades agrícolas y forestales, que, al descartarse, carecen de valor adicional y se componen en su mayoría de celulosa. Entre ellos se incluyen tallos, hojas, semillas, cáscaras y rastrojos.¹⁸

La transformación de estos materiales lignocelulósicos, como la celulosa, en productos con valor añadido, ha despertado un gran interés en el ámbito académico e industrial. Se considera que estos recursos son altamente versátiles para sustituir materiales derivados del petróleo, debido a su fácil disponibilidad, estabilidad, baja densidad, naturaleza no abrasiva, no tóxica, renovable y biodegradable.¹⁹

La materia orgánica proveniente de plantas, identificada por su presencia de celulosa (aproximadamente 40-50%), hemicelulosa (alrededor del 25-35%) y lignina (entre el 15-20%), si bien estos porcentajes pueden variar según su origen, constituye una fuente importante de azúcares fermentables utilizados en la producción de bioetanol.²⁰

1.4 Componentes de los residuos

1.4.1 *Celulosa*: Se trata del polímero natural más común en la naturaleza, con una presencia que varía entre el 25% y el 45%. Por lo general, se encuentra en las paredes celulares primarias y secundarias de las plantas. La celulosa está formada por moléculas de D-glucosa unidas mediante enlaces llamados β -1-4 glucosídicos, los cuales forman las microfibrillas de celulosa.²¹

Existen diversas fuentes de origen para la celulosa, y su versatilidad radica en su capacidad para ser transformada. Este polímero, compuesto principalmente por la repetición de moléculas de dímero de glucosa, conocido como celobiosa, presenta un grupo OH que le confiere propiedades hidrófilas, fibrosas y de resistencia.²² La celulosa, como componente fundamental de los polímeros, es crucial debido a su origen renovable y a su amplia disponibilidad en la biosfera.²³

1.4.2 *Hemicelulosa*: Estos son polisacáridos de longitud reducida y alta complejidad, compuestos por múltiples cadenas que también se encuentran en la pared celular, en asociación con la celulosa. Las cadenas más cortas de xilosa, arabinosa y otros monosacáridos se entrelazan con las cadenas de hemicelulosa, formando un polímero ramificado que típicamente contiene entre un 20% y un 40%.²⁴ Este compuesto es responsable, junto con la celulosa, de la capacidad de absorción de humedad en la fibra.²⁵

1.4.3 *Lignina*: Esta macromolécula se destaca por ser la estructura más prominente dentro de la pared celular, compuesta por tres cadenas y seis anillos de carbono. La composición de esta sustancia varía según la especie vegetal y el proceso de extracción utilizado, aunque típicamente se encuentra en un rango del 15% al 25%.²³

Este copolímero está compuesto por tres moléculas fundamentales: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, las cuales tienen la capacidad de unirse para formar biopolímeros.²⁵

1.5 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 gourmet.²⁶ En la figura 1 se observa las partes del cacao.

Figura 1 Partes del Cacao



Fuente: ²⁷

1.5.1 *Producción de cacao en Ecuador*: La economía de Ecuador ha estado 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 calidad.²⁸

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 industria.²⁹

1.5.2 *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 es líder en la producción de cacao, generando unas 260.000 toneladas métricas en el año 2015, 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 sabor.³⁰

1.5.3 *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 1, se coloca la composición química que contienen las cáscaras de cacao.

Tabla 1 Composición química de la cascara de cacao

Indicadores	Valor
Proteínas	14%
Carbohidratos	45%
Grasas	3%
Teobromina	1.2%
Cafeína	0.1%
Ácidos Grasos	1.1%
Vitaminas	0.2%
Vitaminas B1 y B2	0.08%
Agua	10%

Fuente: ²⁸

En la Tabla 2, se observa la determinación de la composición química de la CMC

Tabla 2 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:³¹

1.5.4 *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 contaminadas.³²

1.5.5 *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 natural.³²

1.6 Adsorción

La adsorción es un proceso cuya función es mitigar aquellas sustancias contaminantes que se encuentren en el agua, esto incluye la aplicación de sustancias duras que conserva otras partículas en su superficie. Dichas partículas reciben el nombre de adsorbato. Este proceso es ideal ya que presenta ventajas económicas en el tratamiento de agua.²⁹

Diversas investigaciones muestran un mejor resultado al utilizar este proceso con materiales adsorbentes principalmente empleados en la eliminación de metales pesados y sustancias presentes en el agua.³³

Los adsorbentes biológicos se han vuelto una excelente opción para la remediación de metales pesados en soluciones acuosas. Cabe resaltar que estos bioadsorbentes no son tan eficientes como los métodos de tratamiento existentes. La biorremediación es tratada como un complemento a un proceso costoso.³⁴

El proceso de bioadsorción de metales presentes en soluciones acuosas requiere de mecanismos químicos dentro de los cuales interactúan estos iones con grupos funcionales situados en la pared celular del material adsorbentes. Dentro de algunas investigaciones acerca de bioadsorción se demuestra que existe una relación entre la

química de la solución, la concentración de la solución, el dominio del pH, la selectividad iónica junto a otros iones metálicos, la cinética y la sorción de los adsorbentes.³⁴

1.6.1 *Tipos de adsorción*: Dentro del proceso de bioadsorción existen dos tipos diferentes de adsorción los cuales estarán dentro de la investigación.

- *Adsorción Física*: El proceso de adsorción física se desarrolla mediante el intercambio molecular entre el material adsorbente y el metal a adsorber en una cercanía limitada, no podemos valorar como adsorción a los procesos que se lleven a cabo mediante sedimentación por gravedad, cantidad de componentes presentes en una mezcla, por lo que estos fragmentos son capaces de relacionarse a grandes distancias, la adsorción física es considerada como relación intermolecular de distancia corta en la superficie del adsorbente.³⁵
- *Adsorción Química*: El proceso de adsorción tiene la función de dar lugar a que una reacción química relacione las partículas adsorbidas con el área de adsorción en el que se puede obtener una separación de enlaces, mientras que la adsorción física limita su proceso a la parte superficial del sólido. Se caracteriza en gran manera por una gran adherencia entre el adsorbente y el adsorbato lo que hace mucho más complicado el proceso de desorción, lo que requiere de una mayor cantidad de energía para poder eliminar aquellas partículas que fueron adsorbidas.³⁶

1.6.2 *Materiales adsorbentes*: Generalmente, estos materiales que son utilizados en el proceso de adsorción contienen una superficie extensa y deben presentar una estabilidad en las distintas condiciones ambientales que se pueden presentar en el proceso. La capacidad de adsorción debe ser alta incluso después del proceso de desorción para poder trasladar el contaminante a un lugar seguro. Dichos materiales se pueden clasificar en tres categorías como: inorgánicos, orgánicos e híbridos.³⁷

Dichos compuestos tienen la facilidad de poder impregnar otras sustancias en su superficie, a través de las fuerzas entre partículas llamada Fuerzas de Van der Waals se encuentran dentro de la clasificación de materiales inorgánicos, carbones y polímeros sintéticos.³⁸

Estos materiales también son de gran utilidad en aplicaciones industriales dentro de ellas su uso en la purificación de gases, eliminar contaminantes en soluciones acuosas, otra de sus funciones es retener sustancias orgánicas de alta volatilidad manteniendo un tratamiento de purificación y separación de contaminantes seguro en el aire. Se caracteriza por su gran superficie, con un medio permeable que facilita el proceso de

adsorción con las moléculas del adsorbato. Dentro de estos materiales podemos encontrar el carbón activado, zeolitas, arcillas modificadas, entre otras.³⁹

En la Tabla 3, se puede comparar el porcentaje de adsorción de diferentes materiales adsorbentes.

