



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA S.C.



UNIVERSIDAD DE GRANADA

UNIVERSIDAD
DE GRANADA

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE
CÁSCARAS DE FRUTAS PARA SU USO EN LA
REMOCIÓN DE METALES Y APLICACIÓN
A PROCESOS AMBIENTALES**

TESIS

QUE PARA OBTENER LOS GRADOS DE

Doctor en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad en Ingeniería Ambiental
por el programa del PICYT – CIDETEQ

Doctor en el programa en Química
por la Universidad de Granada

PRESENTA

Luis Alberto Romero Cano



Santiago de Querétaro, Qro., MÉXICO. Enero del 2018

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)

Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología con especialidad en Ingeniería Ambiental

Universidad de Granada

Programa de Doctorado en Química

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias.

TESIS DOCTORAL

Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales.

Preparation and characterization of adsorbent materials from fruit peels for his use in the removal of metals and application to environmental processes.

Luis Alberto Romero Cano

Pedro Escobedo, Querétaro, México. Enero 2018



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales

Autor: Luis Alberto Romero Cano

ISBN: 978-84-9163-782-0

URI: <http://hdl.handle.net/10481/49626>

Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales

LUIS ALBERTO ROMERO CANO

Memoria presentada para optar al grado de:

Doctor en Ciencia y Tecnología con especialidad en Ingeniería Ambiental por el programa del PICYT - CIDETEQ

Doctor por la Universidad de Granada

Fdo.: Luis Alberto Romero Cano

Licenciado en Ingeniería Química

Los Directores de la Tesis

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez

Investigador Titular

CIDETEQ

Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín

Catedrático del Departamento en Química Inorgánica

Universidad de Granada



Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología con especialidad en Ingeniería Ambiental por el programa del PICYT – CIDETEQ y Doctor por la Universidad de Granada, presentada por:

LUIS ALBERTO ROMERO CANO

Realizada bajo la dirección de la Dra. Linda Victoria González Gutiérrez, Investigador Titular del CIDETEQ y el Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín, Catedrático del Departamento en Química Inorgánica de la Universidad de Granada; actuando como co-asesor el Dr. Leonardo Aurelio Baldenegro Pérez, Investigador Titular del CIDESI y juzgada por el siguiente Tribunal.

PRESIDENTE: Dr. Raúl Ocampo Pérez

VOCALES: Dr. José Rivera Utrilla
Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González
Dr. Fabricio Espejel Ayala
Dr. Francisco Carrasco Marín

SECRETARIO: Dr. José de Jesús Pérez Bueno



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dra. Erika Bustos Bustos
Subdirectora de Posgrado
PICYT – CIDETEQ

Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del alumno LUIS ALBERTO ROMERO CANO una vez leída y revisada la Tesis **“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE CÁSCARAS DE FRUTAS PARA SU USO EN LA REMOCIÓN DE METALES Y APLICACIÓN A PROCESOS AMBIENTALES”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Doctorado en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 18 días del mes de diciembre del año dos mil diecisiete.

Dra. Linda Victoria González
Gutiérrez

Dr. Leonardo Aurelio Baldenegro
Pérez

Dr. Carlos Eduardo Frontana
Vázquez

Dr. José de Jesús Pérez Bueno




CIENCIA Y TECNOLOGÍA

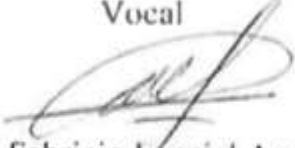
Dra. Erika Bustos Bustos
Coordinadora de Estudios de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

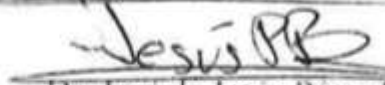
Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de Grado del alumno LUIS ALBERTO ROMERO CANO una vez leída y revisada la Tesis **“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES A PARTIR DE CÁSCARAS DE FRUTAS PARA SU USO EN LA REMOCIÓN DE METALES Y APLICACIÓN A PROCESOS AMBIENTALES”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Doctorado en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 18 días del mes de diciembre del año dos mil diecisiete.

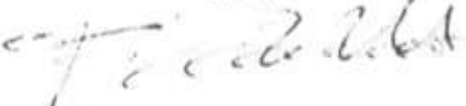

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Presidente


Dr. José Rivera Utrilla
Vocal


Dr. Fabricio Espejel Ayala
Vocal


Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Secretario


Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González
Vocal


Dr. Francisco Carrasco Marín
Vocal

Linda Victoria González Gutiérrez y Francisco Carrasco Marín como directores de la presente Tesis Doctoral, así como el doctorando Luis Alberto Romero Cano

GARANTIZAN QUE

El trabajo ha sido realizado por el doctorando respetando los derechos de otros autores a ser citados cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Y para que conste a efectos oportunos, en el cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Querétaro, Qro. MÉXICO a 20 de Diciembre del 2017.

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez

Investigador Titular

CIDETEQ

Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín

Catedrático del Departamento en Química
Inorgánica

Universidad de Granada

Fdo.: Doctorando Luis Alberto Romero Cano

Licenciado en Ingeniería Química

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a mis Directores de Tesis, Dra. Linda Victoria González Gutiérrez y Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín, por su dirección y asesoría durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Gracias por cada palabra, por sus consejos, su apoyo, pero sobre todo gracias por su amistad y por todos los momentos inolvidables que hemos disfrutado. Agradezco al Dr. Leonardo Aurelio Baldenegro Pérez del CIDESI, por su asesoría y comentarios siempre constructivos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

¡Gracias Linda, mi amiga pelirroja! Cuando más oscuro estuvo el panorama, siempre encontré una luz en ti, ¡Gracias por TODO!

Agradezco también a los investigadores del CIDETEQ que me apoyaron durante el desarrollo de esta Tesis. Al Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez; a la Dra. Julieta Torres y Dr. Fabricio Espejel, por la ayuda durante los estudios de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva. Al Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, por el apoyo en la realización de estudios de espectroscopia infrarroja. Así como al Dr. Juan Manríquez Rocha por las facilidades brindadas para los estudios de espectroscopia RAMAN. A mis compañeros del Laboratorio de Bio-Procesos del CIDETEQ, han sido muchos años, gracias a todos con los que compartí tiempo, estrés, pero sobre todo alegrías. Gracias a Kiri, Cinthia, Laura, Rebeca, Sonia, Itzel, María Claudia y Mónica. También quiero agradecer a los vecinos, José Luis y Fidel; y muy en especial a los que se convirtieron en buenos amigos, gracias Geo y Lalo.

A los profesores del Grupo de Investigación en Materiales de Carbón por todo su apoyo durante mis estancias en la Universidad de Granada. A los profesores Dr. José Rivera Utrilla, Dr. Agustín Pérez Cadenas, Dr. Francisco José Maldonado Hódar y Dra. Isidora Bautista Toledo, gracias por haberme hecho sentir mejor que en casa. Un agradecimiento especial al Prof. Dra. Monsalud del Olmo Iruela, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Granada, gracias por toda la ayuda durante los estudios de espectroscopia de absorción atómica. Gracias por la paciencia, el apoyo y la amistad que me brindó desde el primer día. A mis compañeros en el Laboratorio de Adsorción y Catálisis de la UGR, gracias

por hacerme pasar ratos increíbles, gracias por todas las experiencias vividas, por todas las risas y todos los recuerdos que se quedan para siempre. Gracias Jessica, José, Esther, Hakim, Hesham, Adriana, Damarys, Tatiana y Amra. Gracias a Francesca Condello, mi primera estancia en Granada ha sido increíble contigo, gracias por todos los consejos, la ayuda en el laboratorio, pero sobre todo, gracias por las clases de cocina y por todas las conversaciones de horas y horas.

No tengo palabras con las que pudiera agradecer a María Helena García Rosero, se me acaba el español, eres una persona admirable y un ejemplo a seguir. Debo agradecerte por todo, y cuando digo “todo” es “TODO” y tú lo sabes. Gracias por tu ayuda y asesoría en química, por el apoyo para montar técnicas analíticas y técnicas para la síntesis de los materiales, el desarrollo de buena parte de esta Tesis Doctoral ha sido bajo tu dirección, ¡gracias! Pero sobre todo, gracias por las almojábanas y chocolate.

Al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez y a todo el grupo de investigación en almacenamiento de energía de la UAM-I, gracias por la asesoría y conocimientos que he adquirido en mi corta estancia en el grupo. Gracias a todos los chicos en el laboratorio que hicieron de mi estancia un buen momento. Gracias Greg, Ilda y Noé.

A mi familia, mis hermanos, mis tíos y mi abuela, son el pilar en mi vida, gracias por apoyarme y ser mi fortaleza en todo momento. A mi hermana Paty por su comprensión y apoyo incondicional. A mi compañero de escritura, aquel que estuvo horas y horas a mi lado escribiendo los textos científicos y cada uno de los capítulos de esta Tesis, gracias *Copper*.

Y por supuesto, a Itzel Zárate, mi compañera en la vida, mi guía, mi ánimo para seguir buscando más. Gracias por estar a mi lado, por todos los momentos que vivimos juntos en estos años, congresos, seminarios, revisiones, escritura de textos, todo lo que hemos compartido y disfrutado. Conocimos juntos infinidad de lugares gracias al desarrollo de esta Tesis, y en todos tenemos historias maravillosas. Gracias por todo tu cariño, gracias por cuidarme a cada instante, gracias por tus consejos y por todo tu apoyo durante la realización de este trabajo. La persona que ahora soy es gracias a ti, todos mis logros han sido también tuyos. Gracias por todo lo vivido y vamos juntos a lo que venga.

Este trabajo de investigación ha sido realizado gracias al apoyo recibido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la concesión de una beca para realización de estudios de Doctorado en el periodo Enero 2014 – Diciembre 2017, beca número 378307. Así como a los apoyos recibidos por el programa EDUCAFIN-SUBE y el Instituto de la Juventud Guanajuatense (GUANAJOVEN) del Gobierno del Estado de Guanajuato, MÉXICO, utilizados para la realización de estancias de investigación en la Universidad de Granada, ESPAÑA.

El trabajo de Investigación realizado en México ha sido financiado por CONACYT a través del proyecto No. 256943 del Fondo de Investigación Científica Básica Convocatoria 2015.

El trabajo de Investigación realizado en España ha sido financiado por la Junta de Andalucía, a través del Grupo de Investigación RNM-172 y del Proyecto de Excelencia P12-RNM-2892; y por el Ministerio de Economía y Competitividad y fondos FEDER a través del Proyecto Retos CTQ2013-44789-R.

Finalmente, el doctorando y los directores de Tesis agradecen a “Alimentos Nutracéuticos La Meza S. A. de C. V.” por las facilidades brindadas en la realización de este trabajo.

“El mejor homenaje que podemos hacerle a los que se han ido, es continuar viviendo”

A Patricia y Francisco Javier, mis padres.



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

Resumen

En la presente Tesis Doctoral se describe la preparación de materiales funcionalizados a partir de cáscaras de frutas para brindar alternativas de solución a problemáticas ambientales y energéticas: La remoción - recuperación de metales presentes en el agua y el estudio de materiales de intercalación para ser utilizados en baterías ion-Na como estrategia para almacenamiento de energía. Para el primer objetivo, se sintetizaron materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas (naranja, piña y toronja) mediante un proceso de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) y posterior funcionalización para incrementar la adsorción de Cu(II) y Ag(I). El segundo objetivo se abordó sintetizando carbones no grafitizados funcionalizados con nitrógeno a partir de cáscaras de toronja. Todos los materiales sintetizados se caracterizaron para conocer sus propiedades físico-químicas, las cuales se relacionaron con los resultados obtenidos durante su aplicación para proponer los mecanismos por los cuales se realiza cada uno de los procesos estudiados.

Abstract

This PhD dissertation describes the preparation of functionalized materials from fruit peels to provide alternative solutions to environmental and energy issues: The removal - recovery of metals present in wastewater and the study of intercalation materials to be used in ion-Na batteries for energy storage. For the first objective, adsorbent materials were synthesized from fruit peels (orange, pineapple and grapefruit) by means of an Instant Controlled Pressure Drop (known in French as “*Détente Instantanée contrôlée*” and referred to afterwards as DIC) process and subsequent functionalization to increase the adsorption of Cu(II) and Ag(I). The second objective was addressed by synthesizing non-graphitized carbons functionalized with nitrogen from grapefruit peels. All the synthesized materials were characterized to know their physicochemical properties, which were related to the results obtained during their application to propose the mechanisms by which each of the studied processes is carried out.

Contenido y estructura de la Tesis	29
CAPITULO I. Introducción	41
1.1 Introducción.....	43
1.2 Marco Teórico.....	45
1.3 Estado del arte.....	50
1.4 Justificación.....	60
1.5 Hipótesis.....	61
1.6 Objetivos.....	62
CAPITULO II. Materiales y métodos	69
2.1 Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de frutas.....	71
2.2 Preparación de electrodos de pasta de carbono.....	77
2.3 Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su uso como materiales de almacenamiento de energía.....	78
2.4 Estudios electroquímicos para evaluar materiales de carbono como ánodos en baterías ion-Na.....	78
2.5 Caracterización textural.....	81
2.6 Caracterización química.....	83
2.7 Estudios de adsorción de iones metálicos en modo estático.....	88
2.8 Estudios de adsorción de iones metálicos en flujo continuo.....	96
CAPITULO III. Preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de naranja empleando Descompresión Instantánea Controlada para la remoción de Cu(II) y fenol en solución acuosa	107
3.1 Introducción.....	109
3.2 Experimental (materiales y métodos).....	110
3.3 Resultados y discusión.....	111
3.4. Conclusiones.....	119
CAPITULO IV. Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de frutas: Estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de Cu(II) en solución acuosa	123

4.1 Introducción.....	125
4.2 Experimental (materiales y métodos).....	127
4.3 Resultados y discusión.....	128
4.4 Conclusiones.....	149
CAPITULO V. Cáscaras de toronja como adsorbente: Caracterización y uso en modo estático y en columna de lecho fijo para la remoción de Cu(II) presente en aguas residuales.....	153
5.1 Introducción.....	155
5.2 Experimental (materiales y métodos).....	157
5.3 Resultados y discusión.....	158
5.4 Conclusiones.....	177
CAPITULO VI. Recuperación de cobre a partir de un adsorbente saturado mediante un proceso electroquímico y/o degradación térmica.....	181
6.1 Introducción.....	184
6.2 Experimental (materiales y métodos).....	185
6.3 Resultados y discusión.....	188
6.4 Conclusiones.....	201
CAPITULO VII. Valorización de residuos de cáscaras de toronja como un nuevo adsorbente verde para la recuperación de plata en solución acuosa: Estudios de adsorción en modo estático y flujo continuo.....	205
7.1 Introducción.....	208
7.2 Experimental (materiales y métodos).....	209
7.3 Resultados y discusión.....	211
7.4 Conclusiones.....	237
CAPITULO VIII. Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su aplicación como materiales de almacenamiento de energía.....	243
8.1 Introducción.....	246
8.2 Experimental (materiales y métodos).....	247
8.3 Resultados y discusión.....	247
8.4 Conclusiones.....	260
CAPITULO IX. Conclusiones generales y perspectivas.....	263
Anexos.....	269

Prefacio

Contenido y estructura de la Tesis



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

Prefacio

Contenido y estructura de la Tesis

En la presente Tesis se describe la preparación y uso de nuevos materiales para brindar alternativas de solución a problemáticas ambientales: La remoción - recuperación de cationes metálicos presentes en el agua y el estudio de baterías ion-Na para el almacenamiento de energía. A lo largo de los distintos Capítulos que conforman esta Tesis se abordan los procesos de síntesis para la preparación de materiales adsorbentes y carbones no grafitizados a partir de residuos de cáscaras de frutas (naranja, piña y toronja) para ser utilizados en estos procesos. Se ha optado por el uso de estos residuos debido a que las industrias alimentarias generan grandes cantidades de estos desechos, los cuales presentan problemas para su disposición. Una alternativa para reducirlos y valorizarlos es aprovechándolos como materiales de partida para producir estos nuevos materiales funcionales para procesos medioambientales y energéticos.

El **Capítulo I** aborda algunas de las problemáticas ambientales presentes en la actualidad. Se presenta una revisión de los residuos agroindustriales que genera la industria alimentaria y su impacto en el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes que representan. Se detallan las problemáticas medio-ambientales ocasionadas por la presencia de iones metálicos en el agua, debido a actividades antropogénicas. Así como una descripción en la cual se pone de manifiesto la necesidad de nuevas tecnologías para el almacenamiento de energía. Posteriormente se presenta una discusión y propuesta de alternativas para dar solución a estas problemáticas. Se describe la obtención de materiales funcionalizados a partir de residuos agroindustriales, con lo cual sería posible reducir y valorizar estos desechos, y se concretan las razones para usar este tipo de materiales como adsorbentes alternativos en la remoción y recuperación de iones metálicos presentes en solución acuosa.

Así como su potencial uso como materiales de intercalación para ser utilizados como ánodos en baterías ion-Na para brindar una tecnología de almacenamiento de energía eficaz y amigable con el ambiente.

En el **Capítulo II** se describen la síntesis de los distintos materiales adsorbentes obtenidos, las técnicas empleadas para su caracterización a nivel textural y químico, así como los distintos métodos usados para probar la adsorción de iones metálicos presentes en solución acuosa en régimen estático y dinámico. Además, se muestran las ecuaciones y modelos matemáticos aplicados para analizar los resultados. Se presenta también la descripción de la síntesis de carbones no grafitizados funcionalizados con nitrógeno, así como su preparación para ser utilizados como ánodos en baterías ion-Na. Se muestran los métodos electroquímicos utilizados para probar los materiales como electrodos en batería ion-Na.

El **Capítulo III** versa sobre la preparación y caracterización de materiales adsorbentes sintetizados a partir de cáscaras de cítricos mediante la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) y su posterior funcionalización con hidróxido de sodio y ácido cítrico. Se muestra el efecto de los distintos parámetros de operación de esta tecnología en las propiedades adsorbentes de los materiales y el efecto de la funcionalización en la adsorción de fenol y Cu(II) en solución acuosa.

En el **Capítulo IV** se emplean los materiales adsorbentes obtenidos en el capítulo anterior para estudiar la remoción de Cu(II) en solución acuosa en régimen estático. Se presenta una caracterización física y química de los materiales, así como los estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción. La capacidad de adsorción de los distintos adsorbentes se relaciona con sus propiedades físico-químicas y se realiza una discusión del mecanismo de adsorción del ion metálico sobre los adsorbentes preparados.

En el **Capítulo V** se analiza la adsorción de Cu(II) en solución acuosa en régimen dinámico. Se diseñó y construyó una columna de adsorción, la cual se empacó con el adsorbente que mayor capacidad de adsorción otorgó en los estudios en estático. Se obtuvieron las curvas de ruptura que describen la adsorción en flujo continuo y se ajustaron a modelos matemáticos con los cuales se determinaron parámetros de diseño para proyectar el uso de esta tecnología a mayor escala.

El **Capítulo VI** aborda alternativas de solución a dos problemáticas expuestas en los capítulos anteriores: a) La recuperación del metal adsorbido y b) La disposición final del adsorbente. Se muestra un proceso mediante el cual es posible recuperar el metal adsorbido realizando una desorción química directamente en la columna de adsorción, el efluente utilizado se contiene en una celda de electrólisis y mediante un posterior tratamiento electroquímico se logra recuperar el metal como un recubrimiento de cobre electrolítico de alta pureza. Finalmente se presenta como alternativa de disposición final del adsorbente un método de degradación térmica en el cual el Cu(II) adherido actúa como catalizador haciendo posible su degradación a temperaturas menores y obteniendo como subproducto óxidos de cobre.