Tabla 3 Determinación de la composición química de la CMC

Contaminante	% de adsorción	Material adsorbente
Cu	62,42	Cascarilla de arroz
Ni	65,49	
Pb+2	12,47	Paja de algodón
Cd+2	91,3	Lignina
Fuente: ⁴⁰		

Materiales adsorbentes comerciales: El proceso de adsorción es un suceso que ocurre en el área superficial de un medio sólido permeable que posee una alta idoneidad para sorber ya que cuenta con muchos microporos con un tamaño microscópico, el cual funciona como un sitio para que las moléculas se adhieran. La eficiencia del proceso se asocia a las características con las que cuenta el material, así como su capacidad de adsorción y su cinética.⁴¹

Los materiales deben presentar características óptimas para el proceso, dichas características abarcan una permeabilidad adecuada, que sus poros sean pequeños y que su volumen también sea significativo. También deben poseer una red principal de poros de mayor tamaño que facilite el transporte de las partículas hacia el interior del adsorbente. Es importante también entender el equilibrio en el proceso para cada compuesto de manera independiente, sin que se vea afectado su número en el proceso, y se pueda identificar cuantos compuestos pueden ser adsorbidos.⁴¹

Los adsorbentes pueden ser orgánicos o inorgánicos que contienen en su interior estructuras desproporcionadas y microcristalinas. Por lo general, estos materiales poseen una presentación de pequeñas partículas redondas con un tamaño que abarca de 0.1mm a 12mm. Dentro del proceso, las partículas forman un recubrimiento en el área superficial de los poros, y en pocas ocasiones pueden formar más de un recubrimiento. En el proceso de adsorción física interactúan las partículas adsorbidas y el área superficial interna de los poros y se puede transformar fácilmente.³⁶

- *Carbón activado*: Es un componente microcristalino que se puede elaborar a partir de la separación con calor de distinta materia prima como madera, cortezas vegetales y carbón. Su superficie varía entre 300 y 1200m²/g, su diámetro oscila entre 10 y 60 Å. Generalmente, se conoce este material por su gran disposición para adsorber compuestos orgánicos.³⁶

La biomasa es considerada una gran fuente a disposición de la naturaleza y se ha desarrollado una gran importancia en cuanto a su aplicación en la elaboración de carbón activado, además de ser una gran opción a la hora de reducir componentes tóxicos presentes en soluciones acuosas. La disputa se presenta en la activación de estos compuestos de biomasa, y para ello se han llevado a cabo investigaciones para analizar las limitaciones de la misma. El reducido contenido de grupos funcionales en el área superficial de la biomasa disminuye su potencial como adsorbente en la disminución de contaminantes en el agua.⁴²

En los carbones activados comerciales, los microporos necesitan de métodos determinados en su elaboración que ayuda la generación de poros de mayor tamaño que son requeridos para adsorber partículas de mayor tamaño. Los poros de mayor tamaño son aplicados especialmente en las industrias que requiera una gran área superficial y un mayor volumen de poros. Mientras que los microporos son ideales para impregnarse de partículas de menor tamaño, tal como los gases.⁴³

Los componentes de carbono conllevan una gran utilidad dentro del área industrial para limpiar y purificar sustancias, debido a que tienen una gran eficiencia adsorbiendo sustancias iónicas. Su idoneidad para adsorber metales se puede observar gracias a su estructura permeable y gran superficie disponible. Además, se caracterizan por su disposición aun cuando el material es reutilizado y hace que sea un proceso sostenible económicamente, manteniendo su eficiencia a lo largo del proceso.⁴⁴

Este material tiene una estructura permeable compuesta, una gran superficie de adhesión, además de presentar una gran estabilidad lo que lo hace un material acreditado dentro del campo industrial, teniendo una gran variedad de aplicaciones siendo el más reconocido como adsorbente para la recuperación de metales valiosos, así como la eliminación de contaminantes en soluciones acuosas, junto a otros materiales.⁴⁵

El tamaño de los poros del carbón activado desarrollan propiedades específicas de adsorción, lo que permite que sea un material funcional, el carbón activado microporoso es fundamental cuando las partículas del adsorbato son pequeñas, como en el caso del lavado de gases, mientras que el carbón activado macroporoso es un material ideal para

partículas de mayor tamaño que requiera de una mayor área de interacción, sino también un mayor volumen poroso, esto hace que los carbones activados comerciales sean muy utilizados ya que son versátiles y mediante tratamientos específicos podemos obtener una permeabilidad de acuerdo a las necesidades del proceso.⁴⁵

Aquellos materiales adsorbentes que contienen carbono dentro de su composición son denominados los materiales ideales para el proceso de descontaminación del agua. Dentro de esta categoría podemos encontrar los nanotubos de carbono (CNT), el óxido de grafito (GO), el carbón activado y la fibra de carbono.⁴⁶

- *Gel de sílice*: Este material sintético se elabora a través de un tratamiento ácido a una solución de silicato de sodio que luego es sometido a un proceso de secado. Su área superficial varía de 600 y 800 m²/g, y su radio promedio oscila entre 20 y 50 Å. Sus usos principales es retirar el contenido de agua presente en gases líquidos, además de la separación de hidrocarburos.³⁶
- *Alúmina activada*: Para la producción de este material se activa óxido de aluminio hidratado con aplicación de calor para disminuir el agua presente. Su función principal es la reducción del contenido de humedad de gases y líquidos. El área superficial fluctúa entre 200 a 500 m²/g, con un tamaño promedio de poro que varía entre 20 y 140 Å.³⁶
- *Zeolitas tipo tamiz molecular*: Son un tipo de cristal semipermeable compuesto por aluminosilicatos que en su interior posee poros de un tamaño fijo en relación a otros materiales. Su tamaño varía entre 3 y 10 Å y sus principales usos son separación de materiales hidrocarburíferos y mezclas, así como también la deshidratación, entre otras.³⁶
- *Polímeros o resinas sintéticas*: Su proceso de producción implica un proceso de agrupación monomérica de compuestos aromáticos tales como el estireno y el divinilbenceno, empleados principalmente para atrapar compuestos orgánicos apolares usados en menor cantidad en relación a los otros materiales adsorbentes.³⁶

Modificadores Químicos: La aplicación de los impulsores químicos es una táctica que favorece la permeabilidad y las propiedades de sorción de los materiales adsorbentes.⁴⁷

Las sustancias químicas que se aplicaron para hidratar los materiales adsorbentes pueden ser de carácter ácido, entre ellos: H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, HNO₃; básicos como: CaO, KOH, K₂CO₃, NaOH; u oxidantes como: H₂O₂, KMnO₄. Dichas sustancias reducen la producción de alquitrán en el proceso, obteniendo así una mayor eficiencia de carbón

y requiriendo una menor temperatura comparada a la activación física, por lo que se necesita un menor tiempo para el proceso de activación.⁴⁸

La baja temperatura requerida en el proceso de activación favorece una mayor contención de grupos funcionales orgánicos, así como la inmersión de nuevos grupos funcionales complementarios que favorecen el proceso.⁴⁷

- *Ácido sulfúrico*: Es una sustancia inorgánica. Su aspecto es incoloro hasta ser un amarillo. Es una sustancia que se disuelve fácilmente en agua a cualquier concentración.⁴⁹ Es comúnmente usado en laboratorios como en el campo industrial. Posee característica deshidratante y oxidante fuerte, conocido por ser un ácido fuerte.⁵⁰

Su principal aplicación radica en los tratamientos a biomasa con lignocelulosa debido a su eficiencia y sostenibilidad económica junto a otras sustancias modificadoras. En condiciones ideales de operación y aplicación de calor se puede separar la hemicelulosa en sus monómeros.⁵¹

El proceso de acidificación con H_2SO_4 favorece la selectividad y estabilidad de la reacción, así como la operatividad electrónica del adsorbente en relación a los contaminantes. El proceso de sulfuración mejora el proceso de adsorción y la recuperación del adsorbente.⁵²

1.7 Desorción

Este proceso involucra el tratamiento del material a través de una solución o solvente. Dicho proceso tiene la función de romper enlaces existentes entre el adsorbente y el adsorbato, de manera que las partículas adsorbidas sean depositadas en la solución. Esta solución o solvente es denominada agente eluyente.⁵³

La desorción es un proceso de gran utilidad en la reducción de contaminantes, debido a que existe la posibilidad de reusar el adsorbente. Existen distintos solventes tales como el metanol, ácido nítrico, hidróxido de sodio, entre otros, que facilitan el proceso de regeneración de la biomasa que permita volver a utilizarla en la recuperación de contaminantes.⁵⁴