En el **Capítulo VII** se estudia la preparación de materiales adsorbentes selectivos a recuperar Ag(I). Se presenta la síntesis y caracterización de los materiales realizando una funcionalización con grupos amino. Se muestran los estudios de adsorción en régimen estático y se define el adsorbente con el cual se realizan después los estudios de adsorción en régimen dinámico. A partir de los estudios de caracterización y los resultados de adsorción, se obtiene información para estudiar el mecanismo de adsorción del metal sobre estos nuevos materiales. Así también, se complementa la información obtenida a través de las técnicas espectroscópicas con técnicas electroquímicas empleando electrodos de pasta de carbono, la información obtenida permitió dilucidar los mecanismos de adsorción propuestos.

Estos cinco capítulos demuestran la factibilidad de uso de materiales adsorbentes alternativos preparados a partir de cáscaras de cítricos como una tecnología de tratamiento de aguas para la remoción de iones metálicos, eficiente y amigable con el ambiente, ya que a partir de un residuo agroindustrial es posible remediar efluentes de agua contaminados y obtener subproductos con alto valor agregado. La síntesis de los materiales mediante la preparación descrita logra incrementar el área superficial del material, la cual posteriormente es posible modificar añadiendo grupos funcionales para hacer selectivo al material dependiendo del adsorbato que se requiere remover.

En el **Capítulo VIII** se desarrolla la síntesis y caracterización de carbones no grafitizados funcionalizados con nitrógeno preparados a partir de cáscaras de toronja para su estudio como materiales de intercalación capaces de ser utilizados como ánodos en baterías ion-Na. Los materiales sintetizados se utilizaron para ensamblar baterías Ion-Na usando una lámina de Na como contra electrodo, así como electrolito orgánico (a base carbonatos) y la respectiva sal (NaPF_6). Se realizaron pruebas de carga/descarga a diferentes tasas acopladas con experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes estados de carga.

El **Capítulo IX** presenta la recopilación de las conclusiones generales obtenidas en cada uno de los capítulos anteriores, así como las perspectivas y trabajo futuro a realizar por el grupo investigación el cual se ha definido a partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

La mayor parte de los resultados de esta Tesis Doctoral han sido publicados en revista científicas especializadas de alto índice de impacto y difusión internacional:

- Romero-Cano, L. A., González-Gutiérrez, L. V., & Baldenegro-Pérez, L. A. (2016). Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu (II) and phenol removal. *Industrial crops and products*, **84**, 344-349.
- Romero-Cano, L. A., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A., & Medina-Montes, M. I. (2016). Preparation of orange peels by instant controlled pressure drop and chemical modification for its use as biosorbent of organic pollutants. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2016, **15** (2) p. 481-491.
- Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A., & Carrasco-Marín, F. (2017). Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, **162**, 195-204
- Romero-Cano, L. A., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A., & Carrasco-Marín, F. (2017). Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in batch and fixed bed column for Cu (II) uptake from wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **92(7)**, 1650-1658.
- Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A., & Carrasco-Marín, F. (2017). Adsorption and recovery of copper from water using grapefruit peel biosorbent coupled with an electrochemical process and thermal degradation. *In revision. Journal of Environmental Management. Manuscript ID: JEMA-D-17-04940 (12-20-2017)*.
- Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., Del Olmo-Iruela, M. Carrasco-Marín, F., González-Gutiérrez, L. V. Valorization of grapefruit peels as a green adsorbent for

silver recovery in aqueous solution: Adsorption studies in batch and fixed bed. *In progress.*

- Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., González-Gutiérrez, L. V., Carrasco-Marín, D., Ramos-Sánchez, G. Study of the effect of the textural and physical-chemical properties of non-graphitized carbons functionalized with nitrogen in their energy storage capacity of an ion-Na battery. *In progress.*

Los resultados obtenidos en el transcurso de la Tesis han sido presentados en congresos tanto nacionales como internacionales, en cada uno de ellos contando con una comunicación publicada en los libros de memorias:

- *“Preparation of functionalized carbons from grapefruit peels for application as energy storage materials”*. Energy Storage Discussions 2017. 20 – 21 de Noviembre de 2017. Puebla, Puebla. **MÉXICO.**
- *“Estudio del mecanismo de adsorción de Ag(I) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja empleando electrodos de pasta de carbono”*. II Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono AMEXCARB. 14 al 17 de Noviembre de 2017. San Luis Potosí, SLP., **MÉXICO.**
- *“Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su aplicación como materiales de almacenamiento de energía”*. II Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono AMEXCARB. 14 al 17 de Noviembre de 2017. San Luis Potosí, SLP., **MÉXICO.**
- *“Preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de pomelo funcionalizadas con urea y melamina: Estudios de adsorción en modo estático y continuo”*. XIV Reunión del Grupo Español del Carbón. 22 al 25 de Octubre de 2017. Málaga, **ESPAÑA.** Publicación en libro de Memorias.

- *“Proceso de adsorción – electrolisis para recuperación de cobre en solución acuosa”*. Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 9 al 12 de mayo del 2017. Ixtapa – Zihuatanejo, Guerrero, **MÉXICO**. Publicación en libro de Memorias: La Ingeniería Química en el Desarrollo Sostenible de Nuevos Procesos y Productos. Pág. MAT-104 - MAT110. ISBN: 978-607-95593-5-9.
- *“Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su uso en recuperación de metales en solución”*. Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 9 al 12 de mayo del 2017. Ixtapa – Zihuatanejo, Guerrero, **MÉXICO**. Publicación en libro de Memorias: La Ingeniería Química en el Desarrollo Sostenible de Nuevos Procesos y Productos. Pág. AMB168 – AMB-173. ISBN: 978-607-95593-5-9.
- *“Ag(I) adsorption onto functionalized grapefruit peel with urea and melamine: mechanism evaluation using carbon paste electrodes”*. 50th Heyrovský Discussion. Molecular Electrochemistry in Organic and Organometallic Research. Castle Trest, June 18-22, 2017. **CZECH REPUBLIC**. Publicación en libro de Memorias: pág. 26 a 27. ISBN 978-80-87351-43-7
- *"Estudio de recuperación de cobre a partir de biosorbentes saturados empleando desorción simple, incineración y electrolisis"*. II Congreso Colombiano de Electroquímica. 4 al 7 de Octubre de 2016. Bucaramanga, Santander, **COLOMBIA**. Publicación en libro de Memorias: La electroquímica, la nano-ciencia y la nanotecnología frente a los desafíos y oportunidades del siglo XXI. p. 69. ISBN: 978-958-8819-39-6
- *“Remoción y recuperación de cobre en solución acuosa empleando cáscaras de toronja modificadas como material biosorbente”*. Congreso Internacional de Ciencias Básicas e Ingeniería – CICI 2016. 19 al 21 de Octubre de 2016. Villavicencio, Meta, **COLOMBIA**. Publicación en libro de Memorias. Pág. ISBN: 978-958-8927-23-7

- *“Preparación de biosorbentes a partir de cáscaras de toronja modificadas mediante Descompresión Instantánea Controlada y posterior tratamiento químico: remoción de Cu(II) en solución en modo batch y continuo”*. 40ª Reunión Ibérica de Adsorción. Évora, **PORTUGAL**. 5 al 7 de septiembre del 2016. Publicación en libro de Memorias. Pág. 59-61. ISBN: 978-989-8550-34-7
- *“Adsorción de Cu(II) sobre cascaras de toronja modificadas mediante descompresión instantánea controlada (DIC) y posterior tratamiento químico: Caracterización y estudios en modo batch y continuo”*. Memorias del XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ 3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, **MÉXICO**. Publicación en libro de Memorias. Pág. AMB-6 a AMB-11. ISBN 978-607-95593-4-2
- *“Preparation and use of orange and pineapple peels as adsorbents for pollutant removal from water”*. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015. 15 al 20 de diciembre de 2015. Honolulu, Hawaii, **USA**.
- *“Estudio de cinética y equilibrio de adsorción de Cu(II) sobre cáscaras de frutas modificadas mediante Descompresión Instantánea Controlada (DIC) y posterior tratamiento químico”*. Encuentro Nacional de la AMIDIQ 5 al 8 de mayo de 2015. Cancún, Quintana Roo, **MEXICO**. Publicación en libro de Memorias. Pág. 595 – 600. ISBN: 978-607-95593-3-5

A partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se han logrado los siguientes premios y reconocimientos:

- **Premio Estatal de la Juventud 2016**, Guanajuato, México. Otorgado a Luis Alberto Romero Cano, en la categoría Academia y Tecnología.
- Reconocimiento en **Premios Latinoamérica Verde 2017**. De entre 36 países de Latinoamérica y España, (más de 2500 proyectos presentados) se obtuvo el 8vo. Lugar a nivel nacional (México) y 54 internacional, en la categoría “Manejo de Residuos Sólidos”. Lugar 363 en el Ranking Top 500 Global.



Capítulo I

Introducción



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción.

Es importante comenzar la lectura de esta Tesis Doctoral abordando dos de los problemas medio ambientales y energéticos que enfrenta la sociedad.

En la actualidad existe una enorme cantidad de contaminantes cuya presencia en cuerpos de agua representa una seria amenaza para la salud o incluso la vida de plantas, animales y seres humanos. Entre estos contaminantes cabe destacar la presencia de compuestos orgánicos recalcitrantes, como lo son los compuestos fenólicos, pesticidas y fármacos, y un gran número de metales pesados. La presencia de estos compuestos en el agua supone un gran riesgo para el equilibrio medioambiental, por lo que numerosos grupos de investigación se encuentran en búsqueda de estrategias encaminadas a la remediación de efluentes contaminados. En este sentido, los procesos de adsorción aparecen como una excelente alternativa frente al resto de estrategias posibles, sobre todo si es posible obtener adsorbentes a partir de materias primas abundantes o residuos de diversas industrias mediante procesos a bajo costo.

Otro de los mayores problemas a los que se enfrenta la sociedad actual es la alta demanda de consumo energético, por lo que se encuentra en búsqueda de nuevas alternativas de almacenamiento de energía que puedan aplicarse en la industria automotriz, equipos médicos, aplicaciones aeroespaciales y dispositivos portátiles. Entre los sistemas de almacenamiento de energía, las baterías son los más comercializados. Estos dispositivos están formados por una celda galvánica o un conjunto de ellas unidas en serie para generar altos voltajes. Están compuestos por un electrodo positivo (cátodo), un electrodo negativo (ánodo) y una disolución electrolítica que contiene sales disociadas, permitiendo el intercambio de iones entre las especies que componen el material del electrodo. A partir de

la última década, han comenzado a ser de interés para su estudio las baterías ion-Na, debido a que podrían ser una alternativa económica y amigable con el ambiente. Estas baterías han sido estudiadas a escala laboratorio mostrando capacidades de almacenamiento de energía aceptables. El reto actual de estos dispositivos consiste en el estudio de materiales empleados como ánodos que otorguen altas tasas de almacenamiento de sodio lo cual se traduce en altas capacidades de almacenamiento de energía. De entre todos los materiales estudiados para este fin, resulta de gran interés el empleo de carbones no grafitizados, los cuales son sintetizados a partir de materias primas abundantes como lo son los residuos celulósicos mediante procesos económicos.

Como se puede notar, los retos a los que se enfrenta la sociedad para brindar alternativas de solución a estas problemáticas, es el desarrollo de materiales funcionalizados a partir de cáscaras de frutas y métodos para ser aplicados a procesos ambientales como lo son: la remoción - recuperación de cationes metálicos presentes en el agua y el estudio de baterías ion-Na para el almacenamiento de energía. A lo largo de los distintos Capítulos que conforman esta Tesis se aborda la preparación de materiales adsorbentes y carbones no grafitizados a partir de residuos de cáscaras de frutas (naranja, piña y toronja) para ser utilizados en estos procesos. Se ha optado por el uso de estos residuos debido a que las industrias alimentarias generan grandes cantidades de estos desechos, los cuales presentan problemas para su disposición. Una alternativa para reducirlos y valorizarlos es aprovechándolos como materiales de partida para producir estos nuevos materiales funcionales para procesos medioambientales y energéticos.

A continuación se presenta un breve marco teórico en el cual se abordan algunos conceptos que son de importancia definir debido a que serán utilizados a lo largo de los siguientes capítulos, así también se presenta el estado del arte en el cual se engloban los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis. Finalmente, habiendo realizado esta revisión, se presenta la Justificación e Hipótesis de este trabajo. Este primer Capítulo concluye con la presentación de los objetivos que se desarrollaron a lo largo del estudio de la Tesis, los cuales permitieron validar la Hipótesis planteada.

1.2 Marco Teórico.

Se denomina **adsorción** al fenómeno por el cual se produce un aumento de la concentración de una sustancia en bajo estado de agregación (**adsorbato**) en las proximidades de una fase en mayor estado de agregación (**adsorbente**) debido a la presencia de fuerzas superficiales. Existen distintos tipos de adsorción y diversos criterios para clasificarlos. Por ejemplo, en función del estado de agregación del adsorbato y el adsorbente, puede distinguirse entre procesos de adsorción gas-sólido y líquido-sólido (refiriéndose el primer término al adsorbato y el segundo al adsorbente). Los dos primeros sistemas son los más comunes ¹.

Según la naturaleza de las fuerzas de adsorción se distingue entre procesos de adsorción física (**fisorción**) y procesos de adsorción química (**quimisorción**). La fisorción se caracteriza por el hecho de que las fuerzas que están implicadas en el proceso de adsorción son débiles (interacciones tipo van der Waals). Las moléculas fisorbidas se liberan de la superficie del sólido (o se desorben) con relativa facilidad. Es un proceso comparable al de condensación, y la cantidad de energía que se pone en juego es del mismo orden de magnitud que la de licuefacción del adsorbato. Además, las moléculas retenidas pueden disponerse en varias capas alrededor del adsorbente si las condiciones son las adecuadas. Estas capas pueden desorberse bien reduciendo la presión (o la concentración, en el caso de disoluciones) o bien aumentando la temperatura. Los calores de adsorción (ΔH_{ads}), asociados a un proceso de fisorción se encuentra en el orden de $2.1 - 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ². En el caso de la quimisorción, la interacción debida entre el adsorbente y el adsorbato se realiza mediante la formación de enlaces químicos, generalmente en un rango de $40 - 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ², en localizaciones específicas de la superficie del adsorbente denominadas **sitios activos**, lo cuales son grupos funcionales presentes en la superficie del material, que pueden ser introducidos mediante diversos tratamientos con agentes químicos dando lugar a una **funcionalización** del material. Debido a las características de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente, estos pueden dividirse en **sitios activos ácidos** y **sitios activos básicos**. Estos pueden distinguirse al estar el adsorbente en solución acuosa y de acuerdo al pH de la solución, los sitios ácidos serán aquellos capaces de ceder protones y los sitios básicos los capaces de aceptarlos ³. Estos sitios ácidos y básicos coexisten usualmente, pero

la concentración de los sitios básicos decrece con el incremento de los sitios ácidos y viceversa. Dependiendo de la proporción de estos sitios es posible determinar la **carga superficial** del adsorbente, la cual es función del tipo de sitios activos del material y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a dilucidar el mecanismo de adsorción, para esto es necesario tener en cuenta el **punto de carga cero** del adsorbente (pH_{pzc}). El cual corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. Las concentraciones de H^+ y OH^- retenidos sobre la superficie son iguales en el pH_{pzc} y por tanto la carga de la superficie es neutra. Esta manera la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al pH_{pzc} , neutra cuando el pH es igual al pH_{pzc} y negativa para valores de pH mayores al pH_{pzc} ³.

El fenómeno de adsorción, ya sea que se trate de fisorción o de quimisorción, es un proceso eminentemente superficial. Por tanto, el adecuado conocimiento de la superficie del adsorbente (generalmente un sólido) es esencial para el análisis de cualquier proceso de adsorción. Una superficie perfectamente lisa no tiene existencia real. Las superficies reales no son completamente lisas, sino que presentan un mayor o un menor grado de irregularidad debido a las propiedades texturales del material. Así, las superficies pueden ser abiertas y expuestas o bien presentar oquedades y aberturas angostas o estrechas. En base a esto surgen los conceptos de **superficie externa** e **interna**. Se entiende por superficie externa aquella que incluye todas las prominencias así como las grietas que son más anchas que profundas. Por otra parte, la superficie interna comprende las paredes de todas las grietas, poros y cavidades que son más profundas que anchas. Dentro del estudio de la superficie de los adsorbentes es importante el estudio de la porosidad. El mismo fenómeno de adsorción que tiene lugar en las superficies externas de las partículas de adsorbente se da también en las superficies de las paredes de los poros que entran en contacto con la molécula que va a adsorberse. Por consiguiente, puede afirmarse que la porosidad es una de las propiedades más importantes de los adsorbentes ya que la anchura, el volumen y la forma de los poros condiciona de forma decisiva el uso que puede hacerse de tales adsorbentes⁴.

El grado de desarrollo de la porosidad de un determinado material no sólo depende de la naturaleza de éste, sino también de los posibles tratamientos a los que haya podido verse sometido. Así, partiendo de una determinada materia prima es posible preparar un material adsorbente cuya porosidad puede modificarse. La IUPAC clasifica los poros de acuerdo con su diámetro (d), en **macroporos** ($d > 50$ nm), **mesoporos** ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) y **microporos** ($d < 2$ nm). De acuerdo a con lo expuesto hasta ahora, debe tenerse en cuenta que el volumen total de poros y la distribución del tamaño de los mismos condicionan en gran medida la capacidad de adsorción de un sólido adsorbente.

Una de las aplicaciones más interesantes del proceso de adsorción es la eliminación de contaminantes. Se entiende por **contaminante** cualquier causa de alteración física, química o biológica del equilibrio ecológico del medio ambiente. Los contaminantes pueden clasificarse en primarios (aquellos que son emitidos directamente por una fuente al medio) y secundarios (los que no son emitidos directamente como tales, sino que se forman cuando otros contaminantes primarios reaccionan entre sí). A su vez, los contaminantes primarios pueden ser naturales, por ejemplo, sedimentos en el aire o en aguas superficiales; metales y minerales disueltos en aguas superficiales o subterráneas; elementos traza en aire consecuencia de la actividad volcánica, etc. O antropogénicos, derivados de actividades industriales, domésticas, agrícolas, etc. Si bien los mayores esfuerzos tanto de la industria como de los particulares deben ir encaminados a reducir al mínimo la emisión de contaminantes es mucho más difícil de controlar. Por ello se hace necesario el disponer de una serie de procedimientos que permitan mitigar, en la mayor medida posible, los efectos de la contaminación una vez que está ya se ha producido. En este sentido, la adsorción es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en los procesos de descontaminación ambiental. Ello se debe fundamentalmente, a la versatilidad y al relativamente bajo costo de los materiales adsorbentes si se compara con otros métodos empleados con los mismos fines ⁴.