En el proceso de desorción la solución se denomina eluyente, Primero se agita durante determinado tiempo y temperatura el bioadsorbente junto con la solución que contiene el analito problema, luego de un filtrado para obtener de nuevo el material absorbente

se pone en agitación con el eluyente, siendo este el que ayudara a liberar el analito que previamente fue adsorbido en la adsorción.⁵⁵

Los análisis de desorción permiten evaluar el potencial de reutilización de la biomasa con presencia de contaminantes. Dichos procesos permiten elaborar un análisis financiero que minimicen la producción del material adsorbente.⁵⁶

1.8 Eluyentes

Los eluyentes son soluciones químicas que se utilizan para extraer contaminantes, en especial los metales pesados de sedimentos, suelos o materiales sólidos. Su principal función es disolver los metales pesados presentes en el medio, facilitando la remoción y posterior tratamiento. La elección del eluyente apropiado es fundamental para el proceso, ya que influye en la eficacia de la remediación y en el impacto ambiental.⁵⁷

1.8.1 Tipos de eluyentes

1.8.1.1 Ácidos Diluidos:

- *Ácido Clorhídrico (HCl)*: Usualmente utilizado para disolver metales como el plomo (Pb) y el cobre (Cu). Aunque es eficaz, cambia la estructura del suelo y afecta su fertilidad.⁵⁷
- *Ácido Nítrico (HNO₃)*: Eficiente para la extracción de metales, pero también tiene un alto potencial de contaminación y puede dañar microorganismos del suelo.⁵⁷

1.8.1.2 Sales Neutras:

- *Cloruro de Sodio (NaCl)*: Utilizado en algunas aplicaciones, aunque su capacidad para extraer metales es limitada. Puede ayudar a descomponer compuestos metálicos, pero no es tan efectivo como otros eluyentes.⁵⁷

1.8.1.3 Agentes Quelantes:

- *EDTA (Ácido Etilendiaminotetraacético)*: Tiene una alta capacidad de complejación, lo que le permite formar complejos estables con metales pesados. Sin embargo, presenta problemas de biodegradabilidad y puede ser tóxico para los organismos acuáticos.⁵⁷

- *DTPA (Ácido Dietilentriaminopentaacético)*: Similar al EDTA, pero con una mejor biodegradabilidad. Es eficaz para la remoción de metales como el cadmio (Cd) y el plomo (Pb).⁵⁷
- *GLDA (Ácido Glutámico N,N-Diacético)*: Un agente quelante más ecológico y biodegradable que se utiliza para la remediación de suelos contaminados. Tiene un perfil de toxicidad más bajo en comparación con EDTA.⁵⁷
- *EDDS (Ácido Etilendiamina Disuccínico)*: Destaca por su biodegradabilidad y bajo impacto ambiental. Es efectivo en condiciones específicas y puede usarse para remediar suelos contaminados con metales pesados.⁵⁷

1.8.1.4 Surfactantes:

- *Lauril Sulfato de Sodio (LSS)*: Un surfactante aniónico que aumenta la solubilidad de los metales en agua, facilitando su extracción. Sin embargo, su uso puede tener efectos negativos en el microbiota del suelo y en la calidad del agua.⁵⁷

1.8.1.5 Eluyentes Mixtos:

Combinaciones de diferentes agentes, como EDDS y FeCl₃, que buscan mejorar la eficiencia del proceso. Este enfoque permite aprovechar las ventajas de cada componente, logrando una extracción más efectiva de múltiples metales pesados simultáneamente.⁵⁷

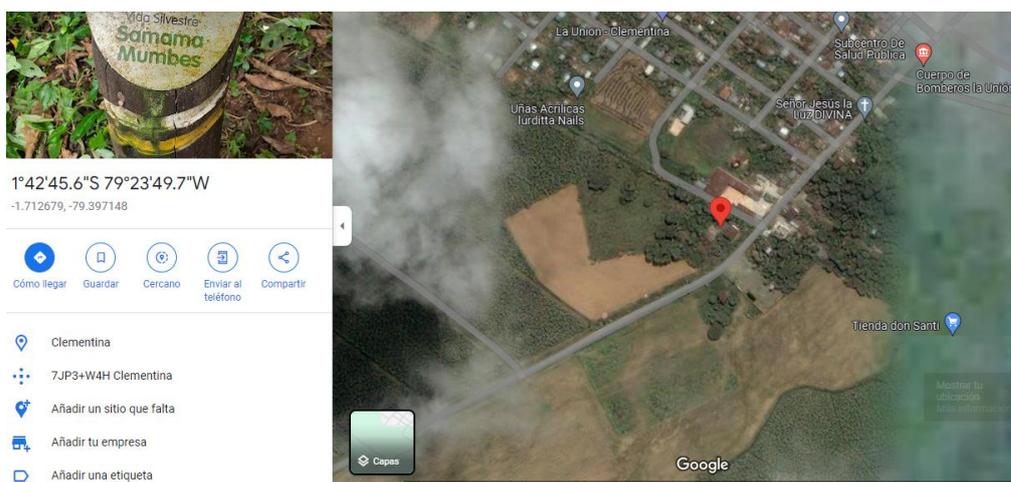
CAPITULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 Sujeto o unidades de análisis

2.1.1 *Recolección de la muestra:* Las mazorcas de cacao que fueron utilizadas en el proceso de modificación química con ácido sulfúrico se obtuvieron de la hacienda “Asounión” situada en el cantón Babahoyo, parroquia La Unión, en la figura 2 se puede observar la ubicación geográfica del lugar.

Figura 2 Ubicación gráfica de la hacienda “Asounión”



2.1.2 *Identificación de variables:*

Variables Independientes:

- Velocidad de agitación
- Concentración de Cadmio (g)
- Tiempo (h)

Variables Dependientes:

- Capacidad de adsorción
- Estudio de pH

2.2 Materiales y métodos

Los reactivos, materiales y equipos utilizados en el presente trabajo de investigación, se describen en la tabla 4:

Tabla 4 Reactivos, materiales y métodos

Reactivos	Materiales	Equipos
Cloruro de cadmio (Cl^2Cd , ACS, 79,5 a 81,0 %; Thermo Scientific Chemicals)	Bata de laboratorio	Balanza analítica
Hidróxido de sodio (NaOH , 98%, Isolab Chemical)	Mascarilla	Campana de extracción (LABCONCO)
Ácido nítrico (HNO_3 , 68-70%; Fisher Chemical: USA)	Guantes	Molino de cuchillas
Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-97%; Fisher Chemical)	Papel Aluminio	Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
Agua destilada	Tubos Falcón de 15ml y 50ml Pera de succión Pipeta graduada Soporte universal Balón volumétrico Probeta Crisoles Varilla de agitación Barras de agitación magnética Recipientes para muestra Fracos para reactivos Microfiltros Papel filtro Fundas Ziploc Piseta	Agitador orbital (INFORS HT CELLTRON) pH-metro Plancha de calentamiento Perkin Elmer AAnalyst 400 de radiación lámpara de cátodo hueco de llama.

Crisoles
Espátula
Tamiz de malla 250 μm
Jeringuillas de 10 ml
Vaso de precipitación 100 ml
Desecador

Fuente: Elaboración propia

2.2.2 *Método:* En esta sección se describe el método aplicado al material adsorbente.

2.2.2.1 *Preparación de la materia prima:* Dentro de la preparación de la materia prima, el cacao fue obtenido de la hacienda “Asounión”, localizada en el cantón Babahoyo, parroquia La Unión, las mazorcas se lavaron 3 veces con agua destilada, también fueron troceadas a un tamaño de $\sim 5\text{cm}^3$ aproximadamente, luego se sometieron a un proceso de secado en la estufa a una temperatura de 60°C por un lapso de 48 horas. Al terminar este período de tiempo se desarrolló el proceso de molienda en un molino de cuchillas de acero, se realizó luego un proceso de tamizado con la malla $150\mu\text{m}$ y se las almaceno en funda zipper, y en el desecador para que no absorban humedad. En la figura 3 se muestra el diagrama general donde se indican los procesos que se realizarán para la obtención de la materia prima.