Para considerar un adsorbente como buena alternativa para la remover contaminantes presentes en solución acuosa, estos deberán tener: (a) Una elevada **capacidad de adsorción**, es decir, que sea capaz de retener la mayor masa del contaminante por unidad de masa del adsorbente utilizado; (b) Poseer una cinética de adsorción rápida del contaminante y (c) Que

la regeneración del adsorbente, una vez saturado, sea fácil para que pueda brindar repetidos ciclos de adsorción – desorción del contaminante de interés. Esta propiedad es posible determinarla cuando se establece el equilibrio entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato adheridas a él. Para describir este fenómeno se emplean modelos interpretativos conocidos como **isotermas de adsorción**, los cuales son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de las sustancias entre la fase líquida y la fase sólida a temperatura constante. El equilibrio de adsorción se establece cuando el adsorbato en solución ha sido puesto en contacto con el adsorbente durante un tiempo suficiente, la variación de la concentración del adsorbato durante este tiempo constituye la **cinética de adsorción**, la cual puede describirse con modelos matemáticos para definir la velocidad con la cual se lleva a cabo el proceso. Cuando la concentración del adsorbato permanece constante, se considera que el proceso ha alcanzado el equilibrio. Estas correlaciones matemáticas, constituyen un papel importante para el análisis de modelado, el diseño operativo y la práctica aplicable de los sistemas de adsorción. Los parámetros fisicoquímicos que se obtienen, junto con la información de la termodinámica del proceso (representación de isotermas de adsorción a distintas temperaturas) proporcionan una idea del mecanismo de adsorción, las propiedades superficiales, así como el grado de afinidad de los adsorbentes por el adsorbato.

A lo largo de los años, se han formulado una amplia variedad de modelos de isotermas de adsorción, entre los que destacan los modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins y Radke-Prausnitz ⁵. Dependiendo del tipo de información que se requiera obtener, así como de las suposiciones que se realicen, es posible definir el tipo de modelo de isoterma que mejor describe el proceso de adsorción.

Si bien la capacidad de adsorción de un adsorbente está fuertemente ligada a sus propiedades texturales y a los sitios activos que posea, hay otros factores que afectan el proceso de adsorción y deben tenerse en cuenta.

El efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción depende de la termodinámica del proceso, generalmente cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece el proceso a bajas temperaturas ³.

El pH de la solución en que se encuentra el adsorbato es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción. La acidez influye considerablemente porque la carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución en que se encuentre inmerso, como se detalló anteriormente. Para procesos en solución acuosa, la retención de cationes suele estar favorecida a pH superiores a 4.5 y la retención de aniones en valores entre 1.4 y 4.0. Así mismo, los valores extremos de pH, pueden dañar la estructura del material, disminuyendo la capacidad de adsorción³.

1.3 Estado del arte.

Uno de los principales problemas ambientales en la actualidad es la contaminación de cuerpos de agua por la presencia de metales pesados, debido a sus efectos tóxicos sobre el medio ambiente y su acumulación en toda la cadena alimenticia. Las principales fuentes de contaminación por metales pesados son las industrias de la minería y el acabado de superficies, las cuales descargan una gran variedad de metales tóxicos en el medio ambiente ⁶. Un ejemplo de este problema ambiental es el peor desastre natural provocado por la industria minera en la historia moderna de México. De acuerdo con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), en agosto de 2012, una de las principales industrias mineras del país derramó 40 millones de metros cúbicos de sulfato de cobre en los ríos Sonora y Bacanuchi, afectando el suministro de agua de 24,000 personas en siete comunidades aledañas a los ríos ^{7,8}. En este sentido, se han estudiado diferentes tecnologías de tratamiento para eliminar el ion cobre de las aguas residuales, tales como precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, flotación, tratamientos electroquímicos, coagulación/floculación y adsorción. De todas las alternativas propuestas, la adsorción es la opción más atractiva debido a su disponibilidad, además de que se considera un tratamiento sostenible y respetuoso con el medio ambiente ⁹.

1.3.1 Preparación de adsorbentes alternativos para remoción de iones metálicos en solución.

Se dispone de una amplia variedad de adsorbentes que pueden ser empleados para tal fin. Aunque el carbón activado es el material adsorbente más utilizado, presenta varias desventajas, la principal de ellas es que se considera un material de alto costo que presenta bajas capacidades de adsorción de iones metálicos; debido a esto es necesario desarrollar materiales adsorbentes alternativos de bajo costo y eficaces en la eliminación de estos contaminantes. En los últimos años se han realizado estudios sobre el uso de algunos tipos de residuos agroindustriales que podrían emplearse como adsorbentes para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua ¹⁰, entre ellos se encuentran las cáscaras de frutas, debido a que corresponden a un subproducto agrícola catalogado como residuo que presenta problemas para su disposición. El aprovechamiento de las propiedades de estos

residuos, biomasa inactiva, para enlazar y acumular contaminantes ha dado lugar a que muchos autores denominen estos materiales como **biosorbentes** y al proceso por el cual acumulan al contaminante, **biosorción**¹¹⁻¹⁶.

De entre estos residuos, resulta de interés las cáscaras de cítricos (naranja, toronja y piña) debido a que estos residuos suponen un problema para la industria alimentaria, ya que son desechos que ocupan un gran volumen y no tienen grandes utilidades en la actualidad. Se calcula que en el mundo se producen alrededor de 38.2 millones de toneladas al año de estas cáscaras, procedentes de la industria alimentaria. Debido a la estacionalidad de la producción se tiene como consecuencia que los mercados del producto fresco están saturados y por tanto existe la necesidad de encontrar una manera de aplicar una tecnología para un aprovechamiento de las cáscaras del fruto, así como para elaborar productos diferenciados que permitan llegar a nichos de mercado específicos y alcanzar una mayor competitividad en esta actividad. En la actualidad a partir de las cáscaras de cítricos se obtienen subproductos como aceites esenciales, carotenoides, aromas y otros derivados de aplicación en las industrias alimentarias, farmacéuticas y cosméticas. Sin embargo, una vez extraídos estos componentes, las cáscaras agotadas se vuelven en un producto de nulo valor en el mercado, destinando la mayoría del residuo como alimento para ganado. Sin embargo, existen algunos estudios que detallan la caracterización de cáscaras de naranja, en los que muestran la presencia de grupos funcionales de tipo amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol. Así como un contenido elevado de carbono (45 – 55 %) ¹⁷. Estas características lo hacen ser un material de interés para evaluar sus capacidades adsorptivas, de tal forma que estos residuos puedan valorizarse y mediante una serie de tratamientos sencillos se logren obtener adsorbentes alternativos de bajo costo para ser empleados en la remoción de metales pesados presentes en solución acuosa.

Estudios previos sobre el uso de cáscaras de cítricos para la remoción de Cu(II) del agua, mostraron que la capacidad de adsorción que obtienen estos materiales son mayores a las alcanzadas por carbones activos comerciales ¹⁸⁻²⁰. Los estudios empleando estos adsorbentes alternativos se han centrado en el proceso de preparación para incrementar la capacidad de adsorción de los materiales. En este sentido, las cáscaras de naranja han sido

ampliamente estudiadas, debido a su abundancia como desechos en la industria alimentaria. Los tratamientos realizados a los materiales para incrementar su capacidad de adsorción se han dividido en tratamientos físicos y químicos ²¹⁻²⁴. Los tratamientos físicos implican un dimensionamiento adecuado de los materiales mediante corte, trituración y/o molienda, tratamientos térmicos por microondas, irradiación ultra-sónica, liofilización, entre otras. Por otra parte, los tratamientos químicos incluyen la modificación de los materiales con distintos tipos de agentes químicos, los cuales son empleados para incrementar los grupos de unión (sitios activos) del adsorbente y la eliminación de grupos inhibidores, así como aumentar la porosidad de los materiales e incrementar su área superficial, de tal forma que estas modificaciones otorgan nuevas propiedades a los materiales con las que se logran mejorar las capacidades de adsorción de un adsorbato específico ¹⁵. Entre ellos se encuentran el empleo de ácido nítrico, en el cual se realiza la protonación de la superficie, logrando eliminar el exceso de cationes como calcio y sodio presentes naturalmente en el material, los cuales interfieren en la adsorción de metales, además de que se logra un aumento en la cantidad de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo ²⁵. El uso de ácido sulfúrico para aumentar la aromaticidad, descomposición y agrietamiento de la estructura del material, así como introducir grupos $-SO_2$ en la superficie ²⁶. Tratamientos con anhídrido succínico y ácido tioglicólico ²⁷ con los cuales se obtienen puntos de carga cero más negativos, lo que ayuda a mejorar la capacidad de adsorción de cationes en solución. El empleo de hidróxido de sodio ²¹, con el cual es posible desmetilar los grupos de ésteres metílicos logrando incrementar la cantidad de grupos carboxilo en la superficie. La combinación de tratamientos con hidróxido de sodio con ácido cítrico ^{6,22,28}, ácido fosfórico ²³, ácido oxálico ²³ y ácido mercapto acético ²⁹ logrando incrementar la introducción de grupos carboxilo posterior a la desmetilación de los grupos de ésteres metílicos. Así como el empleo de hidróxido de sodio en combinación con cloruro de calcio ³⁰, cloruro de magnesio y potasio ², para promover la adsorción de cationes metálicos por medio de un intercambio iónico. A pesar de que se han presentado diferentes procesos de preparación para el uso de cáscaras de frutas como adsorbentes aún existe poca información sobre el mecanismo de adsorción y los fenómenos de unión del metal sobre la superficie de los adsorbentes.

1.3.2 Descompresión Instantánea Controlada.

Se ha puesto en evidencia que es posible modificar la química superficial de cáscaras de cítricos empleando distintos agentes químicos, utilizando como sitios de anclaje los grupos funcionales que poseen las cáscaras debido a su naturaleza celulósica. Sin embargo, aún se encuentra en estudio alternativas que permitan modificar su textura porosa y así obtener el efecto sinérgico de estas dos propiedades, para que los materiales sean utilizados como adsorbentes alternativos con altas capacidades de adsorción de iones metálicos.

Realizar la carbonización de estos materiales incrementaría sus propiedades texturales, tales como área superficial y distribución de poros; sin embargo se sacrificaría los sitios activos que posee el material debido a la descomposición de la celulosa. Por lo que se requiere un tratamiento a baja temperatura que modifique las propiedades texturales conservando estos sitios de unión. Una tecnología que podría ser utilizada para este fin es la **Descompresión Instantánea Controlada** (conocida como DIC por las siglas de su nombre en francés, “*Détente Instantanée Contrôlée*”). Esta tecnología es un proceso termo mecánico del tipo HTST (*High Temperature and Short Time*) combinado con una descompresión instantánea al vacío (200 mbar). El tratamiento se realiza en una cámara (reactor DIC) mediante la inyección de vapor. La muestra a tratar es depositada en el reactor y en cuestión de segundos se alcanza la temperatura (< 200 °C) y la presión programadas, las cuales se mantienen durante un corto espacio de tiempo, normalmente inferior a un minuto. Tras ese periodo de tiempo, y de manera casi instantánea, se induce una pérdida de presión mediante la conexión del reactor a un depósito de vacío. De este modo, se provoca la pérdida de agua por evaporación y de sustancias volátiles, así como el enfriamiento del producto. Mediante el control de cada una de las etapas, el producto se puede someter a diferentes tratamientos tomando como variables del proceso la presión dentro del reactor, la presión de vacío, el tiempo del proceso, la velocidad de despresurización del reactor y el número de ciclos de presión – descompresión ³¹. Como consecuencia de la abrupta caída de presión, se produce la evaporación súbita de agua en el interior del producto tratado, teniendo como consecuencia que el material se expanda y rompa sus paredes celulares dando lugar a modificaciones de su micro-macro estructura y además induce la descontaminación microbiológica del material ^{32,33,34}.

Esta tecnología, desarrollada en 1988, ha sido utilizada principalmente para la texturización de productos vegetales en la industria alimentaria. La expansión en la estructura de estos productos ha sido puesta en evidencia a través del análisis del coeficiente de expansión y mediante estudios de microscopía electrónica de barrido ³⁵.

Rezzoug y col., ³⁶ han realizado estudios empleando esta tecnología de secado para texturizar papas, zanahorias, cebollas, brócolis y tomates, llegando a concluir que el efecto determinante para que ocurra la expansión de la materia es la presión de vapor empleada. A bajas presiones se obtienen bajas relaciones de expansión. Sin embargo en un rango de 2 a 5 bar se observan modificaciones estructurales en los materiales, debido a que las fuerzas mecánicas inducidas por el vapor de agua son lo suficientemente fuertes para rebasar el límite de la resistencia de la materia a la deformación. El tiempo en el cual se lleva a cabo el tratamiento DIC también resulta de interés. Los resultados muestran una relación casi lineal entre el tiempo del tratamiento y la expansión del material; sin embargo tratamientos prolongados pueden conducir al colapso total de la estructura del material.

Otra de las aplicaciones de la tecnología ha sido como pre-tratamiento en la extracción de aceites esenciales de la lavanda y en la extracción de cafeína a partir de granos de café verde, evidenciando que debido al aumento en la porosidad del material algunos disolventes pueden difundirse con mayor facilidad dentro de la nueva estructura, logrando así que las extracciones se intensifiquen ³⁷⁻³⁹.

Estos estudios muestran que el empleo de esta tecnología, aumenta la porosidad, así como el área específica de su superficie, las cuales son características necesarias para diseñar un buen material adsorbente, es de esperarse que el empleo de un tratamiento mediante DIC, le confiera a las cáscaras de cítricos estas propiedades texturales, de tal forma que permitan acondicionar el material para realizar una funcionalización posterior para incrementar su capacidad de adsorción, haciendo posible su uso para la remoción de iones metálicos en procesos de tratamiento de agua.

1.3.3 Funcionalización de adsorbentes alternativos para remoción de iones metálicos en solución.

Un aspecto importante para garantizar la eficacia del proceso de adsorción es elegir adecuadamente el material adsorbente. Como ya ha sido discutido, la capacidad de adsorción de un material se encuentra directamente ligada a la interacción que tenga su superficie con el adsorbato a retener, de tal forma que es posible sintetizar materiales específicos, a un bajo costo.

Con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de Cu(II), se han evaluado distintas modificaciones químicas. De entre ellas destacan las preparaciones propuestas por Li y col.,^{23,28} Lu y col.,⁶ e Izquierdo y col.,²², quienes han propuesto una funcionalización de las cáscaras de cítricos empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico. Mediante este tratamiento es posible incrementar los grupos carboxilo en la superficie y mejorar la capacidad de adsorción. Esta mejoría se ha explicado es debida a la interacción entre los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente y el catión metálico en solución. Sin embargo, todavía se encuentra en discusión si el mecanismo de adsorción es debido a fenómenos de quimisorción o fisisorción. Por lo que se requiere más información para lograr elucidar el mecanismo de adsorción.

Por otra parte, para diseñar materiales adsorbentes selectivos para la recuperación de plata en solución acuosa, investigaciones recientes han mostrado que tanto el nitrógeno como el azufre presentan una alta afinidad por el catión Ag^+ , debido al par de electrones no compartido que poseen⁴⁰, por lo que es de esperar que realizando una funcionalización para agregar grupos amino a la superficie de un material adsorbente se obtengan buenas capacidades de adsorción de plata.

Tomando esta información en cuenta es posible sintetizar materiales adsorbentes alternativos y biodegradables que puedan ser utilizados en columnas de lecho fijo como tecnología sostenible y amigable con el ambiente para la remoción y recuperación de cobre y plata en solución.

1.3.4 Uso de adsorbentes alternativos en procesos de tratamiento de aguas residuales.

La mayoría de los estudios de adsorción que muestran el empleo de adsorbentes alternativos preparados a partir de cáscaras de frutas, se centran en el proceso de adsorción en modo estático ^{1,3,17-19,21-26}, sin embargo, para que este proceso pueda ser considerado para emplearse como tecnología de tratamiento de aguas residuales, es necesario que: (a) los adsorbentes puedan prepararse a partir de materiales fácilmente disponibles; (b) los materiales adsorbentes presenten una elevada capacidad de adsorción; (c) el proceso pueda desarrollarse en modo continuo (generalmente en columnas de lecho fijo); y (d) se comprenda el mecanismo de adsorción para diseñar materiales adsorbentes selectivos al adsorbato de interés a remover.

En sistemas de adsorción en modo continuo, la concentración del contaminante en la fase líquida y en la fase sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el diseño y optimización de columnas de lecho fijo tiene especial dificultad si no se cuenta con un modelo de aproximación cuantitativo. En este sentido, el comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo es descrito en términos del perfil “concentración de efluente – tiempo”, es decir, lo que se conoce como **curva de ruptura**.

Una curva de ruptura típica representa la relación entre las concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La **zona de transferencia** de masa es la superficie del lecho en la que ocurre la adsorción. El fluido entra en la columna y circula a través del lecho que no contiene soluto, de forma que, cuando entra en contacto con el adsorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Dando el tiempo de residencia necesario, este fluido abandona la columna prácticamente libre de iones metálicos. Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de masa que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente al adsorbente sin soluto) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el efluente que abandona la columna. En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un valor determinado, generalmente relacionado con el límite de vertido permitido para ese metal, se llega al llamado **punto de ruptura** y se corresponde con un tiempo llamado **tiempo de**

servicio o de ruptura, que permite determinar el volumen del efluente tratado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna, lo que corresponde con la llamada curva de ruptura.

Cuando, en la zona de transferencia, el adsorbente de la columna queda totalmente saturado, las concentraciones de entrada y salida del efluente de la columna son iguales. Desde el punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación, se establece cuando la concentración en el efluente es superior a un valor comprendido entre el 90% y el 95% de la concentración inicial.

Es posible construir estas curvas de ruptura a distintas alturas del lecho adsorbente, de tal forma que con los datos recabados es posible obtener parámetros de diseño para escalar el proceso. Así también, realizando probando el ajuste de los datos experimentales obtenidos a distintos modelos de cinética, es posible obtener información sobre la velocidad de adsorción del proceso en flujo continuo.

1.3.5 Recuperación del metal adsorbido y disposición final del adsorbente saturado.

Para que el proceso de adsorción empleando adsorbentes alternativos preparados a partir de cáscaras de frutas pueda considerarse como sustentable y amigable con el ambiente, deben abordarse dos problemáticas importantes: La primera de ellas es la recuperación del metal adsorbido, el cual tiene un alto valor económico, ya que su uso industrial es muy elevado. No obstante, la mayoría de los trabajos publicados a la fecha no abordan alternativas de recuperación, únicamente muestran que es posible realizar la desorción del metal empleando distintos tipos de agentes químicos ¹⁶, sin embargo, esta práctica no soluciona la problemática ambiental, ya que solamente se reduce el volumen de agua en el cual está contenido el metal, pero sigue permaneciendo el contaminante en solución. Como segunda problemática a resolver se encuentra la disposición final del material adsorbente saturado.

Como alternativas de solución a estas problemáticas, distintos grupos de investigación han empleado el adsorbente saturado en distintas aplicaciones para generar subproductos con valor económico. Una aplicación interesante es la degradación de fenoles en muestras acuosas; contaminantes comunes con altos niveles de bioacumulación

producidos en una amplia gama de procesos industriales, desde productos farmacéuticos hasta petroquímicos. Ma y col.,⁴¹ utilizó aserrín para la adsorción de níquel, una vez con el metal cargado en el adsorbente, lo evaluó como catalizador sobre la ozonación de 2-clorofenol. Wu y col.,⁴² realizaron un estudio similar utilizando compuestos de óxido de grafeno / aserrín para la adsorción de níquel y posteriormente realizaron la degradación de fenoles usando los adsorbentes cargados con el metal como catalizadores. Ge y col.,⁴³ estudiaron una lignina funcionalizada con ditiocarbamato en la adsorción Cu(II) y Pb(II), el adsorbente cargado con metal lo probaron como un antioxidante para la inhibición de radicales hidroxilo. Liu y col.,⁴⁴ utilizaron aserrín de abeto como adsorbente de cobre y demostraron que el Cu (II) adsorbido en el serrín podría catalizar la pirólisis mediante la cual el aserrín se convierte en bio-aceite.