Figura 3 Ubicación gráfica de la hacienda “Asounión”



Fuente: Autoría 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 la ecuación 1:

$$conc * \frac{PM}{Z} * \frac{V_p}{V_t} \quad (1)$$

Donde:

Conc: Concentración que se desea llegar (g) L

P_m: peso molecular del compuesto CdCl₂

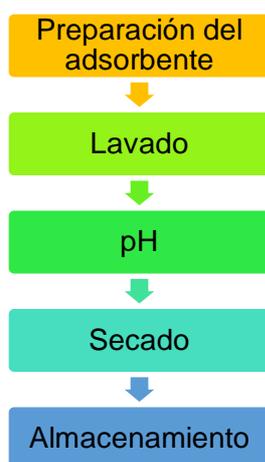
Z: peso atómico del elemento (gramos de Cd)

V_p: volumen a preparar (L)

V_t: Volumen total (L)

2.2.2.3 *Obtención del material modificado con H₂SO₄ (CCA)*: Partiendo de la cáscara de cacao pulverizada. Se tomó una relación de 1:3 respecto a la cáscara y el ácido sulfúrico, por lo que se pesaron 6g de biomasa y 18 ml de ácido sulfúrico con una concentración de 95 a 97%, se sometió a un proceso de agitación durante 24 horas, luego, se realizaron 5 lavados y se filtró la muestra, misma a la que se empleó un secado a temperatura de 40°C durante 48 horas. En la figura 4 se muestra el diagrama general donde se indican los procesos que se realizarán para la obtención del material modificado.

Figura 4 Diagrama de obtención del material modificado con Ácido sulfúrico.



Fuente: Autoría propia

2.2.2.4 Estudio de potencial de carga cero: Se partió ajustando una solución de 0.01M de NaCl con valores de pH de 2, 4, 6, 8, 10 y 12, los mismos que fueron ajustados con HNO₃ y NaOH. En cada tubo falcom de 50ml se pesaron 0.025 g de CCA al cual se le colocaron 25ml de las soluciones con el pH descrito. Las muestras se llevaron a proceso de agitación por 24 horas a temperatura ambiente, y posterior a ella se filtraron las muestras para finalmente ser medido nuevamente el pH. Los experimentos fueron realizados por duplicado.

2.2.2.5 Estudio de adsorción y desorción: Para el primer ciclo en cada tubo falcom se pesó 0.025g de CCA con 25 ml de solución de Cd⁺² con una concentración de 50 ppm y se lo llevo a agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se filtró la muestra y el filtrado se almaceno en tubos falcom, mientras que el sólido tuvo un proceso de desorción en el cual entró en contacto con 25 ml de solución de HNO₃ con una concentración 0.1M y fue sometido a un proceso de agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se filtró la muestra y el filtrado se almaceno en tubos falcom para ser analizados en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 400 de radiación lámpara de cátodo hueco de llama. Los experimentos fueron realizados por duplicado. Para el proceso de dilución se utilizó agua destilada con pH 6. El proceso se repitió durante 3 ciclos.

2.3 Proceso de recolección y análisis de los datos

Los experimentos del proceso de adsorción (adsorción y desorción) fueron analizados en el equipo Espectrómetro de absorción atómica de radiación lampara de catado hueco de llama de la marca Perkin Elmer AAnalyst 400.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios de adsorción

3.1.1 Estudio de Potencial de carga cero: El potencial de carga cero nos permite establecer la carga superficial del material absorbente a un pH dado, esto nos muestra las interacciones electrostáticas más factibles entre el bioadsorbente y el metal.⁵⁸

En la tabla 5 se pueden observar los niveles de pH inicial y final del experimento

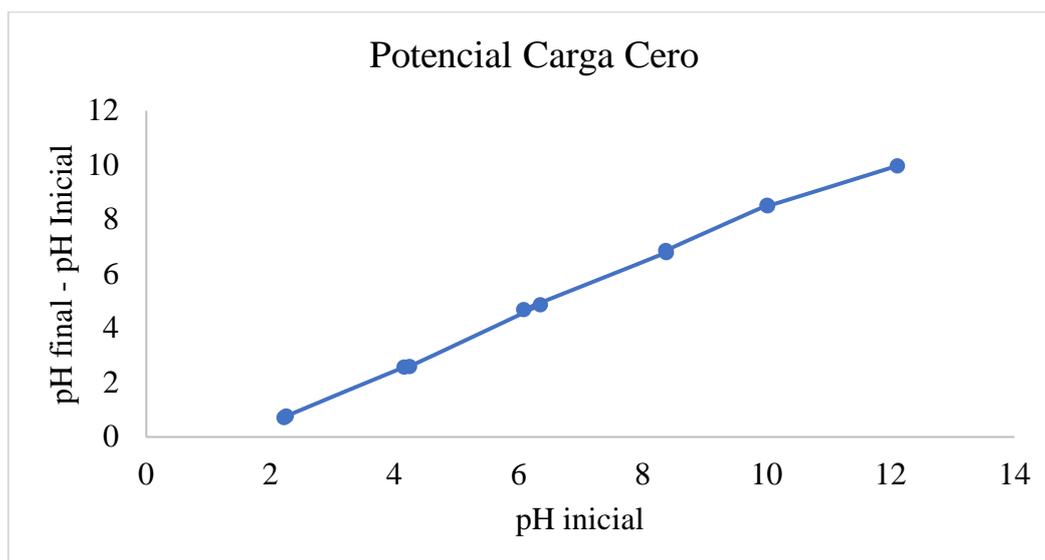
Tabla 5 Determinación del potencial de carga cero

pH Inicial	pH Final
2.23	1.51
2.26	1.49
4.16	1.59
4.25	1.65
6.36	1.49
6.09	1.4
8.39	1.6
8.38	1.52
10.02	1.49
10.03	1.53
12.12	2.14
12.28	2

Fuente: Autoría propia

En la figura 5 se puede observar el comportamiento del material adsorbente a diferentes niveles de pH.

Figura 5 Comportamiento del material adsorbente a diferentes niveles de pH.



Fuente: Autoría propia

La determinación del potencial de carga cero para curvas que no tocan el eje x, se puede calcular con $Y=0$, en este caso siendo Y la función de la curva, los adsorbentes modificados presentan una superficie cargada negativamente a pH superiores a su pH_{pzc} , de esta manera cuando el pH_{pzc} tenga valores mayores a 2.23 se verá favorecida la adsorción de cationes.⁵⁹

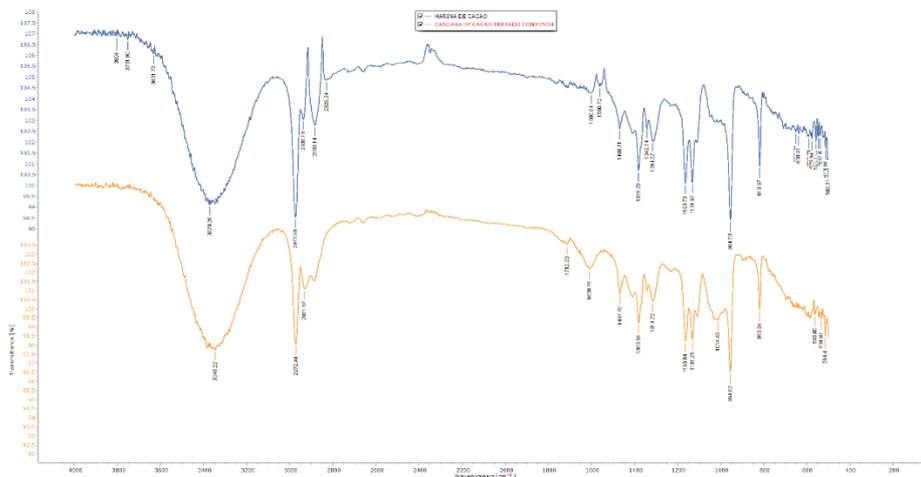
Los resultados obtenidos con el material CCA que tiene el potencial de carga cero $pH_{pzc} = 2.23$ es similar al de los materiales adsorbentes tratados químicamente con ácido sulfúrico con un $pH_{pzc} = 2.5$, el adsorbente tiene carga negativa en estas condiciones, por lo tanto, a pH mayores al punto de carga cero se promueve la adsorción de metales pesados catiónicos.⁶⁰

El potencial de carga cero no siempre se puede encontrar en la intersección con el eje x, esto indica que la carga superficial no se mide solo en función del pH, si no que existirán otros factores como la concentración de electrolitos en la solución. Estas circunstancias ocurren cuando existen interacciones complejas entre las partículas y los iones presentes en la solución. Esto indica que el potencial de carga cero es un concepto más dinámico y dependiente de las condiciones experimentales.⁶¹

3.1.3. Estudio de FTIR: El estudio de FTIR es idóneo para el análisis químico de fibras celulósicas modificadas superficialmente, pues además de permitir el análisis de la superficie, lo hace hasta una profundidad de unas cuantas micras, con lo que se ignora el grueso del material que no se ha alterado.⁶²

Para el proceso de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se analizó harina de cacao y el material CCA. En la figura 6 se puede observar el comportamiento de los espectros en cada muestra.