Estas aplicaciones muestran alternativas de solución para la primera problemática planteada. Los resultados muestran que es posible el uso del material saturado en procesos de catálisis, sin embargo permanece la problemática ambiental, una vez agotado el catalizador deberá realizarse su disposición final. Esta problemática aún se encuentra en discusión y la tendencia que deben tomar los grupos de investigación es recuperar el metal adsorbido como un subproducto que no genere residuos así como evaluar alternativas de disposición para el adsorbente una vez agotado.

1.3.6 Mecanismos de adsorción de iones metálicos sobre adsorbentes alternativos.

Una vez que se ha preparado un material adsorbente, es necesario que estos se optimicen, así como evaluar la posibilidad de emplear el adsorbente en repetidos ciclos de adsorción – desorción hasta quedar completamente saturado. Para lo anterior es necesario comprender el mecanismo por el cual son capaces de retener a los iones metálicos.

Realizar estudios para dilucidar mecanismos de adsorción es una tarea compleja, debido a que se necesita obtener la mayor información posible del proceso y de la caracterización de los adsorbentes utilizados previo y posterior al proceso de adsorción. Los resultados de los experimentos de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción brindan información de interés, la cual es posible complementar con la caracterización del material y así obtener

información del fenómeno. Mediante la caracterización de sus propiedades texturales es posible evaluar la cinética de adsorción y evaluar la difusión del contaminante a través de la red porosa ⁴⁵. Las técnicas de espectroscopia brindan información de interés cuando se ha realizado la funcionalización del material, mediante técnicas como espectroscopia infrarroja es posible determinar los grupos funcionales que han sido introducidos, así como su interacción con el metal ⁴⁶. Mediante técnicas como la espectroscopia de energía dispersiva acoplada a microscopia electrónica de barrido es posible evaluar la adsorción del metal y estudiar las zonas en las cuales se realiza la adsorción ^{47,48}. Por otra parte la espectroscopia de foto emisión de rayos X brinda información sobre la coordinación del metal con los grupos funcionales introducidos ^{49,50}. Estudios recientes también muestran que el uso de técnicas electroquímicas, como el análisis de la interacción del adsorbente con el metal empleando electrodos de pasta de carbono, proporcionan información de interés que complementa las técnicas convencionales de espectroscopia ⁵¹.

Recabando toda esta información será posible definir los mecanismos de adsorción entre el adsorbente y el metal en solución haciendo posible diseñar materiales selectivos a un adsorbato en particular, logrando mejorar las capacidades de adsorción de un metal de interés presente en matrices multi-componentes, donde existe la presencia de más de un ion metálico.

1.4 Justificación.

Los procesos de adsorción que utilizan carbones activos como adsorbente son excelentes para el retiro de una amplia variedad de contaminantes, lo cual lo ha hecho ser una alternativa ideal en comparación a otras técnicas que resultan costosas. Sin embargo, para el caso de la adsorción de iones metálicos presenta bajas capacidades de adsorción, razón por la cual existe la necesidad de desarrollar adsorbentes alternativos de bajo costo.

Estudios recientes muestran que a partir de desechos agroindustriales se pueden obtener adsorbentes con elevadas capacidades de adsorción para iones metálicos presentes en solución. De estos desechos, las cáscaras de frutas resultan de interés debido a que las industrias alimentarias generan grandes cantidades de estos residuos, los cuales presentan problemas para su disposición. Estos residuos pueden reducirse y valorizarse aprovechándolos como materiales de partida para producir adsorbentes alternativos de bajo costo. Empleando un proceso de Descompresión Instantánea Controlada, sería posible modificar las propiedades texturales de estos desechos confiriéndoles propiedades sorbentes que puedan complementarse mediante una funcionalización de su superficie permitiendo incrementar la adsorción de iones metálicos.

La presente Tesis no solo tiene como objetivo el desarrollo de nuevos adsorbentes alternativos, también se plantea el estudio de los mecanismo de adsorción de los iones metálicos sobre estos nuevos materiales. A la fecha existe poca información publicada al respecto, se sabe que comprendiendo este fenómeno será posible diseñar adsorbentes selectivos a un adsorbato en particular, de tal forma que estos nuevos adsorbentes puedan ser utilizados en matrices multi-componentes, tal como es el caso de los procesos de tratamiento de aguas residuales.

1.5 Hipótesis.

Es posible preparar materiales funcionalizados a partir de cáscaras de frutas (naranja, toronja y piña) capaces de brindar soluciones a problemáticas ambientales y energéticas: La remoción – recuperación de Cu(II) y Ag(I) presentes en el agua y su uso como materiales de intercalación para ser utilizados en baterías ion-Na como estrategia para almacenamiento de energía.

1.6 Objetivos.

1.6.1 Objetivo general.

Preparar de materiales funcionalizados empleando cáscaras de frutas (naranja, toronja y piña) de utilidad en procesos medioambientales y energéticos.

1.6.2 Objetivos específicos.

1.- Determinar los parámetros de operación de la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) para la preparación de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas. Una vez preparados los adsorbentes, realizar estudios de adsorción en modo estático para compuestos orgánicos (molécula modelo: fenol) e inorgánicos (molécula modelo: Cu^{2+}). Finalmente, determinar el tratamiento químico mediante el cual sea posible realizar la funcionalización de los adsorbentes preparados para mejorar su capacidad de adsorción.

2.- Realizar estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de Cu(II) en modo estático empleando los adsorbentes preparados en el objetivo 1. Así como realizar la caracterización físico-química de los adsorbentes preparados mediante microscopia electrónica de barrido, porosimetría de intrusión de mercurio, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de energía dispersiva y espectroscopia de fotoemisión de rayos X, para relacionar estas propiedades con los resultados de los estudios de adsorción y proponer el mecanismo de adsorción del metal.

3.- Una vez elegido el adsorbente que presente mayor capacidad de adsorción de Cu(II) en modo estático. Realizar estudios de adsorción en flujo continuo utilizando una

columna de lecho empacado. Obtener las curvas de ruptura para la adsorción de Cu(II) a distintas alturas del lecho y obtener parámetros de diseño que permitan escalar el proceso de adsorción. Así también, obtener las curvas de ruptura a distintas concentraciones iniciales del metal en solución para evaluar la cinética de adsorción del proceso en flujo continuo.

4.- Realizar la regeneración de la columna de adsorción estudiada en el objetivo anterior. Obtener las curvas de elución correspondientes y evaluar el proceso en repetidos ciclos de adsorción – desorción. Una vez que se haya recuperado el efluente proveniente de la regeneración de la columna, proponer un proceso para recuperar el metal con la finalidad de mostrar el proceso descrito como una alternativa sostenible y amigable con el ambiente.

5.- Preparar materiales adsorbentes a partir de cáscaras de toronja funcionalizadas con grupos nitrogenado para mejorar la capacidad de adsorción de Ag(I) en solución. Realizar la caracterización de los adsorbentes mediante microscopia electrónica de barrido, porosimetría de intrusión de mercurio, fisisorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja, espectroscopia de energía dispersiva y espectroscopia de fotoemisión de rayos X. Una vez obtenidos los adsorbentes, realizar estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de Ag(I). A partir de la información recabada, proponer el mecanismo por el cual se realiza la adsorción del metal. Una vez obtenido el adsorbente con la mayor capacidad de adsorción en modo estático, realizar estudios de adsorción en flujo continuo empleando una columna de lecho empacado, para determinar la zona de transferencia de masa de la columna, así como, la cinética de adsorción del proceso en flujo continuo.

6.- Preparar carbones no grafitizados a partir de cáscaras de toronja funcionalizados con grupos nitrogenado y evaluar su uso como ánodos en baterías ion-Na. Caracterizar los materiales preparados mediante análisis elemental, microscopia electrónica de barrido, porosimetría de intrusión de mercurio, espectroscopia infrarroja y espectroscopia RAMAN. A partir de los resultados obtenidos proponer el mecanismo por el cual se realiza el proceso de almacenamiento de energía.

Referencias.

1. Suzuki, M. *Fundamentals of adsorption*. (1993).
2. Liang, S., Guo, X., Feng, N. & Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **174**, 756–762 (2010).
3. Leyva-Ramos, R. in *Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones* (ed. Moreno-Piraján, J. C.) 155–207 (2007).
4. Cuerda-Correa, E. in *Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos* (eds. Alvarez Merino, M. A. & Carrasco Marin, F.) 9–52 (Universidad Internacional de Andalucía, 2016).
5. Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Review Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010).
6. Lu, D. *et al.* Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **95**, 145–152 (2009).
7. Ambiente), P. (Procuraduría F. de P. al. No Title. *Presenta PROFEPA denuncia penal contra responsables de derrame en río Bacanuchi*. Consulted: 29-01-2017. (2014).
8. Estevez, D. No apology from mining tycoon German Larrea for worst ecological disaster in Mexico's history. *Forbes*. URL: <http://www.forbes.com/site/s/doliaest> (2014).
9. Bilal, M. *et al.* Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *J. Hazard. Mater.* **263**, 322–333 (2013).
10. Shakoor, M. B. *et al.* Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **46**, 467–499 (2016).
11. Dodson, J. R. *et al.* Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. *Green Chem.* **17**, 1951–1965 (2015).
12. Bhatnagar, A. & Minocha, A. K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water - A review. *Indian J. Chem. Technol.* **13**, 203–217 (2006).
13. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* **97**, 1061–1085 (2006).

14. Wang, J. & Chen, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* **27**, 195–226 (2009).
15. Patel, S. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: Summarizing the recent studies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **11**, 365–380 (2012).
16. Vijayaraghavan, K. & Balasubramanian, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *J. Environ. Manage.* **160**, 283–96 (2015).
17. Pinzón-bedoya, M. L., Estella, L. U. Z. & Villamizar, V. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscaras de naranja. *Dyna* **160**, 95–106 (2009).
18. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* **97**, 219–243 (2003).
19. Chen, J. P., Wu, S. & Chong, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon N. Y.* **41**, 1979–1986 (2003).
20. Demiral, H. & Güngör, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *J. Clean. Prod.* **124**, (2015).
21. Feng, N. C., Guo, X. Y. & Liang, S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **20**, s146–s152 (2010).
22. Izquierdo, M., Marzal, P. & Lens, P. N. L. Effect of Organic Ligands on Copper(II) Removal from Metal Plating Wastewater by Orange Peel-based Biosorbents. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**, (2013).
23. Li, X. *et al.* Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 512–521 (2008).
24. Liu, M. *et al.* Cysteine-modified orange peel for removal of Cu(II) from aqueous solutions. *Water Sci. Technol.* **67**, 2444 (2013).
25. Lasheen, M. R., Ammar, N. S. & Ibrahim, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sci.* **14**, 202–210 (2012).
26. Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. & Abdelwahab, O. Treatment of artificial textile dye

- effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination* **238**, 210–232 (2009).
27. Hu, X., Zhao, M., Song, G. & Huang, H. Modification of pineapple peel fibre with succinic anhydride for Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ removal from aqueous solutions. *Environ. Technol.* **32**, 739–746 (2011).
 28. Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y. & Luo, F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 69–75 (2007).
 29. Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F. & Qinghua, T. Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **73**, 10–14 (2009).
 30. Feng, N. C. & Guo, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **22**, 1224–1231 (2012).
 31. Rezzoug, S.-A., Maache-Rezzoug, Z., Sannier, F. & Allaf, K. A Thermomechanical Preprocessing for Pectin Isolation from Orange Peel with Optimisation by Response Surface Methodology. *Int. J. Food Eng.* **4**, (2008).
 32. Louka, N. & Allaf, K. Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized by a new process ‘Controlled Sudden Decompression to the vacuum’: Application to potatoes, carrots and onions. *J. Food Eng.* **65**, 233–243 (2004).
 33. Louka, N., Juhel, F. & Allaf, K. Quality studies on various types of partially dried vegetables texturized by Controlled Sudden Decompression general patterns for the variation of the expansion ratio. *J. Food Eng.* **65**, 245–253 (2004).
 34. Setyoprato, P., Fatmawati, A. & Allaf, K. Texturing by Instant Controlled Pressure Drop DIC in the Production of Cassava Flour : Impact on Dehydration Kinetics , Product Physical Properties and Microbial Decontamination. *Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci.* **1**, (2009).
 35. Casellas, M. Procesos tecnológicos de elaboración de nuevos alimentos : tecnología clásica de elaboración de alimentos.
 36. Rezzoug, S. ., Maache-Rezzoug, Z., Mazoyer, J., Jeannin, M. & Allaf, K. Effect of instantaneous controlled pressure drop process on the hydration capacity of scleroglucan:

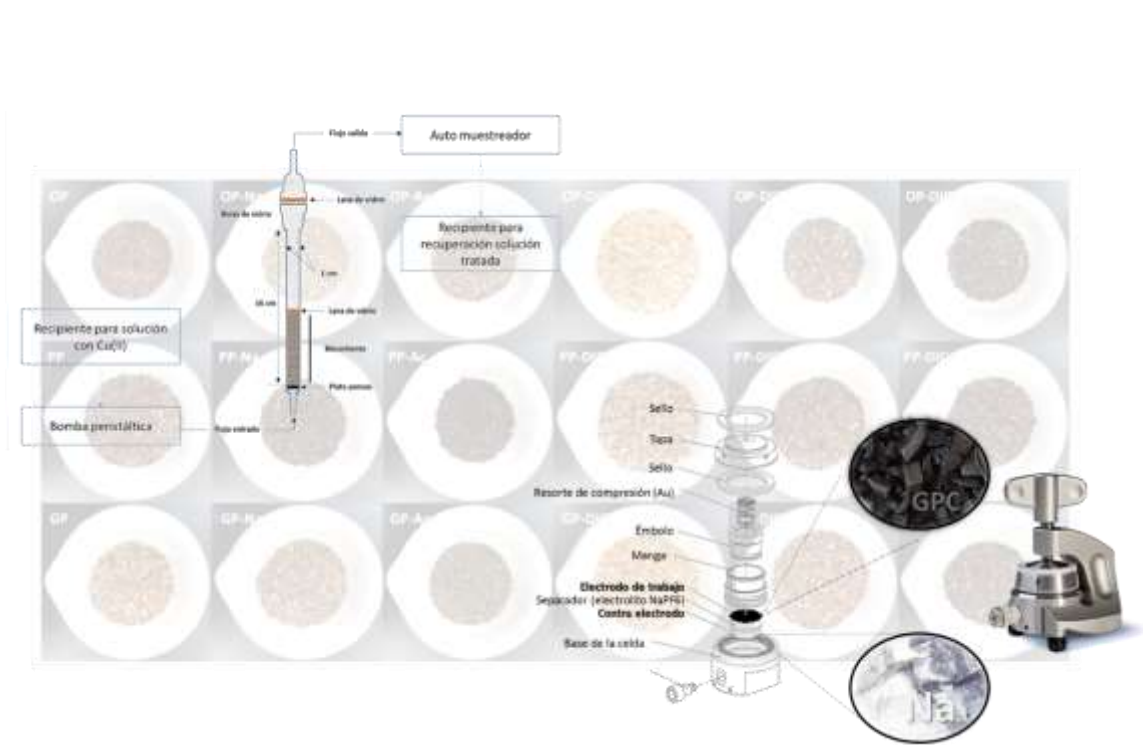
- optimisation of operating conditions by response surface methodology. *Carbohydr. Polym.* **42**, 73–84 (2000).
37. Besombes, C., Berka-Zougali, B. & Allaf, K. Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils: Fundamentals and experimental studies. *J. Chromatogr. A* **1217**, 6807–6815 (2010).
 38. Kamal, I., Gelicus, A. & Allaf, K. Impact of Instant Controlled Pressure Drop (DIC) Treatment on Drying Kinetics and Caffeine Extraction from Green Coffee Beans. *J. Food Res.* **1**, 24–47 (2012).
 39. Kamal, I. M., Sobolik, V., Kristiawan, M., Mounir, S. M. & Allaf, K. Structure expansion of green coffee beans using instantaneous controlled pressure drop process. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **9**, 534–541 (2008).
 40. Lee, S. U. *et al.* Selective silver ion adsorption onto mesoporous graphitic carbon nitride. *Carbon N. Y.* **95**, 58–64 (2015).
 41. Ma, W., Zong, P., Cheng, Z., Wang, B. & Sun, Q. Adsorption and bio-sorption of nickel ions and reuse for 2-chlorophenol catalytic ozonation oxidation degradation from water. *J. Hazard. Mater.* **266**, 19–25 (2014).
 42. Wu, Y. *et al.* Fast adsorption of nickel ions by porous graphene oxide/sawdust composite and reuse for phenol degradation from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **436**, 90–98 (2014).
 43. Ge, Y., Xiao, D., Li, Z. & Cui, X. Correction: Dithiocarbamate functionalized lignin for efficient removal of metallic ions and the usage of the metal-loaded bio-sorbents as potential free radical scavengers. *J. Mater. Chem. A* **3**, 7666–7666 (2015).
 44. Liu, W. J. *et al.* Selectively improving the bio-oil quality by catalytic fast pyrolysis of heavy-metal-polluted biomass: Take copper (Cu) as an example. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7849–7856 (2012).
 45. Park, S.-J. & Jang, Y.-S. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI). *J. Colloid Interface Sci.* **249**, 458–463 (2002).
 46. Arai, Y. & Sparks, D. L. ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **241**, 317–326

(2001).

47. Bekçi, Z., Seki, Y. & Kadir Yurdakoç, M. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10. *J. Mol. Struct.* **827**, 67–74 (2007).
48. Iqbal, M., Saeed, A. & Zafar, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *J. Hazard. Mater.* **164**, 161–171 (2009).
49. Wang, M., Hu, H. P., Chen, Q. Y. & Ji, G. F. FT-IR, XPS, and DFT study of adsorption mechanism of sodium acetohydroxamate onto goethite or hematite. *Chinese J. Chem. Phys.* **29**, 308–318 (2016).
50. Weisener, C. & Gerson, A. Investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS. *Miner. Eng.* **13**, 1329–1340 (2000).
51. Flores-Álvarez, J. M., González, I., García-de la Rosa, L. A., Mancilla-Peña, F. & Reyes-Gómez, J. Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. *J. Environ. Manage.* (2011).

Capítulo II

Materiales y métodos



Capítulo 2

Materiales y métodos

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales realizados para la preparación de los distintos materiales de carbón utilizados en el desarrollo de esta Tesis, así como las distintas técnicas utilizadas para caracterizar los materiales a nivel textural y químico. También se describen el diseño de los equipos utilizados para los estudios de adsorción. Finalmente, se detallan las ecuaciones y modelos matemáticos que permiten analizar los resultados obtenidos, incluyendo fundamentos teóricos en los que se basan cada una de las técnicas usadas.

2.1 Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de frutas.

Los materiales adsorbentes funcionalizados para su uso en procesos de adsorción de iones metálicos en solución acuosa se prepararon a partir de cáscaras de naranja (*Citrus x Sinensis*), piña (*Annas Comosus*) y toronja (*Citrus x Paradisi*), las cuales fueron recolectadas en la ciudad de Querétaro, México. A las cáscaras se les retiro la pulpa, se cortaron en pequeños trozos (2 – 5 mm) y se lavaron con abundante agua destilada. Una parte de las muestras se destinó para estudiar las modificaciones físicas y químicas de los materiales para incrementar su capacidad de adsorción, el resto se empleó para ser utilizada como control en los tratamientos, para lo cual las cáscaras se secaron en un horno convencional con regulación de temperatura a 110 °C durante 12 horas. Las muestras resultantes se les denominó **OP**, para las cáscaras de naranjas (*Orange Peels*); **PP**, para las cáscaras de piña (*Pineapple Peels*); y **GP**, para las cáscaras de toronja (*Grapefruit Peels*).