Figura 6 Comportamiento y picos de los espectros de cada muestra.



Fuente: Autoría Propia

En la tabla 6 se pueden observar los grupos funcionales presentes en la harina de cáscara de cacao, correspondientes a los diferentes picos que se encuentran en la figura 6.

Tabla 6 Determinación de la composición química de la harina de cáscara de cacao

Grupo funcional	Numero de Onda de la Grafica	Numero de Onda Referencial ⁶³
Alcoholes (O-Ht)	3370.26	3650 o 3400-3300
Ácidos Carboxílicos (O-Ht)		3400 - 2400
Aminas (N-Ht)		3500 - 3300
Amidas (N-Ht)		3500- 3180
Ácidos Carboxílicos (O-Ht)	2973.98	3400 – 2400
Ácidos Carboxílicos (O-H t)	2938.16	3400 – 2400
Alcanos (C-H t)	2883.14	2950 – 2800
Ácidos Carboxílicos (O-H t)		3400 - 2400
Alcanos (C-H t)	2829.34	2950 - 2800
Ácidos Carboxílicos (O-H t)		3400 - 2400
Aromáticos (C=C t)	1600.84	1600 y 1475
Aminas		1640 – 1500
Grupos Nitro (-NO2)		1600–1530, 1390-1300

Aromáticos (C=C t)	1560.72	1600 – 1475
Aminas (N-H d)		1640 – 1500
Amidas (N-H d)		1640 – 1550
Amidas (N-H d 1°)		1570 – 1515
Grupos Nitro (-NO ₂) (alifático)		1600–1530, 1390-1300
	1468.11	
Grupos Nitro (-NO ₂) (alifático)	1381.23	1600–1530, 1390-1300
Aminas (C-N t) (aril)	1324.14	1360 – 1250
Grupos Nitro (-NO ₂) (alifático)		1600–1530, 1390-1300
Grupos Nitro (-NO ₂) (aromático)		1550-1490, 1355-1315
Ácidos Carboxílicos (C-O t)	1314.57	1320 - 1210
Aminas (C-N t) (aril)		1360 – 1250
Grupos Nitro (-NO ₂) (alifático)		1600–1530, 1390-1300
Alcoholes (C-O t)	1163.73	1260 – 1000
Éteres (C-O-C t) (dialquil)		1300 - 1000
Cetonas (C-C t)		1300 - 1100
Esteres [C-C(O)-C st]		1210 – 1160
Aminas (C-N t) (alquil)		1200 - 1025
Oxido de fosfina (P=O t)		1210 - 1140
Cetonas (C-C t)	1131.57	1300 - 1100
Aminas (C-N t) (alquil)		1200 - 1025
Anhidridos (C-O t)	954.53	1300 – 900
Sulfonatos (S-O t)		1000 – 750
Fosfinas (PH d)		1090 - 810
Aromáticos (C-H d) (para)	818.67	850-800
Sulfonatos (S-O t)		1000 – 750
Fosfinas (PH d)		1090 - 810
Alquinos (C-H d) (acetilénico)	650.80	650-600
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Cloruros de ácidos (C-Cl st)		730-550

Alquinos (C-H d) (acetilénico)	638.41	650-600
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Cloruros de ácidos (C-Cl st)		730-550
Cloruros de ácidos (C-Cl st)	590	730-550
Haluros de alquilo (C-Cl t)		785-540
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Cloruros de ácidos (C-Cl st)	575.94	730-550
Haluros de alquilo (C-Cl t)		785-540
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Cloruros de ácidos (C-Cl st)	557.40	730-550
Haluros de alquilo (C-Cl t)		785-540
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Haluros de alquilo (C-Cl t)	546.88	785-540
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Haluros de alquilo (C-Br t)	537.65	650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Haluros de alquilo (C-Br t)	513.16	650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Haluros de alquilo (C-I t)	502.31	600-485
Fuente: Elaboración propia		

En la tabla 7 se pueden observar los grupos funcionales presentes en CCA, correspondientes a los diferentes picos que se encuentran en la figura 6.

Tabla 7 Determinación de la composición química de la CCA

Grupo funcional	Numero de Onda de la Grafica	Numero de Onda Referencial⁶³
Alcoholes (O-H t)	3345.22	~3650 o 3400-3300
Ácidos carboxílicos (O-H t)		3400-2400
Aminas (N-H t)		3500-3300
Amidas (N-H t)		3500-3180

Ácidos carboxílicos (O-H t)	2972.44	3400-2400
Alcanos (C-H t)	2931.87	2950-2800
Ácidos carboxílicos (O-H t)		3400-2400
Ácidos carboxílicos (C=O t)	1712.30	1730-1700
Aminas (N-H d)	1608.75	1640-1500
Amidas (N-H d)		1640-1550
Alcanos (CH ₂ d)	1467.70	~1465
Alquenos (C-H d) (en el plano)	1380.39	1430-1290
Haluros de alquilo (C-F t)		1400-1000
Grupos nitro (-NO ₂) (Alifático)		1600-1530 y 1390-1300
Alquenos (C-H d) (en el plano)	1314.72	1430-1290
Ácidos carboxílicos (C-O t)		1320-1210
Aminas (C-N t) (aril)		1360-1250
Haluros de alquilo (C-F t)		1400-1000
Grupos nitro (-NO ₂) (Alifático)		1600-1530 y 1390-1300
Alcoholes (C-O t)	1163.84	1260-1000
Éteres (C-O-C t) (dialquil)		1300-1000
Cetonas (C-C t)		1300-1100
Ésteres [C-C(O)-C st]		1210-1160
Anhídridos (C-O t)		1300-900
Aminas (C-N t) (alquil)		1200-1025
Haluros de alquilo (C-F t)		1400-1000
Óxidos de fosfina (P=O t)		1210-1140
Alcoholes (C-O t)	1131.25	1260-1000
Éteres (C-O-C t) (dialquil)		1300-1000
Cetonas (C-C t)		1300-1100
Anhídridos (C-O t)		1300-900
Aminas (C-N t) (alquil)		1200-1025
Haluros de alquilo (C-F t)		1400-1000
Alcoholes (C-O t)	1014.43	1260-1000
Éteres (C-O-C t) (dialquil)		1300-1000
Anhídridos (C-O t)		1300-900

Haluros de alquilo (C-F t)		1400-1000
Fosfinas (PH d)		1090-810
Anhidridos (C-O t)	954.82	1300 – 900
Sulfonatos (S-O t)		1000 – 750
Fosfinas (PH d)		1090 - 810
Aromáticos (C-H d) (para)	818.84	850-800
Sulfonatos (S-O t)		1000 – 750
Fosfinas (PH d)		1090 - 810
Cloruros de ácidos (C-Cl st)	563.00	730-550
Haluros de alquilo (C-Cl t)		785-540
Haluros de alquilo (C-Br t)		650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Haluros de alquilo (C-Br t)	531.97	650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Haluros de alquilo (C-Br t)	514.23	650-510
Haluros de alquilo (C-I t)		600-485
Fuente: Elaboración propia		

En comparación, el espectro de la figura 6 del material CCA, aunque se parece con el espectro de la harina de cáscara de cacao, la CCA tiene varios picos diferentes, y estos son grupos funcionales que fueron agregados debido al tratamiento con H_2SO_4 , como por ejemplo ácidos carboxílicos (C=O t), alcanos (CH₂ d), alquenos (C-H d) (en el plano) y haluros de alquilo (C-F t).⁶³

El material adsorbente tratado con ácido sulfúrico generó cambios en comparación con el material adsorbente sin tratar, la eliminación y la agregación de nuevos grupos funcionales que antes no estaban en el material adsorbente se debe al tratamiento con ácido.⁶⁴ Se observaron picos significativos que corresponden a grupos funcionales que también se encuentran en la CCA, como, por ejemplo, Los picos con numero de onda que va desde 1400-100 cm^{-1} sugieren una interacción de haluros de alquilo (C-F t) con el cadmio, de igual forma los haluros de alquilo (C-Br t) con numero de 650-510 cm^{-1} y los alquenos (C-H d) (en el plano) con numero de onda de 1430-1290 cm^{-1} .⁶³ Siendo estos grupos funcionales potenciales esenciales en la adsorción de contaminantes.

El material adsorbente tratado con ácido sulfúrico, donde también se tiene una variación en el espectro, también existen grupos funcionales que están en el espectro de la CCA,

como, por ejemplo, haluros de alquilo (C-F t), haluros de alquilo (C-I t), alcoholes (C-O t), etc. Esto se puede deber al material y a la modificación química con el mismo ácido.⁶⁵

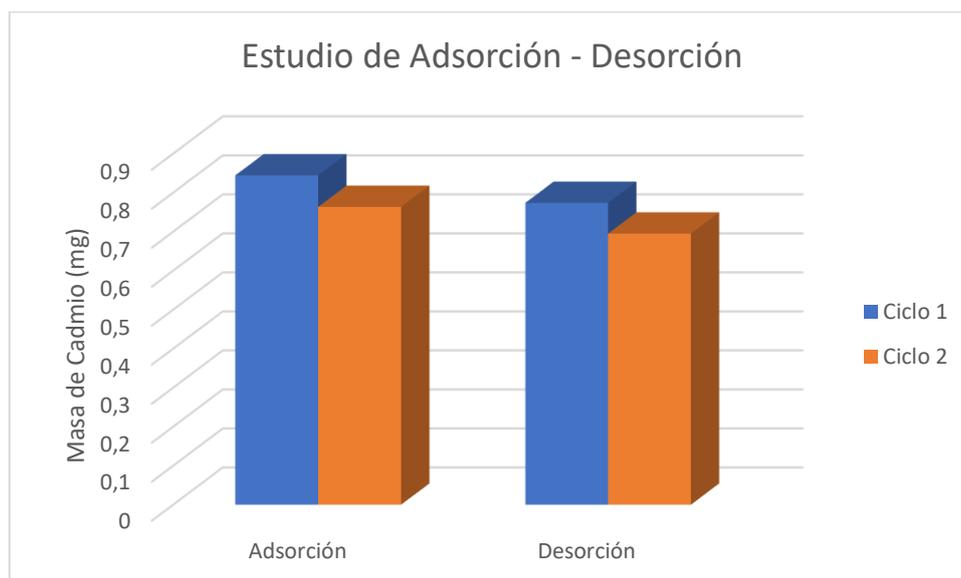
El espectro del material tratado con ácido sulfúrico tiene grupos funcionales similares al espectro CCA, como ácidos carboxílicos con número de onda de 3475 cm^{-1} , Esteres con 1170 cm^{-1} , Grupos nitro con 1555 cm^{-1} . La modificación química con ácido sulfúrico varía el espectro del material base aumentando o disminuyendo los grupos funcionales en el mismo material.⁶⁶ El espectro del material adsorbente presenta un pico de 3408 cm^{-1} lo cual representa la existencia de ácidos carboxílicos, estos picos son comunes en materia vegetal que ha sido modificado con H_2SO_4 debido a que estos grupos son parte del material lignocelulósico como la celulosa y la hemicelulosa, estos están ligados directamente al proceso de adsorción de metales pesados.⁶⁷

El espectro FTIR del material adsorbente modificado con ácido sulfúrico muestra ciertos cambios significativos en comparación con el material base, en el espectro del material modificado, se observan picos correspondientes a nuevos grupos funcionales introducidos por el tratamiento con H_2SO_4 que pueden ser fundamentales para la adsorción de contaminantes, la comparación entre la CCA, y los demás materiales adsorbentes, enfoca la similitud que tienen los diferentes adsorbentes con los grupos funcionales, siendo fundamental estudiar la interacción de esos grupos funcionales para el desarrollo de nuevos adsorbentes más eficientes con esta modificación química.

3.1.2 Estudio de adsorción y desorción: Los análisis de adsorción y desorción permiten evaluar el potencial de reutilización de la biomasa con presencia de contaminantes. Dichos procesos permiten elaborar un análisis financiero que minimicen la producción del material adsorbente.⁵⁶

En la figura 7 se puede observar una comparativa entre adsorción y desorción del primer y segundo ciclo.

Figura 7 Comparativa adsorción y desorción del primer y segundo ciclo.



Fuente: Autoría Propia

De acuerdo a la figura 7, cada ciclo consiste en adsorción-desorción. Se tenía una masa inicial de cadmio de 1.25 mg en cada adsorción de cada ciclo, en el primer ciclo el material adsorbente logró adsorber 0.8444 mg de Cd, mientras que en la adsorción del segundo ciclo adsorbió 0.7635 mg de Cd, teniendo un porcentaje de adsorción del 67.58% y 61.08% respectivamente, luego, usando ácido nítrico como eluyente en la desorción del primer ciclo logró desorber 0.7738 mg de Cd mientras que en la desorción del segundo ciclo se logró desorber 0.6951 mg de Cd, teniendo un porcentaje de desorción del 91.64% y 91.04% respectivamente.

Para el proceso de adsorción-desorción aplicando un material adsorbente tratado con ácido sulfúrico para la recuperación selectiva de metales pesados, teniendo un porcentaje de adsorción de más del 98% para el primer ciclo, siendo el ácido sulfúrico un gran tratamiento para aumentar la capacidad de adsorción de los metales pesados, y para la desorción con ácido nítrico el primer ciclo tuvo un porcentaje del 96%, siendo este un buen eluyente.⁶⁸

El proceso de desorción del material adsorbente modificado con ácido sulfúrico con ácido nítrico, tiene un porcentaje de desorción de más del 90%, siendo congruente con el estudio de la figura 6 del material adsorbente CCA, donde su porcentaje de desorción ronda el 91 %, siendo el HNO₃ un buen eluyente para la desorción de metales pesados.⁶⁹

En contraste, en un estudio de adsorción y desorción de un material adsorbente tratado químicamente con ácido sulfúrico aplicado a la remoción de Cr y Cd en soluciones

acuosas, donde se tiene una adsorción del 80% para cadmio, atribuyendo a las modificaciones químicas que generó el ácido sulfúrico como en el material adsorbente CCA, aumentando su capacidad de adsorción, sin embargo para la desorción, solo se pudo desorber alrededor de un 20% con el ácido nítrico y esto se puede deber a que el adsorbente tiene una alta capacidad de retención para ciertos metales pesados que no son fáciles de liberar con el ácido nítrico, o también a que algunos adsorbentes pueden liberar compuestos a pH específicos, para el material CCA su máxima desorción fue del 91.64%.⁷⁰

El ácido sulfúrico puede mejorar en gran escala la capacidad de adsorción del material adsorbente, modificando la superficie del material, introduciendo nuevos grupos funcionales que aumentan la afinidad por el cadmio, facilitando la captura del mismo. En el estudio con la cascara de cacao modificada con ácido sulfúrico se logró una adsorción de hasta el 67.58%, lo que indica una buena efectividad en la retención de este metal.

El ácido sulfúrico actúa como un agente modificante que influye en la estructura y porosidad del material adsorbente, creando un ambiente más enriquecido para la interacción con iones de cadmio.

Por otro lado, el uso del ácido nítrico como eluyente resulta ser muy efectivo. En los ciclos de la figura 7 se alcanzaron porcentajes de desorción del 91.64%, lo que es muy probable que el ácido nítrico es capaz de romper los enlaces entre el cadmio y el material adsorbente CCA. Esta capacidad es esencial para la regenerabilidad del material, permitiendo su reutilización en ciclos posteriores de adsorción.