2.1.1 Modificación mediante Descompresión Instantánea Controlada (DIC).

El estudio de la modificación física de los adsorbentes empleando la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC), Fig. 1a, consistió en depositar la muestra en el Reactor DIC, el cual se encontraba a presión atmosférica. Posteriormente se realizó una abrupta caída de presión hasta una presión de 30 mbar, habiendo alcanzado esta condición, se inyectó vapor saturado para llegar a la presión de operación seleccionada. La presión del proceso permaneció durante el tiempo seleccionado y una vez concluida esta etapa se indujo el vacío en el reactor de manera casi instantánea. Este ciclo de Presión – Descompresión se repite el número de veces que se haya programado en el reactor. Finalmente el reactor alcanza la presión atmosférica durante su enfriamiento¹⁻⁴. Las etapas del perfil presión – tiempo que ocurren durante el proceso pueden apreciarse en la Figura 1b.

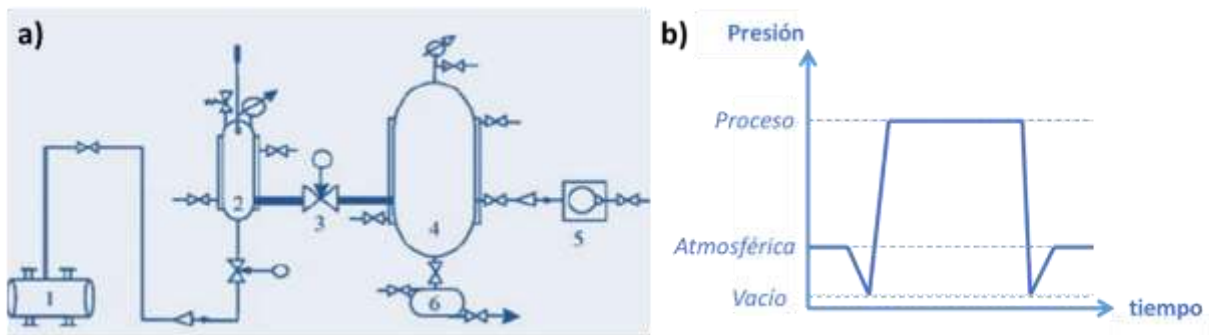


Fig. 2-1. Tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC). a) Diagrama esquemático del proceso: 1) Caldera, 2) Reactor DIC, 3) Válvula de apertura rápida, 4) Tanque de vacío, 5) Bomba de vacío, 6) Contenedor de extracción. B) Perfil presión – tiempo durante el proceso DIC.

Con la finalidad de evaluar los factores de operación de este proceso que influyen directamente en la modificación físico-química de las cáscaras se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de naranja empleando los siguientes parámetros de operación, Tabla 1:

Tabla 2-1. Nomenclatura de las muestras de acuerdo al tipo de parámetros de operación utilizados en la preparación de las cáscaras de naranja mediante la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC).

Muestra	Presión (bar)	Número de ciclos	Tiempo del ciclo (seg)
OP-DIC-1-30	3	1	30
OP-DIC-1-50	3	1	50
OP-DIC-1-90	3	1	90
OP-DIC-3-30	3	3	30
OP-DIC-3-50	3	3	50
OP-DIC-3-90	3	3	90

A partir de los resultados del estudio anterior ⁵, se optó por elegir como parámetros de operación de la tecnología DIC una presión de 3 bar, 3 ciclos de 90 segundos, para la preparación de los adsorbentes a partir de cáscaras de naranja (**OP-DIC**), piña (**PP-DIC**) y toronja (**GP-DIC**). En la Figura 2 se muestran fotografías de cada una de las etapas de la preparación de los adsorbentes empleando la tecnología DIC, se presentan las fotografías para el adsorbente preparado a partir de cáscaras de toronja, fotografías similares se obtuvieron para los preparados a partir de cáscaras de piña y naranja.

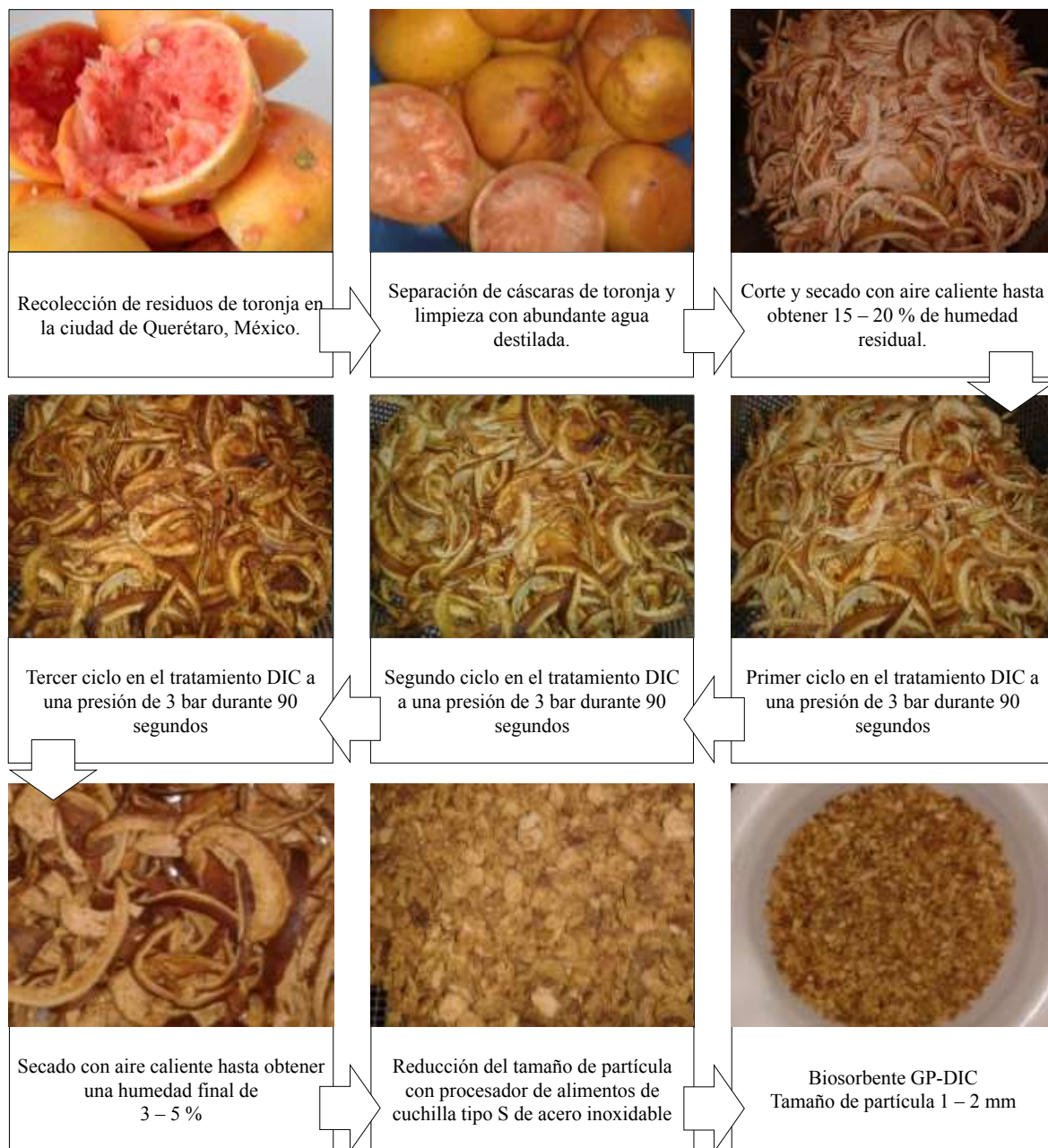


Fig. 2-2. Fotografías de cada una de las etapas de preparación de los adsorbentes a partir de cáscaras de toronja empleando la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC),

2.1.2 Funcionalización empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico.

Se prepararon materiales adsorbentes funcionalizados con grupos carboxilo siguiendo una metodología similar a la reportada por Lu y col.,⁶⁻⁸. Se partió de los adsorbentes *OP-DIC*, *PP-DIC* y *GP-DIC*. A estas muestras se les realizó un lavado con alcohol étílico

absoluto anhidro al 20 % v/v para lograr la decoloración de las cáscaras, así como la extracción de la mayor cantidad de compuestos volátiles y algunas otras moléculas orgánicas pequeñas. Para este lavado, se pesaron 20 g de cada una de las muestras, se depositaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se le adicionaron 75 mL de la solución de etanol. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 24 horas a temperatura ambiente. Terminado esto, se filtró y separó el material el cual se enjuagó con 60 mL de la solución de etanol. Dicho enjuague consistió en colocar el material filtrado en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se le adicionó la solución de etanol y la mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 30 min. Al finalizar el enjuague se filtró y separó el material. Se repitió la metodología durante tres veces más hasta que el filtrado se observó incoloro. A continuación, el material se secó en un horno convencional a 105 °C durante 24 horas.

La siguiente etapa de la preparación consistió en un tratamiento con NaOH 0.1 M, debido a que el tratamiento alcalino puede causar la remoción de pigmentos y la degradación de compuestos celulares, tales como la pared celular, proteínas y componentes orgánicos complejos de la biomasa, promoviendo la reacción de des-metilación del grupo $-\text{COOCH}_3$ presentes en la pectina y lignina de las cáscaras aumentando así la cantidad de grupos $-\text{COOH}$ que pueden ser utilizados como sitios de anclaje para los grupos carboxilos. Para realizar esta modificación química, 10 g del material seco se depositó en un matraz Erlenmeyer y se puso en contacto con 200 mL de la solución de NaOH. Esta mezcla se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente, se filtró y se separó el material para ser enjuagado con agua destilada hasta obtener un pH del agua de lavado constante. La preparación concluyó secando el producto a 105°C durante 12 horas.

Finalmente, durante la modificación con ácido cítrico se utilizó calor para formar como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo del material para formar un enlace éster y cubrir la superficie del material con grupos carboxilo. La metodología consistió en tomar 5 g de la muestra anterior y colocarla en contacto con 100 mL de una solución de ácido cítrico 0.6 M. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 2 horas a una temperatura de 80 °C. Posteriormente, la mezcla se filtró y se separó el material. Este se enjuagó con agua destilada hasta que el agua de lavado tuvo un pH constante. Los materiales se secaron a 105 °C durante 12 horas y se etiquetaron

como *OP-AC*, *OP-DIC-AC*, *PP-AC*, *PP-DIC-AC*, *GP-AC*, *GP-DIC-AC*, según fuera el caso.

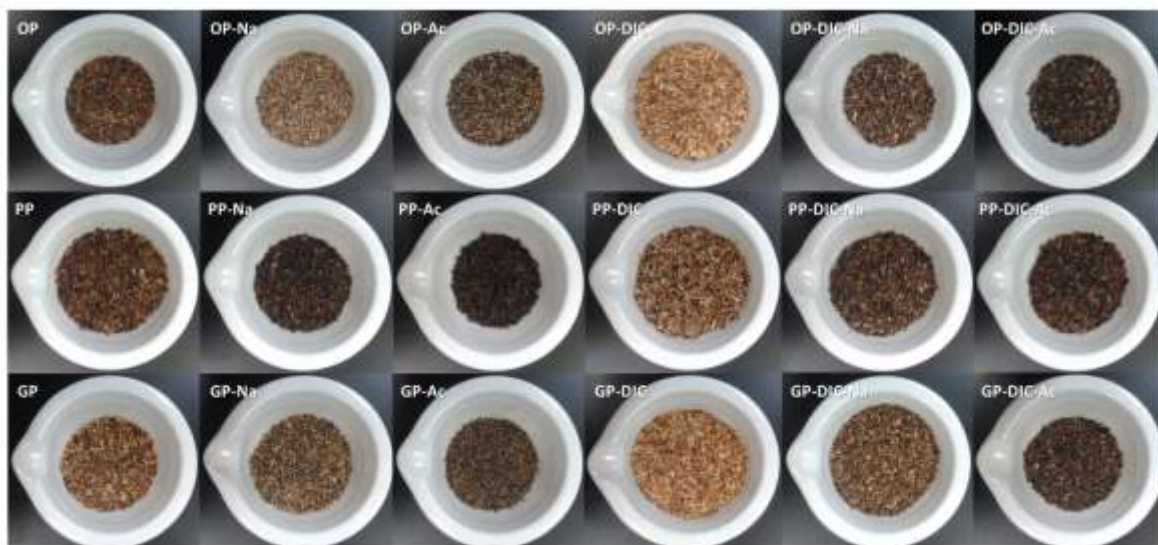


Fig. 2-3. Fotografías de los adsorbentes alternativos funcionalizados preparados a partir de distintos desechos agroindustriales: OP (cáscaras de naranja), PP (cáscaras de piña) y GP (cáscaras de toronja).

2.1.3 Funcionalización empleando urea y melamina.

Se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de toronja (*Citrus x paradisi*), las cuales se cortaron en pequeños trozos, se lavaron con abundante agua destilada y se secaron a 110 °C (Muestra *GP*). Posteriormente se realizó un tratamiento mediante *Descompresión Instantánea Controlada* para acondicionar la superficie del material (Muestra *GP-D*). Finalmente se realizó la funcionalización de los materiales empleando urea y melamina.

Para el caso de los adsorbentes preparados con urea, 5 g de cáscaras se modificaron empleando 5 y 10 g de urea, respectivamente (Muestras *GP-U1*, *GP-D-U1* y *GP-U2*, *GP-D-U2*, respectivamente). Para los adsorbentes modificados con melamina la relación utilizada fue 5 g de cáscara con 0.35 g de melamina (Muestras *GP-M* y *GP-D-M*). Las funcionalización de las cáscaras empleando estos reactivos se realizaron mediante un método

de impregnación incipiente, para lo cual se disolvió el reactivo necesario en la menor cantidad de solvente posible. Esta solución se añadió lentamente para humedecer homogéneamente a las cáscaras secas. Posteriormente se tomó el sólido húmedo y se dejó reposar a temperatura ambiente por 12 horas, al cabo de los cuales se eliminó el solvente por evaporación. Una vez secas, se realizó un tratamiento térmico a 200 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en una atmósfera de nitrógeno (flujo: 100 cm³ min⁻¹). Una vez concluido el tratamiento, las muestras fueron lavadas con abundante agua destilada hasta pH constante, se secaron a 110 °C y se tamizaron en un rango de partícula de 1 – 2 mm.

2.2 Preparación de electrodos de pasta de carbono.

Con la finalidad de obtener información sobre la funcionalización de superficie de las cáscaras de toronja, y su interacción con el metal, se prepararon electrodos de pastas de carbono para realizar estudios electroquímicos que permitan dilucidar estos mecanismos. La metodología para la preparación de los electrodos fue similar a la reportada por Flores-Álvarez y col.,⁹. Para la preparación de los electrodos las muestras GPM (*CP-GPM*) y GPU (*CP-GPU*) fueron finamente molidos y mezclados con polvo de grafito de alta pureza en una relación 80:20 en peso y empleando aceite de parafina como aglutinante. Los sólidos fueron mezclados primero, posteriormente el aceite fue añadido. Una vez concluida la homogenización de la mezcla muestra/grafito/aceite, el compuesto preparado fue empacado en tubos de polipropileno (diámetro interno de 3 mm, espesor de pared de 3 mm) y se hizo contacto con un alambre de cobre insertado en el tubo. La superficie expuesta se pulió sobre una hoja de papel hasta observar una superficie brillante. Se preparó un electrodo de pasta de carbono a manera de blanco en el experimento, el cual fue preparado de manera similar, pero sin añadir muestra a la mezcla (*CP*). Los electrodos fueron utilizados 1 día después de su preparación para completar la homogenización. Antes de cada medida, la superficie del electrodo fue renovada, empujando un exceso de pasta fuera del tubo, y la superficie fue alisada frotándola sobre una hoja de papel.

2.3 Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su uso como materiales de almacenamiento de energía.

Se prepararon carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja (*Citrus x paradisi*), para lo cual las cáscaras se lavaron con abundante agua destilada, se cortaron en pequeños trozos y se secaron a 110°C por 12 horas. Posteriormente se introdujeron en un horno tubular y se realizó el proceso de carbonización a 600 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ en una atmosfera de nitrógeno con un flujo de 100 cm³ min⁻¹. Una vez concluida la carbonización, la muestra se secó a 110 °C y se etiqueto como *GPC*. La funcionalización de los materiales se realizó empleando un tratamiento con ácido cítrico y posteriormente se realizó una modificación con urea, melamina y sulfuro de sodio. El tratamiento con ácido cítrico se realizó para introducir en el material grupos carboxilo que sirvieran de anclaje para los grupos amino, este consistió en colocar 15 g de la muestra *GPC* en 300 mL de una solución de ácido cítrico 0.6 M y se mantuvo en agitación durante 2 horas a 80 °C, finalmente se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH del agua de lavado fue constante, se secó y se etiqueto como *GPC-AC*. Los materiales funcionalizados con urea y melamina se sintetizaron a partir de la muestra *GPC-AC* siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.1.3. Posterior a la funcionalización, las muestras secas se llevaron al horno y se les realizó un tratamiento térmico a 400 °C de forma similar a la muestra *GPC*. Los materiales resultantes se les etiquetaron como *GPC-AC-U* y *GPC-AC-M*.

La introducción de azufre a los materiales carbonizados se realizó empleando sulfuro de sodio. Se probó la funcionalización directamente en el material carbonizado (*GPC-S*) y en el material con mayor cantidad de grupos nitrogenados para evaluar si estos pudieran servir como sitios de anclaje para el azufre (*GPC-AC-U-S*). La introducción del azufre en el material se realizó siguiendo la metodología propuesta por Goel y col., 2005.

2.4 Estudios electroquímicos para evaluar materiales de carbono como ánodos en baterías ion-Na.

Para la preparación de los electrodos, se siguió la metodología desarrollada por el grupo de investigación del laboratorio de electroquímica de la Universidad Autónoma

Metropolitana (UAM-I). Se realizaron suspensiones con cada uno de los materiales de carbono funcionalizados, para lo cual se empleó 80 % del material de carbón, 10% de negro de carbón Super P grado de batería con un tamaño de partícula promedio de 40 nm adquirido de *Denka Singapore Private Ltd (Súper – P)* y 10 % de PVDF *Aldrich Chemical Company* (aglutinante). La primera etapa de la preparación de la suspensión fue disolver el PVDF en N-metilpirrolidona, *Aldrich Chemical Company* (NMP) mediante agitación magnética en una relación de 0.2 mL de NMP por 6 mg de PVDF. A continuación, se añadió el peso equivalente de negro de carbón y se homogeneizó mediante agitación magnética durante 20 minutos. Finalmente, la pasta empleada como ánodo se preparó añadiendo cada uno de los carbones funcionalizados a la mezcla previa, y se homogeneizó por agitación magnética a 50 °C durante 20 horas en un vial cerrado, evitando así la posible evaporación de NMP y la sedimentación de fases de la mezcla. Las láminas empleadas como electrodos se prepararon vertiendo las suspensiones en papel de aluminio mediante el método *Doctor-Blade*, el espesor fue de 10 µm. Todas las láminas de electrodo se secaron a 50 °C durante 5 h en atmósfera de aire, y a 120 °C durante 10 h bajo vacío. Posterior a esto, los electrodos se calandrarón en rodillos giratorios a 90 °C con una separación de 3 µm de espesor. Por último se cortaron en forma de un círculo de 18 mm de diámetro, 2.54 cm² (Figura 1-4).