CAPITULO IV

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló material adsorbente a base de cáscara de cacao que fue modificado químicamente con ácido sulfúrico que fueron utilizados en procesos de potencial de carga cero y estudios de adsorción y desorción, así como un análisis de FTIR.

El potencial de carga cero del material adsorbente fue determinado en pH 2.23, siendo a pH más bajos una adsorción favorable para los aniones, mientras que a pH superiores a 2.23 una adsorción favorable para los cationes, esta característica es esencial para entender el comportamiento del adsorbente a diferentes condiciones de Ph y su interacción con los iones.

El proceso de adsorción-desorción demostró la eficacia que tiene el material adsorbente modificado con ácido sulfúrico, con una masa inicial de 1.25 mg de Cd, en el primer ciclo el material adsorbente logró adsorber 0.8444 mg de Cd, mientras que en la adsorción del segundo ciclo adsorbió 0.7635 mg de Cd, luego, usando ácido nítrico como eluyente en la desorción del primer ciclo logro desorber 0.7738 mg de Cd mientras que en la desorción del segundo ciclo se logró desorber 0.6951 mg de Cd.

Los resultados a partir del FTIR mostraron que la modificación química con ácido sulfúrico introdujo nuevos grupos funcionales al material adsorbente, tales como ácidos carboxílicos (C=O t), alcanos (CH₂ d), alquenos (C-H d) (en el plano) y haluros de alquilo (C-F t), los cuales no estaban presentes en la harina de cacao sin modificar. Estos nuevos grupos funcionales podrían ser los responsables de una mayor capacidad de adsorción.

CAPITULO V

5. RECOMENDACIONES

Se sugiere realizar mas estudios para evaluar la regenerabilidad del material adsorbente modificado con ácido sulfúrico.

Se recomienda modificar nuevamente la cascara de cacao con otro agente químico para estudiar los cambios que se tienen y cual es el más adecuado para la adsorción de metales pesados.

En base a los resultados obtenidos se recomienda añadir la cascara de cacao como material adsorbente debido a que es viable desde el punto de vista económico como por su sostenibilidad ambiental. Además, su producción puede contribuir a la rentabilidad del mismo al convertir un desecho agroindustrial en un recurso valioso.

BIBLIOGRAFIA

- (1) De Química, C. *ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO FACULTAD DE CIENCIAS "OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGRÍCOLAS."*
- (2) Vera Eduardo, L.; Escobar Najary, M.; Menéndez Mercedes, M. *Revista Ingeniería e Innovación Bioplásticos a Partir de Residuos Del Cacao, Una Alternativa Para Mitigar La Contaminación Por Plástico Bioplastics from Cocoa Waste, an Alternative to Mitigate Plastic Pollution. 2020.*
- (3) Duany, S.; Arias, T.; Bessy, T.; Rodriguez, D. *Bioadsorbentes No Convencionales Empleados En La Remoción de Metales. 2022, 42.*
- (4) 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>.*
- (5) Alraddadi, S. *Utilization of Nano Volcanic Ash as a Natural Economical Adsorbent for Removing Cadmium from Wastewater. Heliyon 2022, 8 (12), e12460. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12460>.*
- (6) Mero, M.; Pernía, B.; Ramírez-Prado, N.; Bravo, K.; Ramírez, L.; Larreta, E.; Egas Montenegro, F. *CONCENTRACIÓN DE CADMIO EN AGUA, SEDIMENTOS, Eichhornia Crassipes Y Pomacea Canaliculata EN EL RÍO GUAYAS (ECUADOR) Y SUS AFLUENTES. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 2019, 35 (3), 623–640. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.09>.*
- (7) Florida Rofner, N. *Revisión Sobre Límites Máximos de Cadmio En Cacao (Theobroma Cacao L.). La Granja 2021, 34 (2), 117–130. <https://doi.org/10.17163/lgr.n34.2021.08>.*
- (8) Manta, I. I.; Manta, I. I. *Reyna-Conforme Giuva Francesca Cedeño-Muñoz Horacio; 2022; Vol. 3.*
- (9) Aguilar, S.; Francisco, L. *UTMACH FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICA Y DE LA SALUD CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADAS CON TEMPO A PARTIR DEL RAQUIS DE BANANO PARA LA RECUPERACIÓN SELECTIVA DE ITRIO; 2023.*
- (10) García, S. L.; Arguello, A.; Parra, R.; Pincay Pilay, M. *Factores Que Influyen En El PH Del Agua Mediante La Aplicación de Modelos de Regresión Lineal. INNOVA Research Journal 2019, 4 (2), 59–71. <https://doi.org/10.33890/innova.v4.n2.2019.909>.*

- (11) Pabón Guerrero, S. E.; Benítez Benítez, R.; Sarria Villa, R. A.; Gallo Corredor, J. A. Contaminación Del Agua Por Metales Pesados, Métodos de Análisis y Tecnologías de Remoción. Una Revisión. *Entre ciencia e ingeniería* **2020**, *14* (27), 9–18. <https://doi.org/10.31908/19098367.1734>.
- (12) 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>.
- (13) 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), e24006. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24006>.
- (14) Cheng, H.; Huang, Y.; Zhu, Z.; Yu, M.; Xu, W.; Li, Z.; Xiao, Y. Adsorption of Cadmium Vapor by Calcium-Based Adsorbents in Simulated Flue Gas: Experimental and Density Functional Theory Studies. *Appl Surf Sci* **2023**, *614*, 156057. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156057>.
- (15) Mero, M.; Pernía, B.; Ramírez-Prado, N.; Bravo, K.; Ramírez, L.; Larreta, E.; Egas Montenegro, F. CONCENTRACIÓN DE CADMIO EN AGUA, SEDIMENTOS, Eichhornia Crassipes Y Pomacea Canaliculata EN EL RÍO GUAYAS (ECUADOR) Y SUS AFLUENTES. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **2019**, *35* (3), 623–640. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.03.09>.
- (16) Shaari, N. E. M.; Tajudin, M. T. F. M.; Khandaker, M. M.; Majrashi, A.; Alenazi, M. M.; Abdullahi, U. A.; Mohd, K. S. Cadmium Toxicity Symptoms and Uptake Mechanism in Plants: A Review. *Brazilian Journal of Biology* **2024**, *84*. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.252143>.
- (17) Erostequi Revilla, C.; Oporto, C.; Zalles, L.; Sevilla, R.; Romero, A. M. Evaluación Del Daño Renal Por Cadmio En Población Expuesta a Contaminación Por Éste En Agricultores de Quila-Quila, Potosí. *Gaceta Médica Boliviana* **2020**, *43* (2), 143–146. <https://doi.org/10.47993/gmb.v43i2.191>.
- (18) Peralta Wendy. “OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGRÍCOLAS”; Riobamba, 2021.
- (19) Ahmad Khorairi, A. N. S.; Sofian-Seng, N.-S.; Othaman, R.; Abdul Rahman, H.; Mohd Razali, N. S.; Lim, S. J.; Wan Mustapha, W. A. A Review on Agro-Industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications. *Food Reviews International* **2023**, *39* (2), 663–688. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1926478>.