Las propiedades electroquímicas se midieron usando una celda ECC-Combi (*EL-CELL*) con una lámina sodio metálico como cátodo. El electrolito usado fue NaPF₆ 1 M en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y dimetil carbonato (EC/PC/DMC 1:1:1 V/V/V). Se utilizó un separador de fibra de vidrio (*Whatman*) para todos los experimentos (Fig. 1-5). Todas las mediciones electroquímicas se realizaron usando un Multi-potenciostato/Galvanostato *VMP3* de *Bio-Logic Science Instruments*.

El límite superior de la tensión de corte se ajustó a 3 V y el límite de la tensión de descarga se estableció en 0.003 V. Las pruebas de rendimiento de las baterías se realizaron mediante ciclos de carga/descarga a velocidades de carga establecidas: C/10, 1C, 5C, 10C y C/10. La caracterización electroquímica se realizó a las celdas recientemente ensambladas y sometidas a un período de estabilización de dos horas.

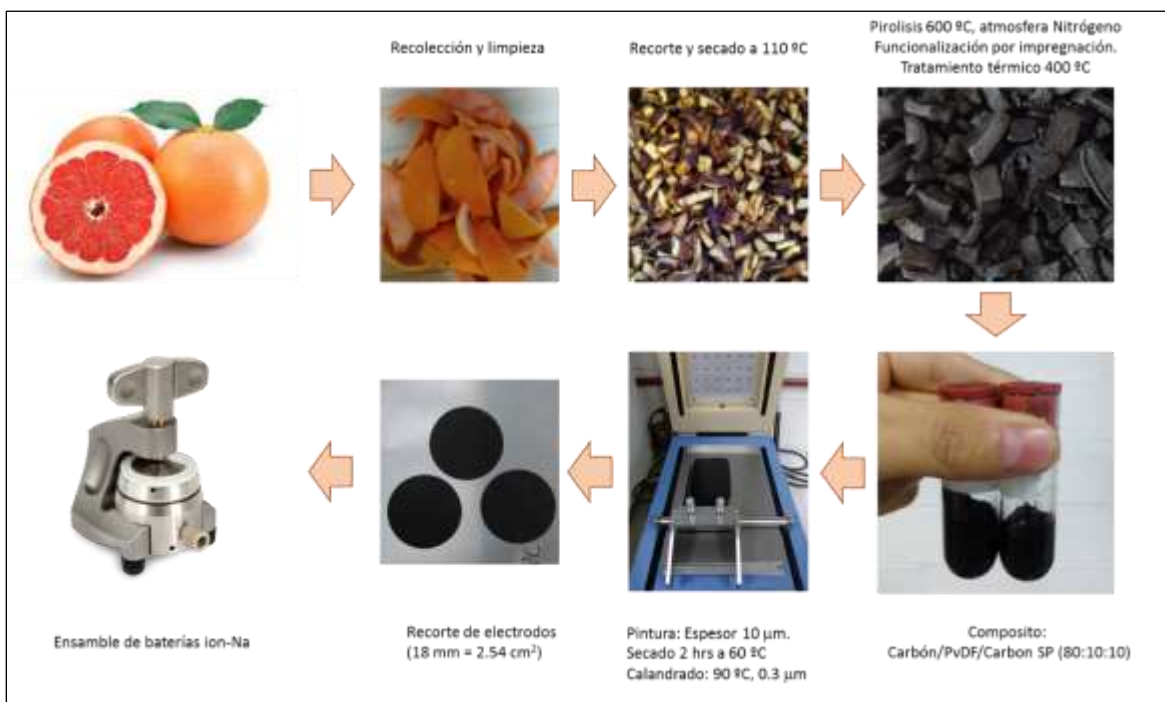


Fig. 2-4. Preparación de ánodos para baterías ion-Na empleando carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja.

Se recogieron espectros de impedancia electroquímica EIS después de este período para detectar irregularidades de ensamblaje y bajo condiciones de OCP estable previo y posterior a cada ciclo de carga/descarga. Se utilizó una amplitud de onda de 10 mV porque era lo suficientemente pequeña como para permitir la linealización de la respuesta a la señal de entrada, pero también lo suficientemente alta para producir una respuesta que era detectable a partir del ruido de medición. La frecuencia fue variada de 1 MHz a 5 mHz a 8 puntos por década. Estos estudios de EIS son primeras ideas para evaluar la conducción eléctrica y el transporte de Na^+ dentro de los diferentes materiales evaluados en este trabajo.

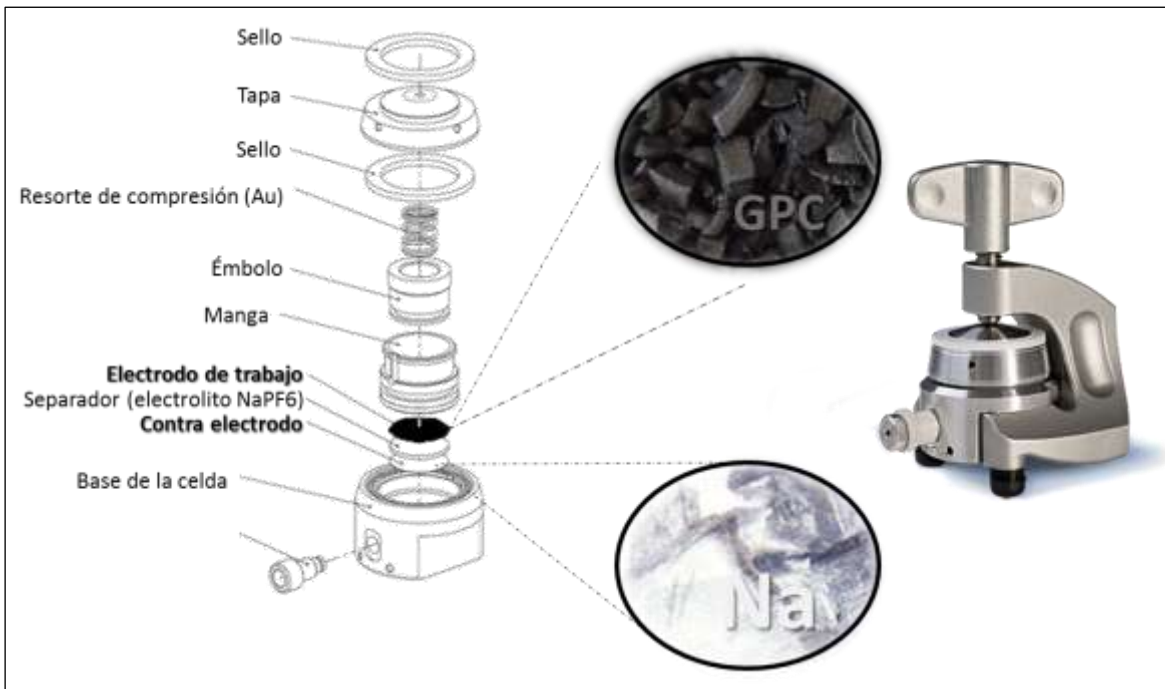


Fig. 2-5. Ensamble de baterías ion-Na empleando carbones no grafitizados como ánodo.

2.5 Caracterización textural.

2.5.1 Adsorción física de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utilizan para caracterizar materiales microporosos, sin embargo, considerando solo algunos puntos de la isoterma a presiones relativas bajas, es posible obtener el área superficial específica (S_{BET}) de materiales esencialmente macroporosos. El modelo de Brunauer-Emmett-Teller se basa en la formación de una monocapa a bajas presiones, de manera que sabiendo la cantidad de moléculas adsorbidas y la superficie que ocupa cada una de estas moléculas, se puede calcular la superficie total del adsorbente. El cálculo se lleva a cabo aplicando las ecuaciones:

Ecuación 2-1:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Ecuación 2-2:

En condiciones estándar,

$$S_{BET}(m^2 g^{-1}) = V_m(cm^3 g^{-1}) \times \frac{1(mol)}{22400(cm^3)} \times N_A \left(\frac{moléculas}{mol} \right) \times 0.162 \left(\frac{nm^2}{moléculas} \right) \times 10^{-18} \left(\frac{m^2}{nm^2} \right)$$

Las isothermas de adsorción de Nitrógeno fueron obtenidas en el laboratorio de Adsorción y Catálisis de la Universidad de Granada, en un equipo *QUADRASORB-SI* de la casa comercial *Quantachrome Ins.* Para ello aproximadamente 0.1 g de muestra se introducen en un bulbo de 9 mm y se desgasifican a alto vacío (10⁻⁶ bar) a 110 °C durante 12 h. El adsorbato fue nitrógeno (99.999 %) suministrado por *Air Liquide*.

2.5.2 Porosimetría de intrusión de mercurio.

La porosimetría de intrusión de mercurio permite obtener la curva de distribución de tamaño de poros para los macroporos y mesoporos más anchos, complementando así los resultados obtenidos por adsorción de gases. Esta técnica permite también calcular la densidad aparente del sólido. Puesto que el mercurio tiene una tensión superficial muy alta, no moja la superficie del sólido y debe ser introducido en los poros a presión. De esta forma, a presiones más bajas se llenarán los poros más anchos y a presiones más altas los más estrechos. La relación entre el radio de un poro y la presión a la que hay que introducir el mercurio para que penetre en el mismo viene dada por la Ecuación de Washburn ¹⁰

Ecuación 2-3:

$$r = \frac{-2\sigma\cos\theta}{P}$$

De esta forma se sabe qué presión dada los poros se están llenando y midiendo la cantidad de mercurio que penetra en el sólido a cada presión se puede construir la curva de distribución de tamaño de poros. Las porosimetrías se llevaron a cabo en el laboratorio de Adsorción y Catálisis de la Universidad de Granada con un equipo *Poremaster* de *Quantachrome*.

2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDX).

Mediante esta técnica es posible la observación y caracterización de la superficie de los adsorbentes. Con una alta resolución y una gran profundidad de campo, las señales generadas permiten obtener imágenes de la rugosidad de la superficie y de la distribución de las especies presentes en la muestra. Mediante un detector de energía dispersiva (EDX), es posible coleccionar rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en la muestra. Es decir, para nuestro caso de estudio es posible obtener imágenes de la morfología de la superficie y obtener información sobre los sitios específicos donde se está llevando a cabo la adsorción. Se tomaron microfotografías de la superficie de todos los adsorbentes previo y posterior a los estudios de adsorción. Estas fueron realizadas en el CIDETEQ y CIDESI, con un microscopio electrónico de barrido *JSM-6510LVEDS* y *JSM-6610LVEDS*.

2.6 Caracterización química.

2.6.1 Determinación de sitios activos y punto de carga cero.

Los sitios ácidos y básicos de los adsorbentes fueron determinados por el método Boehm^{6,11}. Este método consiste en la retro-valoración de los adsorbentes mediante cuatro bases de diferente fuerza que permiten evaluar el tipo de grupos oxigenados superficiales

existentes. Las bases empleadas fueron hidróxido de sodio (NaOH), bicarbonato de sodio (NaHCO₃), carbonato de sodio (NaCO₃) y etóxido de sodio (NaOC₂H₅). Para las valoraciones se tomaron 0.2 g del adsorbente y se mezclaron con 50 mL de cada base 0.1 M. La mezcla se mantiene tapada durante 5 días a temperatura ambiente (27°C) con agitación ocasional, para promover la reacción entre la base y los grupos oxigenados del adsorbente. Tras la agitación la mezcla se filtró y se valoró el líquido filtrado. La valoración se realizó por triplicado tomando una alícuota de 10 mL de cada mezcla y se valoraron con HCl 0.1 M empleando un potenciómetro. Los grupos funcionales neutralizados por el NaOH se identifican como fenólicos. El NaHCO₃ neutraliza conjuntamente a los grupos carboxílicos y anhídricos. Los grupos neutralizados por el Na₂CO₃ pero no por el NaHCO₃ se identifican como lactónicos. Y los grupos neutralizados por el NaOC₂H₅ pero no por el NaOH se identifican como carbonilos.

El cálculo de número de sitios activos se realizó utilizando la fórmula:

Ecuación 2-4:

$$C_s = \frac{(C_o - C_f) * V}{m}$$

Donde C_s , es la concentración de sitios (número de moles g⁻¹); C_o , es la concentración inicial de la solución; C_f , es la concentración final después del contacto con el adsorbente; V , es el volumen de la solución que estuvo en contacto con el adsorbente y m , es la masa del adsorbente.

La carga superficial de los adsorbentes se encuentra en función del tipo de iones presentes, las características de su superficie, la naturaleza del sólido y el pH en solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la adsorción de iones y a elucidar los mecanismos de adsorción. Para esto es necesario conocer el punto de carga cero (pH_{pzc}) de los materiales, el cual corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. La determinación del

pH_{pzc} se realizó siguiendo la metodología descrita por Faria y col.,¹². La cual consistió en preparar una solución de NaCl a una concentración de 0.01 M. Se colocaron 50 mL de la solución preparada en un matraz y se ajustó el pH utilizando HCl (0.1 M) o NaOH (0.1 M). A esta solución se le añadieron 0.15 g del adsorbente y se dejaron en agitación 48 horas a temperatura ambiente. La metodología anterior se repitió para tener soluciones ajustadas a pH 2, 4, 6, 8, 10 y 12. El pH_{pzc} se determinó en el punto donde la curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza con la línea $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$.

2.6.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

El estudio Termogravimétrico de los materiales permite medir la estabilidad térmica de los mismos en diversas atmósferas. En el caso de adsorbentes cargados con iones metálicos permite cuantificar el metal adsorbido y el efecto de su contenido en la degradación térmica del material. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en el Centro de Instrumentación de la Universidad de Granada con un instrumento de la casa *Shimadzu* mod. *TGA-50H*. Los experimentos se realizaron en una atmósfera de aire con un flujo de 100 mL min^{-1} . La masa inicial del adsorbente fue de aproximadamente 40 mg para todos los experimentos. El rango de temperatura fue de 28 a 900 °C y la velocidad de calentamiento fue de 0.2 °C min^{-1} . A partir de estas condiciones se registró la pérdida de peso de los adsorbentes en función de la temperatura.

2.6.3 Estudios de micro calorimetría de inmersión.

La calorimetría de inmersión permite medir el cambio de energía producido cuando un sólido es sumergido en un líquido. Esta variación energética se denomina entalpia de inmersión y está relacionada con las interacciones que se producen entre la superficie del sólido y las moléculas del líquido, y se manifiesta en un aumento de la temperatura del sistema. El procedimiento experimental consiste en romper una ampolla de vidrio donde se aloja la muestra que ha sido sellada al vacío, en el seno de un disolvente líquido. El disolvente entra en la ampolla debido al vacío, de tal modo que la muestra queda inmersa en el disolvente y la ampolla se llena. Este proceso tiene lugar en el interior de una celda metálica provista de

un pistón, que al bajar presiona la ampolla de vidrio y ocasiona su rotura. La celda calorimétrica tiene acoplado un termopar, y en el interior del equipo calorimétrico la variación de la temperatura se mide con gran precisión por comparación con una celda de referencia. Se puede obtener así un valor fiable de la entalpía de inmersión, el cual, para el caso de los estudios de adsorción, puede asociarse a la energía necesaria para que el adsorbato interactúe con el adsorbente.

La experimentación se realizó en el Laboratorio de Adsorción y Catálisis de la Universidad de Granada en un calorímetro marca *SETARAM C80* modelo *Tian-Calvet*, para lo cual 50 mg de cada uno de los adsorbentes estudiados fueron depositados en una ampolla de vidrio, la cual se colocó en una de las celdas del calorímetro con 2 mL de una solución de 1000 ppm del adsorbato a estudiar. Se programaron experimentos de 3 horas de duración a una temperatura de 28 °C, se registró el cambio del flujo de calor en el sistema y se integró el área bajo la curva de cada uno de los experimentos para de obtener la entalpía de inmersión. El calor de adsorción para cada adsorbente se calculó a partir de la ecuación:

Ecuación 2-5:

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_{inmersión\ en\ el\ adsorbato} - \Delta H_{inmersión\ en\ agua}$$

Donde ΔH_{ads} es la energía o calor de adsorción del adsorbato sobre cada uno de los adsorbentes preparados, $\Delta H_{inmersión\ en\ el\ adsorbato}$ es la energía desprendida por el sistema durante la inmersión del adsorbente en una solución que contiene al adsorbato y $\Delta H_{inmersión\ en\ agua}$ es la energía asociada al mojado de la superficie debida al agua de la solución.

2.6.4 Espectroscopia infrarroja (FTIR).

La técnica de FTIR aporta información sobre los distintos tipos de enlaces que presentan los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes, de este modo es posible observar la aparición, desaparición o variación en las intensidades de las bandas

características, obteniendo detalles sobre cómo fue posible la funcionalización de los adsorbentes y de cómo interaccionan estos con el adsorbato. Los estudios se realizaron para todos los adsorbentes previo y posterior a los estudios de adsorción, realizando barridos en la región de 400 a 4000 cm^{-1} . Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro *Bruker Tensor 27* equipado con módulo de ATR.

2.6.5 Espectroscopia RAMAN.

La espectroscopia RAMAN permite visualizar las bandas espectrales centradas a las frecuencias RAMAN características de cada material. En un espectro RAMAN la información se encuentra principalmente en la posición de cada una de las bandas que permiten identificar de manera inequívoca el material analizado. Para la caracterización de los carbones funcionalizados se empleó un micro espectrofotómetro *Thermo Scientific DXR RAMAN* (microscopio $\frac{3}{4}$ óptico acoplado a un espectrofotómetro RAMAN disperso DXR), a una longitud de onda del láser de 780 nm, y una potencia de 4 mW en un intervalo de 200 a 2400 cm^{-1} .

2.6.6 Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS).

La espectroscopia de fotoemisión de Rayos-X (XPS) se utiliza para caracterizar la química superficial de la muestra en su superficie más externa. La conjunción con las técnicas de FTIR, EDX, RAMAN, así como la cuantificación de sitios activos, permite tener un panorama bastante completo de la química superficial y de la composición química de los adsorbentes, así como de la distribución de los distintos grupos superficiales.

Con la finalidad de obtener información para dilucidar los mecanismos de adsorción de los adsorbentes, se realizaron estudios en los materiales previo y posterior a los estudios de adsorción. El análisis químico de los adsorbentes saturados y no saturados se realizó en la unidad de Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga empleando un equipo *ESCA 5701* de *Physical Electronics*. Los espectros XP se obtuvieron con una fuente monocrónica de rayos X Al Ka (1486,71 eV) que trabajaba a 150 W, 15 kV y 10 mA y una presión base de 3×10^{-8} Torr en la cámara analítica. Para los

espectros de barrido ancho, se utilizó un intervalo de energía de 0 - 1100 eV con una energía de paso de 80 eV y un tamaño de paso de 1 eV. Una vez que se examinaron los picos, se realizaron exploraciones de alta resolución con una energía de paso de 40 eV y un tamaño de paso de 0,05 eV. Cada región espectral de interés se escaneó varias veces con el objetivo de obtener buenas relaciones señal / ruido. Con el fin de obtener el número de componentes, la posición de cada pico y las áreas de los picos, los espectros resultantes después de la corrección de la señal de fondo se ajustaron a las curvas de Lorentz y Gauss (perfil de Voigt). Las asignaciones de picos se realizaron según la literatura.

2.7 Estudios de adsorción de iones metálicos en modo estático.

Una vez preparados los materiales adsorbentes, se estudió la adsorción de iones metálicos en solución acuosa. Para estos estudios se eligieron como adsorbatos modelo: Cu(II) y Ag(I). Para los estudios de adsorción de Cu(II) se prepararon soluciones a diferentes concentraciones empleando $\text{CuSO}_4 - 5 \text{H}_2\text{O}$, mientras que para los estudios de adsorción de Ag(I) se empleó AgNO_3 . Los experimentos se realizaron en matraces de 250 mL los cuales se colocaron en una incubadora *Incu-Shaker Mini* de *Benchmark Scientific* con control de agitación y temperatura. Las condiciones experimentales ensayadas fueron: 0.4 g de adsorbente, 100 mL de adsorbato y 180 rpm. Los estudios de se realizaron a pH 5, para lo cual se monitoreo el proceso y se ajustó el pH de la solución agregando NaOH 0.1 M o HCl 0.1 M según se requiriera. Las isotermas de adsorción se obtuvieron a 25, 35 y 45 °C.

2.7.1 Estudios de cinética de adsorción.

Con la finalidad de estudiar la velocidad a la cual los iones metálicos son removidos de la solución se realizaron estudios para evaluar la cinética de adsorción. Los experimentos se realizaron tal como se describen en el párrafo anterior. Una vez que el adsorbente estuvo en contacto con el adsorbato, se estuvo monitoreando el proceso de adsorción cada 10 min tomando una alícuota de la solución y calculando la concentración del metal en solución mediante espectroscopia UV-VIS. La capacidad de adsorción de los adsorbentes a distintos intervalos de tiempo mediante un balance de masa:

Ecuación 2-6:

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m}$$

Donde C_o y C_t son la concentración inicial y la concentración al tiempo t , respectivamente (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente utilizada (g). La concentración de Cu(II) en solución se determinó por espectroscopia UV-Vis mediante la formación de un complejo amoniacal de cobre de color azul intenso a una longitud de onda de 611 nm. La concentración de Ag(I) en solución se determinó por espectroscopia de absorción atómica a 328.1 nm empleando una flama de aire-acetileno y una ranura espectral de 0.2 nm.

Los datos recabados se ajustaron a modelos matemáticos para obtener información para dilucidar el mecanismo de adsorción. Se tiene conocimiento de que estos mecanismos son complejos y pueden involucrar reacciones químicas entre los grupos funcionales del adsorbente y el metal en solución, reacciones de intercambio iónico y/o formación de complejos. Así también hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de masa, tales como el transporte de especies en el seno de la fase líquida, difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido y difusión en el interior de los poros del material. Por tal razón se seleccionaron los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula^{13, 14, 15}, para obtener los parámetros cinéticos que describen el proceso de adsorción.

2.7.1.1 Modelo cinético de pseudo-primer orden.

Este modelo también es conocido como modelo de Lagergren¹³ y es representado por la ecuación:

Ecuación 2-7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Donde q_e (mg g⁻¹) y q_t (mg g⁻¹) son las cantidades de adsorbato adsorbido en el equilibrio y al tiempo t , respectivamente, y k_1 (min⁻¹) es la constante de velocidad de adsorción del modelo de pseudo primer orden.

Integrando esta expresión con las condiciones límite $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$, se obtiene:

Ecuación 2-8:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

2.7.1.2 Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Si la velocidad de adsorción fuera descrita por una cinética de pseudo segundo orden, se puede considerar que la velocidad de adsorción se rige por fenómenos de quimisorción ¹⁴. La ecuación que representa al modelo es:

Ecuación 2-9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Donde k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) es la constante de velocidad en el equilibrio.

Integrando esta ecuación con las condiciones límite $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$, se obtiene:

Ecuación 2-10:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

2.7.1.3 Modelo cinético de Elovich.

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un adsorbato en fase líquida a partir de un sólido adsorbente ¹⁵. La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

Ecuación 2-11:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha * e^{-\beta * q_t}$$

Donde α (mmol g⁻¹ min⁻¹) es la velocidad inicial de adsorción y β está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción (mmol g⁻¹). Integrando

la ecuación y manteniendo constantes las condiciones de frontera descritas en los modelos anteriores se tiene:

Ecuación 2-12:

$$q_t = \frac{2.3}{\alpha} x \log(1 + \alpha \beta t)$$

2.7.1.4 Modelo cinético de difusión intraparticula.

La hipótesis sobre el mecanismos de difusión intraparticula en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea.

Weber y Morris (1939) concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del adsorbato. La difusión intraparticula se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión.

Con base en lo anterior, la ecuación que define la difusión intraparticula viene dada por:

Ecuación 2-13:

$$q_t = k_i t^{1/2}$$

Donde k_i ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intraparticular. Esta ecuación ha sido utilizada por diferentes investigadores para determinar si la difusión intraparticular es la etapa controlante de la dinámica de adsorción de iones metálicos.

2.7.2 Estudios de equilibrio de adsorción.

Con la finalidad de estudiar las máximas capacidades de adsorción de los adsorbentes preparados se hicieron estudios de equilibrio de adsorción. A partir de los estudios de cinética de adsorción se estableció el tiempo al cual se alcanza el equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato en solución. Esta condición se consideró fue al tiempo en el cual la concentración de adsorbato en solución permaneció constante. Se realizaron estudios de adsorción a distintas concentraciones iniciales de adsorbato y una vez obtenidos los datos experimentales se ajustaron a modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que pudieran describir el proceso. Los modelos elegidos para realizar el ajuste de los datos experimentales fueron la isoterma de Langmuir ¹⁶ y Freundlich ¹⁷, aunque ambos modelos son empíricos, sus constantes son fácilmente interpretables.

2.7.2.1 Isotherma de Langmuir.

El modelo de Langmuir ¹⁶ fue originalmente desarrollado para representar la adsorción gas – sólido empleando carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde la fase líquida. En este modelo, la atracción entre los iones del metal y la superficie del adsorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y en su aplicación se asume que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del adsorbente y que una vez que el ion ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra adsorción en este mismo sitio, de tal forma que existe la formación de una monocapa del adsorbato sobre el adsorbente. La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente ecuación:

Ecuación 2-14:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K C_e}{1 + K C_e}$$

Donde $q_{m\acute{a}x}$ es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente y K es la constante de Langmuir que indica la afinidad de los sitios activos por el adsorbato y se relaciona con el calor de adsorción.

Este modelo considera que para la adsorción de iones metálicos, la retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos disponibles y, por tanto, llega a alcanzarse un máximo de adsorción que se aprecia en el modelo matemático como la formación de una meseta, relacionado con la formación de la monocapa del adsorbato en la superficie del adsorbente.

2.7.2.2 Modelo de Freundlich.

El modelo de Freundlich ¹⁷ supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la adsorción es por fenómenos de fisisorción y que se encuentra una relación de tipo exponencial entre el adsorbato adsorbido y la concentración en el equilibrio, pudiendo ser expresada mediante la ecuación:

Ecuación 2-15:

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Donde k_f es la constante de Freundlich y $1/n$ es el factor de heterogeneidad del adsorbente.

En general, el modelo considera que la adsorción ocurre con la formación de multicapas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

2.7.3 Estudios de termodinámica de adsorción.

Los estudios de termodinámica del proceso de adsorción se realizaron en modo estático empleando dos metodologías distintas. La primera de ellas fue obteniendo las isotermas de adsorción a tres temperaturas distintas (25, 35 y 45 °C), manteniendo constantes el resto de los parámetros operacionales. A partir de estos resultados se calcularon los parámetros termodinámicos fundamentales del proceso de adsorción. Para lo cual, cada una de las isotermas experimentales obtenidas se ajustaron al modelo de Langmuir. Considerando que para una solución diluida de adsorbato la constante de equilibrio termodinámico puede aproximarse razonablemente por la constante de equilibrio de Langmuir, se calculó el calor de adsorción (ΔH_{ads}) por medio de la ecuación ^{18,19}:

Ecuación 2-16:

$$K = k_o e^{-\Delta H_{ads}/RT}$$

Donde K es la constante de Langmuir, ΔH_{ads} , el calor de adsorción, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

La segunda metodología utilizada fue mediante estudios de micro calorimetría de inmersión, descrita en el apartado 2.5.3.

2.8 Estudios de adsorción de iones metálicos en flujo continuo.

Los estudios de adsorción en flujo continuo se realizaron con los adsorbentes que presentaron la mayor capacidad de adsorción en modo estático. Para estos estudios se diseñó un sistema experimental que consiste en un recipiente de 2 L de capacidad, una bomba peristáltica, una columna de columna de vidrio de 16 cm de altura, 1 cm de diámetro interno (Fig. 1-6 y 1-7) y un auto-muestreador instalado a la salida de la columna. La columna se rellenó con una cantidad de adsorbente determinada y por medio de la bomba peristáltica se fijó el caudal de alimentación (1.3 ml min^{-1}) y se introdujo a la columna una solución que contenía una solución de Cu(II) o Ag(I), con una concentración conocida en sentido ascendente, según fuera el caso. Por la parte superior de la columna se recogieron de forma automática muestras del efluente y finalmente se determinó la concentración del metal y se calculó el porcentaje que ha sido retenido por el adsorbente.

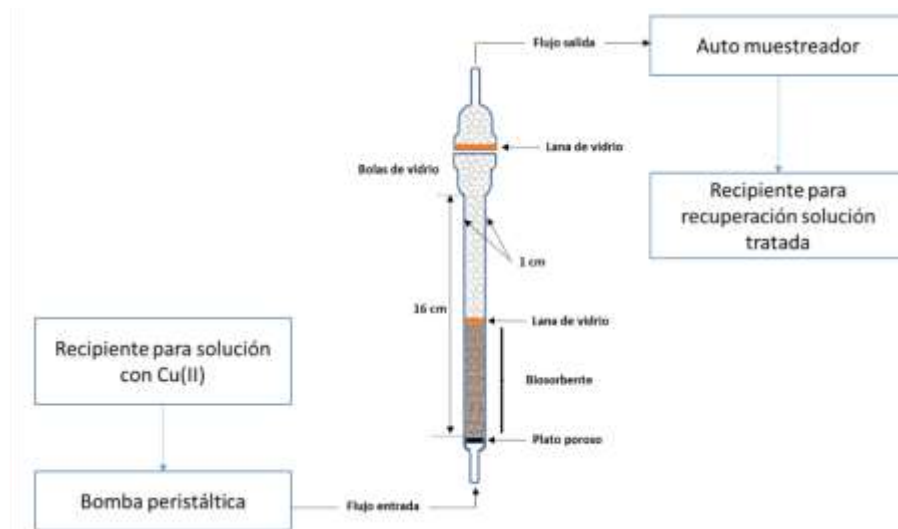


Fig. 2-6. Diagrama del diseño experimental utilizado para el estudio de la adsorción de iones metálicos en columna de lecho fijo empleando adsorbentes preparados a partir de cáscaras de fruta modificadas.



Fig. 2-7. Fotografía del diseño experimental utilizado para los estudios de adsorción de iones metálicos en flujo continuo empleando una columna de lecho fijo.

A partir de los datos experimentales se construyeron las curvas de ruptura y se determinaron los parámetros que describen el comportamiento de la columna²⁰. La cantidad total de metal retenido o capacidad máxima de la columna q_{total} (mg) se determinó por la integración del área bajo la curva de ruptura:

Ecuación 2-17:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=t}^{t=t_{total}} C_R dt$$

Donde C_R es la concentración de metal removido (mg L^{-1}) y Q es el caudal de alimentación (mL min^{-1}).

La cantidad total de metal que pasa por la columna, m_{total} (mg) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

Ecuación 2-18:

$$m_{total} = \frac{C_o Q t_{total}}{1000}$$

Donde C_o representa la concentración inicial del efluente (mg L^{-1}), y por tanto, el porcentaje total de metal retenido durante la operación de la columna se obtuvo mediante la ecuación:

Ecuación 2-19:

$$\%Retenido = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100$$

Finalmente, la capacidad de adsorción, q_e (mg g^{-1}) y la concentración de metal que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio, C_e (mg L^{-1}) se determinaron mediante las ecuaciones:

Ecuación 2-20:

$$q_e = \frac{q_{total}}{m}$$

Ecuación 2-21:

$$C_e = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} * 100$$

Donde m representa la masa de adsorbente en la columna (g).

2.8.1 Aproximación de curvas de ruptura a modelo *BDST* y *EBCT*.

La retención de iones metálicos en una columna de lecho fijo depende, entre otros factores, de la cantidad de adsorbente utilizado, o lo que es lo mismo, de la altura de relleno con la que trabaja la columna. A partir de las curvas de ruptura obtenidas a distintas alturas de lecho es posible obtener parámetros de diseño para poder escalar el proceso de adsorción. Habiendo obtenido las curvas de ruptura estas se ajustaron a los modelos *BDST* (*Bed Depth Service Time*) y *EBCT* (*Empty bed contact time*) y se estudió la factibilidad de uso de la tecnología de adsorción como alternativa de uso en procesos de tratamiento de aguas residuales.

Modelo *BDST* (*Bed Depth Service Time*).

El modelo *BDST* ha sido ampliamente utilizado para describir el tiempo de servicio de las columnas de adsorción. Mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo *BDST* es posible predecir la relación entre la altura de relleno (Z) y el tiempo de servicio o ruptura (t_r) para una columna de lecho fijo, de tal forma que mediante el modelo matemático obtenido es posible proyectar el uso de la tecnología de adsorción para su uso a gran escala. El modelo *BDST* supone que la difusión intraparticular y la transferencia de materia externa son despreciables, y que la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre el soluto y el adsorbente²¹. El modelo *BDST* es descrito por la ecuación:

Ecuación 2-22:

$$t_r = \frac{N_o}{C_o v} Z - \frac{1}{K_a C_o} \ln \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right)$$

Donde N_o es la capacidad de adsorción máxima del lecho en mg L^{-1} , v es la velocidad lineal en cm min^{-1} y K_a es la constante de velocidad en $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Modelo *EBCT* (*Empty bed contact time*).

Una vez que se obtuvieron los resultados del modelo BDST, las variables del sistema pueden ser optimizadas basándose en la Tasa de agotamiento del adsorbente o tasa de uso, y el tiempo de contacto de lecho vacío o EBCT ²¹, dado por:

Ecuación 2-23:

$$\text{Tasa de uso de adsorbente} = \frac{\text{masa adsorbente}}{\text{volumen de líquido tratado en el punto de ruptura}}$$

Ecuación 2-24:

$$EBCT = \frac{\text{volumen de lecho}}{\text{flujo efluente}}$$

2.8.2 Aproximación de curvas de ruptura a modelos de cinética de adsorción en flujo continuo.

El diseño de una columna de adsorción requiere desarrollar un modelo que describa el perfil concentración – tiempo, para lo cual es necesario considerar que la concentración del metal en el líquido que se desplaza a través del lecho va cambiando y, por tanto, el proceso no opera en estado estacionario. Las ecuaciones fundamentales para una columna de lecho fijo dependen del mecanismo responsable del proceso (transferencia de masa desde el líquido a la superficie del sólido, difusión y/o reacción en la superficie del sólido) e incluyen, balances de materia entre el sólido y el fluido y para el soluto retenido, velocidad del proceso, etc. Todas estas ecuaciones suelen ser complejas y requieren un método numérico riguroso para su resolución, por lo que han sido desarrollados varios modelos más simples que pueden predecir el comportamiento del proceso de adsorción en la columna.

A continuación se describen los modelos que se han seleccionado para el desarrollo de esta Tesis, atendiendo a las condiciones de aplicación de cada uno de ellos y a su utilización para el estudio de adsorción en columna

2.8.2.1 Modelo de Adams-Bohart.

La ecuación fundamental que describe la relación entre C/C_0 vs t en un sistema continuo fue establecida por Adams-Bohart en 1920, y aunque originalmente fue aplicada a un sistema gas-sólido, ha sido ampliamente utilizada para describir y cuantificar otro tipo de sistemas. Este modelo supone que la velocidad de sorción es proporcional a la capacidad residual del sólido y a la concentración de la especie retenida y es usado para describir la parte inicial de la curva de ruptura ²². Es representado por la ecuación:

Ecuación 2-25:

$$\frac{C}{C_0} = e^{K_{AB}C_0t - \frac{K_{AB}N_0Z}{v}}$$

Donde K_{AB} es la constante cinética de Adams-Bohart ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$), N_0 es la capacidad de sorción volumétrica ($mg\ L^{-1}$), Z es la altura de relleno de la columna (cm) y v es la velocidad de flujo lineal ($cm\ min^{-1}$).

2.8.2.2 Modelo de Thomas.

El modelo de Thomas es uno de los más generales y utilizados para describir el comportamiento del proceso de adsorción en columnas de lecho fijo. Su principal limitación es que su derivación está basada en una cinética de segundo orden y considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de masa en la interfase. Esta discrepancia puede conducir a errores cuando este método es utilizado para modelar procesos de adsorción en determinadas condiciones ²². El modelo puede representarse por la ecuación:

Ecuación 2-26:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 m - C_0 V_{ef})\right)}$$

Donde K_{Th} es la constante de velocidad de Thomas ($ml\ min^{-1}\ mg^{-1}$), q_0 es la máxima concentración de soluto en la fase sólida ($mg\ g^{-1}$).

2.8.2.3 Modelo de Yoon y Nelson.

Yoon y Nelson desarrollaron un modelo relativamente simple dirigido a la adsorción de vapores o gases en carbón activo. Este modelo asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de adsorción para cada molécula de adsorbato es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato y a la probabilidad de que no se adsorba sobre el adsorbente. El modelo de Yoon y Nelson, además de ser menos complejo que otros, no requiere datos relativos a las características del adsorbato, el tipo de adsorbente o las propiedades físicas del lecho.

Cuando una corriente con un adsorbato fluye a través de un lecho fijo de adsorbente, algunas de las moléculas de aquel se unen en los puntos activos y otras pasan a través del lecho. Si la corriente pasa continuamente, llegará un momento en el que todos los puntos activos del adsorbente se saturen con las moléculas del adsorbato ²². Este modelo puede ser expresado como:

Ecuación 2-27:

$$\frac{C}{C_o - C} = \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})$$

Donde K_{YN} es la constante de proporcionalidad del modelo (min^{-1}) y t es el tiempo requerido para alcanzar el 50% de la concentración inicial de adsorbato (min).

2.8.2.4 Modelo Dosis – Respuesta.

Este modelo, que ha sido comúnmente utilizado en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, está siendo empleado en la actualidad para describir los procesos de adsorción en columna ²². La ecuación que representa el modelo es:

Ecuación 2-28:

$$\frac{C}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{ef}}{b}\right)^a}$$

Donde a es la constante del modelo de Dosis – Respuesta.

2.8.3 Estudios de vida útil del material adsorbente.

Una vez saturado el material adsorbente se estudió la desorción química del metal empleando distintos eluyentes para concentrar el metal en una solución de menor volumen y evaluar el uso del material adsorbente en repetidos ciclos de adsorción - desorción. La regeneración del adsorbente se llevó a cabo directamente en la columna de lecho fijo con un caudal de $1,5 \text{ ml min}^{-1}$. Se determinó la cantidad del ion metálico a la salida de la columna y se construyeron las curvas de elución correspondientes.

Después de los estudios de desorción química, se evaluó el número de ciclos de adsorción - desorción del material adsorbente para estar completamente agotado. Una forma de predecir este comportamiento es evaluando la capacidad de adsorción del metal en repetidos ciclos de adsorción - desorción y hacer un ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo propuesto por Volesky y col.,²³ para evaluar la vida útil de un material adsorbente (Ecuación 4):

Ecuación 2-29:

$$q_e = q_o + k_l * n$$

Donde q_o (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción inicial de la columna, n el número de ciclos de adsorción – desorción que puede tener el adsorbente hasta quedar completamente agotado y k_l es el factor de vida del adsorbente por ciclo.