- (20) Santiago, B.; Moreira, M. T.; Feijoo, G.; González-García, S. Environmental Comparison of Banana Waste Valorisation Strategies under a Biorefinery Approach. *Waste Management* **2022**, *142*, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.02.005>.
- (21) Shaghaleh, H.; Xu, X.; Wang, S. Current Progress in Production of Biopolymeric Materials Based on Cellulose, Cellulose Nanofibers, and Cellulose Derivatives. *RSC Adv* **2018**, *8* (2), 825–842. <https://doi.org/10.1039/C7RA11157F>.
- (22) Almendárez-Camarillo, A.; Flores-Hernandez, C. G.; Balcázar-Enríquez, V.; Aguirre-García, M. S.; Martínez-Hernandez, A. L.; Velasco-Santos, C. Nanocellulose Extraction of Pineapple Leaves for Chitosan-Starch Nanocomposites. *Journal of Natural Fibers* **2022**, *19* (10), 3624–3637. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1848715>.
- (23) Potential Applications of Pecan Residual Biomasses: A Review. *Biointerface Res Appl Chem* **2020**, *10* (3), 5524–5531. <https://doi.org/10.33263/BRIAC103.524531>.
- (24) Waghmare, N. K.; Khan, S. Extraction and Characterization of Nano-Cellulose Fibrils from Indian Sugarcane Bagasse- an Agro Waste. *Journal of Natural Fibers* **2022**, *19* (13), 6230–6238. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1907831>.
- (25) Marvin Chávez-Sifontes; Marvin Chávez-Sifontes. LIGNINA, ESTRUCTURA Y APLICACIONES: MÉTODOS DE DESPOLIMERIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS AROMÁTICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL. *Avances en Ciencias e Ingeniería* **2013**, *4*, 15–46.
- (26) ANDRANGO, D. ESTUDIO ISOTERMICO DE BIOSORCION DE CROMO Y CADMIO EN UNA SOLUCION ACUOSA UTILIZANDO RESIDUOS DE CESPED; QUITO, 2011.
- (27) 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>.
- (28) 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>.
- (29) Sheikh, Md. C.; Hasan, Md. M.; Hasan, Md. N.; Salman, Md. 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, Md. A.; Awual, Md. 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>.
- (30) Ciencias, M. E.; Sustentable Biorecursos Y Medio Ambiente, M. DE. Z 11
UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES.
- (31) 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>.
- (32) 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>.
- (33) 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>.
- (34) 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).
- (35) Arias, J. M.; Paternina, E.; Barragán, D. *ADSORCIÓN FÍSICA SOBRE SÓLIDOS: ASPECTOS TERMODINÁMICOS*; 1350; Vol. 32.
- (36) Fernandez, F. Capítulo3 Sistema de Adsorción. *E-REdING*.
<https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/4986/> (accessed 2024-07-26).
- (37) 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>.
- (38) 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; pp 537–552.
<https://doi.org/10.1533/9781845697051.4.537>.
- (39) Álvarez, M.; Carrasco, F. *Aplicaciones de Adsorbentes y Catalizadores En Procesos Medioambientales y Energéticos*. 2016.
- (40) ERAS SARAGURO, H. B.; RAMIREZ CASTRO, J. L. *Elaboración de Espumas de Carbón a Partir de Taninos Condensados Para La Recuperación de Itrio En Soluciones Acuosas*. Carrera de Ingeniería Química, Universidad Técnica de Machala, Machala, 2022.

- (41) 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>.
- (42) 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), 104618. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>.
- (43) 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>.
- (44) 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>.
- (45) 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>.
- (46) 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>.
- (47) 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>.
- (48) 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>.
- (49) Speight, J. G. Industrial Inorganic Chemistry. In *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers*; Elsevier, 2017; pp 111–169. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849891-0.00003-5>.

- (50) 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), 400. <https://doi.org/10.3390/life11050400>.
- (51) Khattab, S. M. R.; Watanabe, T. Bioethanol From Sugarcane Bagasse: Status and Perspectives. In *Bioethanol Production from Food Crops*; Elsevier, 2019; pp 187–212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813766-6.00010-2>.
- (52) Zhang, X.; Zhang, X.; Zhao, S.; Cai, Y.; Wang, S. Sulfurized Bimetallic Biochar as Adsorbent and Catalyst for Selective Co-Removal of Cadmium and PAHs from Soil Washing Effluents. *Environmental Pollution* **2022**, *314*, 120333. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120333>.
- (53) Patel, H. Review on Solvent Desorption Study from Exhausted Adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society* **2021**, *25* (8), 101302. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>.
- (54) 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>.
- (55) Patel, H. Review on Solvent Desorption Study from Exhausted Adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society* **2021**, *25* (8), 101302. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>.
- (56) Roy, P.; Ahmaruzzaman, Md. Industrial Wastes as Novel Adsorbents for the Removal of Toxic Impurities from Wastewater. In *Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants*; Elsevier, 2022; pp 129–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99425-5.00015-3>.
- (57) Zhao, Y.; Li, H.; Li, B.; Lai, Y.; Zang, L.; Tang, X. Process Design and Validation of a New Mixed Eluent for Leaching Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, and Zn from Heavy Metal-Polluted Soil. *Analytical Methods* **2021**, *13* (10), 1269–1277. <https://doi.org/10.1039/D0AY01978J>.
- (58) Romano, M.; Corne, V.; Azario, R.; Garcia, M. APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS REGIONALES PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. Argentina September 2020, pp 11–22.
- (59) Obregon, D.; Acosta, I.; Díaz, I.; Sun, R. REMOCIÓN DE MERCURIO EMPLEANDO CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE AGUAJE (Mauritia Flexuosa). *Scielo* **2020**, *86* (1), 70–87.
- (60) ASASIAN KOLUR, N.; SHARIFIAN, S.; KAGHAZCHI, T. Investigation of Sulfuric Acid-Treated Activated Carbon Properties. *Turk J Chem* **2019**, *43* (2), 663–675. <https://doi.org/10.3906/kim-1810-63>.

- (61) Hutin, A. Difference between Isoelectric Point (IEP), Point of Zero Charge (PZC), and Isoionic Point (IIP). *Zenodo* **2022**.
- (62) Contreras, H.; Trujillo, H.; Arias, G.; Pérez, J. L.; Delgado, E. ESPECTROSCOPIA ATR-FTIR DE CELULOSA: ASPECTO INSTRUMENTAL Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE ESPECTROS. *e-Gnosis* **2010**, *8*, 1–13.
- (63) *Absorciones IR para grupos funcionales representativos*. Recursos Educativos de Química Orgánica . Recursos Educativos de Química Orgánica (accessed 2024-07-31).
- (64) Kumari, U.; Behera, S. K.; Meikap, B. C. A Novel Acid Modified Alumina Adsorbent with Enhanced Defluoridation Property: Kinetics, Isotherm Study and Applicability on Industrial Wastewater. *J Hazard Mater* **2019**, *365*, 868–882. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.064>.
- (65) ASASIAN KOLUR, N.; SHARIFIAN, S.; KAGHAZCHI, T. Investigation of Sulfuric Acid-Treated Activated Carbon Properties. *Turk J Chem* **2019**, *43* (2), 663–675. <https://doi.org/10.3906/kim-1810-63>.
- (66) de Oliveira Ferreira, M. E.; Vaz, B. G.; Borba, C. E.; Alonso, C. G.; Ostroski, I. C. Modified Activated Carbon as a Promising Adsorbent for Quinoline Removal. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *277*, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.034>.
- (67) Albis Arrieta, A.; Llanos Reales, H.; Galeano Gil, J.; García Moreno, D. Adsorción de Azul de Metileno Utilizando Cáscara de Yuca (Manihot Esculenta) Modificada Químicamente Con Ácido Oxálico. *Revista ION* **2019**, *31* (2), 99–110. <https://doi.org/10.18273/revion.v31n2-2018007>.
- (68) El-Nemr, M. A.; Yilmaz, M.; Ragab, S.; El Nemr, A. Biochar-SO Prepared from Pea Peels by Dehydration with Sulfuric Acid Improves the Adsorption of Cr⁶⁺ from Water. *Biomass Convers Biorefin* **2024**, *14* (2), 2601–2619. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02378-4>.
- (69) El Messaoudi, N.; El Khomri, M.; Goodarzvand Chegini, Z.; Chlif, N.; Dbik, A.; Bentahar, S.; Iqbal, M.; Jada, A.; Lacherai, A. Desorption Study and Reusability of Raw and H₂SO₄ Modified Jujube Shells (*Zizyphus Lotus*) for the Methylene Blue Adsorption. *Int J Environ Anal Chem* **2023**, *103* (16), 3762–3778. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1912338>.
- (70) Azam, M.; Wabaidur, S. M.; Khan, M. R.; Al-Resayes, S. I.; Islam, M. S. Removal of Chromium(III) and Cadmium(II) Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Treated Date Seeds: An Eco-Friendly Method. *Molecules* **2021**, *26* (12), 3718. <https://doi.org/10.3390/molecules26123718>.

ANEXOS

Figura 8 Recepción de materia prima



Figura 9 Pesado de material CCA para estudios



Figura 10 Proceso de dilución de muestras para estudio



Figura 11 Equipo de Espectrofotometría



Figura 12 Lectura de datos