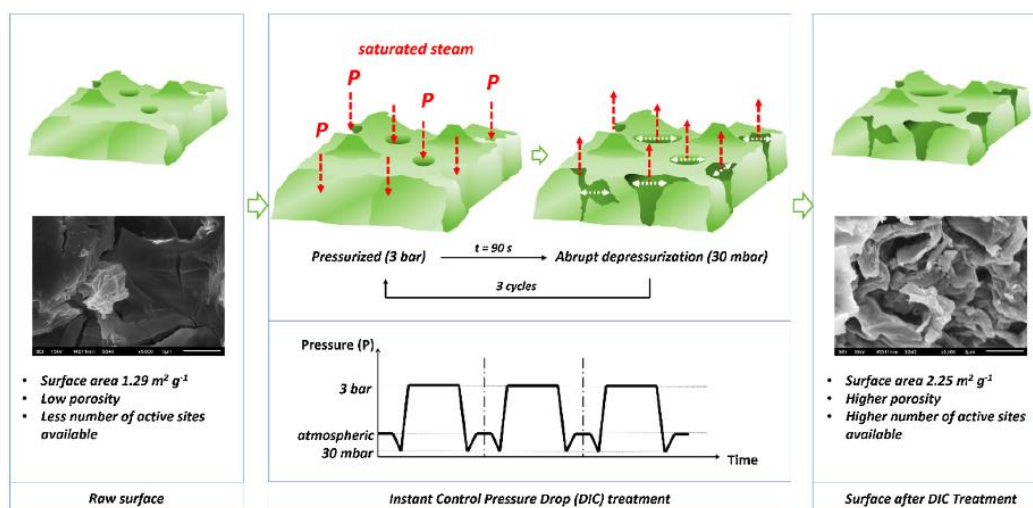
Referencias

1. Louka, N., Juhel, F. & Allaf, K. Quality studies on various types of partially dried vegetables texturized by Controlled Sudden Decompression general patterns for the variation of the expansion ratio. *J. Food Eng.* **65**, 245–253 (2004).
2. Louka, N. & Allaf, K. Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized by a new process ‘Controlled Sudden Decompression to the vacuum’: Application to potatoes, carrots and onions. *J. Food Eng.* **65**, 233–243 (2004).
3. Iguedjtal, T., Louka, N. & Allaf, K. Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression. *J. Food Eng.* **85**, 180–190 (2008).
4. Setyoprato, P., Fatmawati, A. & Allaf, K. Texturing by Instant Controlled Pressure Drop DIC in the Production of Cassava Flour : Impact on Dehydration Kinetics , Product Physical Properties and Microbial Decontamination. *Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci.* **I**, (2009).
5. Romero-Cano, L. A. ‘Preparación, caracterización y uso de cáscaras de naranja como materiales adsorbentes para la remoción de compuestos orgánicos’. Tesis de Maestría. (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU). Pedro Escobedo, Querétaro, MÉXICO, 2013).
6. Lu, D. *et al.* Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **95**, 145–152 (2009).
7. Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y. & Luo, F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 69–75 (2007).
8. Li, X. *et al.* Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 512–521 (2008).
9. Flores-Álvarez, J. M., González, I., García-de la Rosa, L. A., Mancilla-Peña, F. & Reyes-Gómez, J. Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. *J. Environ. Manage.* (2011).
10. Washburn, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **7**, 115–116 (1921).
11. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.

- Carbon N. Y.* **32**, 759–769 (1994).
12. Faria, P. C. C., Órfão, J. J. M. & Pereira, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* **38**, 2043–2052 (2004).
 13. Ho, Y. S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics* **59**, 171–177 (2004).
 14. Ho, Y. S. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **34**, 451–465 (1999).
 15. Zeldowitsch, J. Uber den mechanismus der katalytischen oxidation von CO an MnO₂. *Acta Physicochim* **1**, 364–449 (1934).
 16. Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
 17. Freundlich, H. Kapillarchemie. *Kapillarchemie. Akad. Verlagsgesellschaft, Ger. Leipzig* (1909).
 18. Leyva-Ramos, R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Guerrero-Coronado, R. M. & Mendoza-Barron, J. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, 651–657 (2004).
 19. Liu, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1981–1985 (2009).
 20. Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G. & Martín-Lara, M. a. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **171**, 886–893 (2009).
 21. Ko, D. C. K., Porter, J. F. & McKay, G. Correlation-based approach to the optimization of fixed-bed sorption units. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4868–4877 (1999).
 22. Crini, G. & Badot, P. M. *Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters.* (2011).
 23. Volesky, B., Weber, J. & Park, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. *Water Res.* **37**, 297–306 (2003).

Capítulo III

“Preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de naranja empleando Descompresión Instantánea Controlada para la remoción de Cu(II) y fenol en solución acuosa”



Capítulo 3

Preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de naranja empleando Descompresión Instantánea Controlada para la remoción de Cu(II) y fenol en solución acuosa

En el presente capítulo se muestran los resultados del estudio de un proceso de Descompresión Instantánea Controlada (DIC), una tecnología de secado al vacío, seguida de un tratamiento químico, para ser utilizado como nueva metodología de preparación de adsorbentes alternativos a partir de cáscaras de naranja. Los resultados mostraron que el tratamiento DIC modifica la estructura porosa de las cáscaras y el número de sitios activos disponibles. El tratamiento químico subsecuente condujo a cambios en la relación entre los sitios ácidos y básicos de los materiales, incrementando la cantidad de grupos carboxilo, disponibles en la superficie de los adsorbentes, que permitieron mejorar la capacidad de adsorción de Cu(II) y fenol en solución acuosa. Los estudios de adsorción mostraron que el adsorbente preparado mediante esta nueva metodología aumentó la capacidad de adsorción de fenol de 2.24 a 32.51 mg g⁻¹. En el caso de la adsorción de Cu(II) estas fueron de 31.79 a 106.91 mg g⁻¹.

3.1 Introducción.

En los últimos años se han realizado numerosos estudios dedicados a la preparación y uso de residuos agroindustriales como materiales adsorbentes alternativos, ya que estos residuos son económicos y eficaces en la remoción de metales pesados presentes en solución acuosa¹. En este sentido, las cáscaras de naranja han sido ampliamente estudiadas, debido a su abundancia como desechos en la industria alimentaria. Sin embargo, estos residuos tienen una baja capacidad de adsorción, por lo que se requieren realizar modificaciones físicas y químicas para aumentar sus propiedades de adsorción²⁻⁵. Las modificaciones físicas

implican un dimensionamiento adecuado de los materiales mediante corte, trituración y/o molienda, tratamientos térmicos por microondas, irradiación ultra-sónica, liofilización, entre otras. Por otra parte, las modificaciones químicas incluyen el tratamiento de los materiales con distintos tipos de agentes químicos, los cuales son empleados para incrementar los grupos de unión del adsorbente y la eliminación de grupos inhibidores, así como aumentar la porosidad de los materiales e incrementar su área superficial, de tal forma que estas modificaciones otorgan nuevas propiedades a los materiales con las que se logran mejorar las capacidades de adsorción de un adsorbato específico ⁶.

Una tecnología desarrollada recientemente que podría ser utilizada como tratamiento en la preparación de adsorbentes alternativos es la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (conocida como DIC por las siglas de su nombre en francés, “*Détente Instantanée Contrôlée*”). Esta tecnología ha sido utilizada principalmente para la texturización de productos vegetales en la industria alimentaria, consiste en un proceso termo mecánico del tipo de alta temperatura en corto tiempo, combinado con una descompresión instantánea al vacío. Como consecuencia de la abrupta caída de presión, se produce la evaporación súbita de agua en el interior del producto tratado, teniendo como consecuencia que el material se expanda y rompa sus paredes celulares dando lugar a modificaciones de su micro y macro estructura ^{7,8}. De tal forma que posterior al empleo de esta tecnología, el material tratado aumenta su porosidad, así como el área específica de su superficie y además induce la descontaminación microbiológica del material ⁹.

En este capítulo se discute el empleo de una nueva metodología para la preparación de adsorbentes alternativos a partir de cáscaras de frutas, utilizando DIC como pretratamiento para acondicionar la estructura física del material, seguido de un proceso químico empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico para funcionalizar los materiales con grupos carboxilo que sean capaces de incrementar la capacidad de adsorción de Cu(II) y fenol en solución acuosa.

3.2 Experimental (materiales y métodos).

Se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de naranja empleando distintos parámetros de operación de la tecnología DIC siguiendo la metodología descrita en

la sección 2.1.1 y Tabla 1. Así también, se prepararon materiales funcionalizados con grupos carboxilo, los cuales fueron preparados siguiendo la metodología presentada en la sección 2.1.2.

Se realizó la caracterización de los materiales adsorbentes preparados, la cual consistió en la determinación de las propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno (sección 2.5.1), la determinación de sitios activos y punto de carga cero (sección 2.6.1), estudios de espectroscopia infrarroja (sección 2.6.4), estudios de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia EDX (sección 2.5.3).

Los estudios de adsorción de Cu(II) en solución acuosa se realizaron en modo estático de acuerdo a lo descrito en la (sección 2.7), para lo cual se prepararon soluciones a distintas concentraciones iniciales de Cu(II) empleando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y fenol en agua destilada. Los estudios de adsorción de Cu(II) se realizaron a pH 5, debido a que es la condición más favorable para la adsorción del metal ¹⁰. Mientras que los estudios de adsorción de fenol se realizaron a pH 7, debido a que a este pH la adsorción es favorable (pKa 9.89). Todos los experimentos se realizaron a 25 °C, con una agitación de 180 rpm.

3.3 Resultados y discusión.

3.3.1 Efecto del tratamiento DIC en las propiedades físicas y químicas de los adsorbentes.

El área superficial de los adsorbentes fue determinada por el método BET, mostrando un área superficial de $1.29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para *OP* y $2.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el adsorbente *OP-DIC-3-90*, lo cual evidencia las modificaciones texturales en los materiales debido al tratamiento DIC. Como se observar en las micrografías de la Fig. 3-1, la superficie del adsorbente *OP* presenta capas bien estructuradas sin una dirección definida, apreciándose cavidades y canales, características típicas de este tipo de materiales. Al comparar las imágenes entre los adsorbentes *OP* y *OP-DIC-3-90* los cambios estructurales son evidentes, apreciándose una superficie más irregular y porosa, lo que da lugar a los incrementos en el área superficial que se aprecia en el área BET. Se puede apreciar que el tratamiento DIC y el posterior tratamiento químico empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico no ocasionan destrucción o ataque

severo a la biomasa, ya que conserva en gran medida la estructura de la cáscara original, lo cual es favorable al acondicionar un adsorbente.

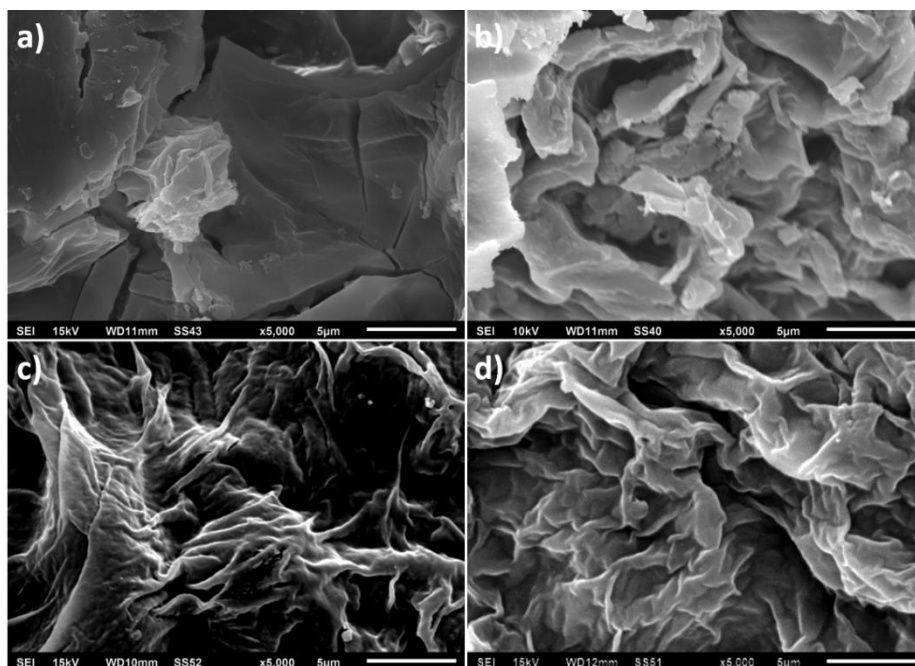


Fig. 3-1. Micrografías SEM de los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja: a) OP, b) OP-DIC-3-90, c) OP-AC y d) OP-DIC-AC

Estos cambios pueden explicarse considerando que durante el tratamiento DIC se producen caídas abruptas de presión (desde 3 bar a 30 mbar), lo cual provoca modificaciones en la estructura del material debido a las fuerzas mecánicas inducidas, ya que estas son lo suficientemente fuertes para exceder el límite de la resistencia a la deformación del material. En consecuencia, el tratamiento DIC hace que las paredes celulares de las cáscaras de naranja se destruyan, modificando su micro y macro estructura, dando como resultado una estructura más irregular y porosa (Fig. 3.2).

Con el fin de determinar la influencia del número de ciclos del tratamiento DIC y la duración de estos, se realizó la determinación de sitios activos disponibles y estudios de espectroscopia infrarroja a materiales adsorbentes preparados a distintas condiciones de operación de la tecnología DIC. Los resultados mostraron una relación proporcional entre el

tiempo de duración del tratamiento DIC y el aumento tanto en la porosidad como en el número de sitios activos disponibles (Tabla 3-1).

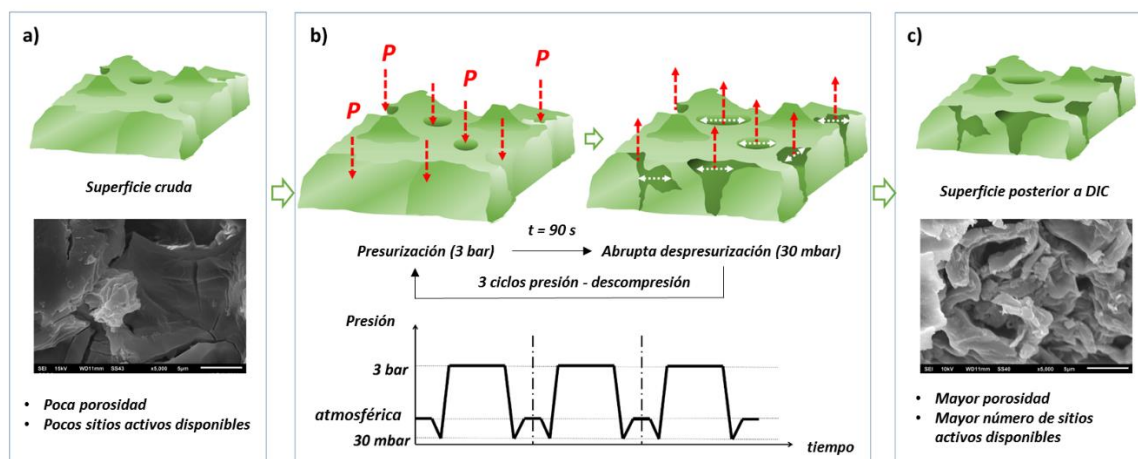


Fig. 3-2. Efecto del tratamiento de *Descompresión Instantánea Controlada (DIC)* en la superficie de los adsorbentes.

Por cuestiones de diseño y seguridad del reactor DIC, no es posible operar distintas presiones en el reactor, siendo este factor una limitante de operación. Es por esta razón que la tabla diseñada para la comparación de materiales adsorbentes preparados a distintas condiciones de operación no considera el estudio de este factor a distintos niveles. Al comparar los resultados obtenidos (Tabla 1), es posible apreciar el aumento de sitios activos totales conforme incrementa el número de ciclos y tiempo de operación de los mismos, dando como resultado que al comparar las cáscaras sin tratamiento, *OP*, contra la muestra *OP-DIC-3-90*, la cantidad de sitios ácidos y básicos aumenta en un orden 1.56 y 4.07, respectivamente. Se realizaron preparaciones de materiales a mayor número de ciclos y mayor tiempo de duración de estos, sin embargo estas condiciones de operación provocan un ataque severo a la biomasa, ocasionando su destrucción, de tal forma que como resultado se tiene la desnaturalización casi total de las cáscaras. Por esta razón, el uso de una presión de operación de 3 bar y 3 ciclos de presión – descompresión, con una duración de 90 segundos, puede ser considerado como los parámetros de operación de la tecnología DIC más favorables para la preparación de adsorbentes alternativos. A partir de estos resultados se seleccionó el

adsorbente *OP-DIC-3-90* para los siguientes estudios, a partir de este momento se le denominó simplemente como *OP-DIC*.

Al comparar el número de sitios activos en los adsorbentes preparados empleando las modificaciones químicas, los resultados mostraron que la cantidad de sitios básicos disminuye a medida que aumenta el número de sitios ácidos ($OP < OP-AC < OP-DIC < OP-DIC-AC$), lo que sugiere que las cantidades relativas de los sitios ácidos y básicos pueden ser modificados dependiendo del tratamiento químico empleado. En consecuencia, se modifica el punto de carga cero del material.

Tabla 3-1. Determinación de sitios activos y punto de carga cero (pH_{pzc}) de los adsorbentes preparados a distintos parámetros de operación de la tecnología DIC

Muestra	Parámetros de operación durante el tratamiento DIC			Caracterización de la química superficial			
	P (bar)	Número de ciclos	tiempo (s)	Sitios ácidos	Sitios básicos	Sitios activos totales	pH_{pzc}
				(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	
OP	Sin tratamiento			3.13	0.69	3.82	4.50
OP-AC	Modificadas químicamente			7.64	0.09	7.73	2.40
OP-DIC-1-30	3	1	30	2.15	1.54	3.69	5.70
OP-DIC-1-50	3	1	50	2.31	1.52	3.83	5.60
OP-DIC-1-90	3	1	90	4.25	0.90	5.15	4.70
OP-DIC-3-30	3	3	30	4.55	0.79	5.34	5.00
OP-DIC-3-50	3	3	50	4.60	2.07	6.67	5.80
OP-DIC-3-90	3	3	90	4.91	2.81	7.72	6.00
OP-DIC-AC	OP-DIC-3-90 Modificadas químicamente			8.37	0.04	8.41	3.10

Con la finalidad de completar los estudios del efecto del tratamiento DIC en las propiedades físico-químicas de los materiales, se obtuvieron los espectros infrarrojos de los adsorbentes preparados. En la Figura 3-3 se muestran los espectros para las muestras *OP*,

OP-DIC-1-90 y *OP-DIC-3-90*. Se puede observar que el tratamiento DIC no ocasiona cambios en los grupos funcionales presentes en la superficie de las cáscaras de naranja, sin embargo, se observa que la intensidad de las señales incrementa dependiendo de los parámetros de operación durante la preparación con DIC. Este efecto sugiere que debido a la modificación de la estructura de las cáscaras, las cuales ahora son más porosas, permite que se tenga acceso a una mayor cantidad de sitios activos disponibles. Lo cual corrobora los resultados obtenidos durante la cuantificación de los sitios activos por retro titulación. Posterior al tratamiento DIC existen mayor cantidad de grupos R-OH y R-COOH, los cuales pueden ser utilizados como sitios de anclaje para una posterior funcionalización empleando agentes químicos que mejoran la capacidad de adsorción de cationes metálicos

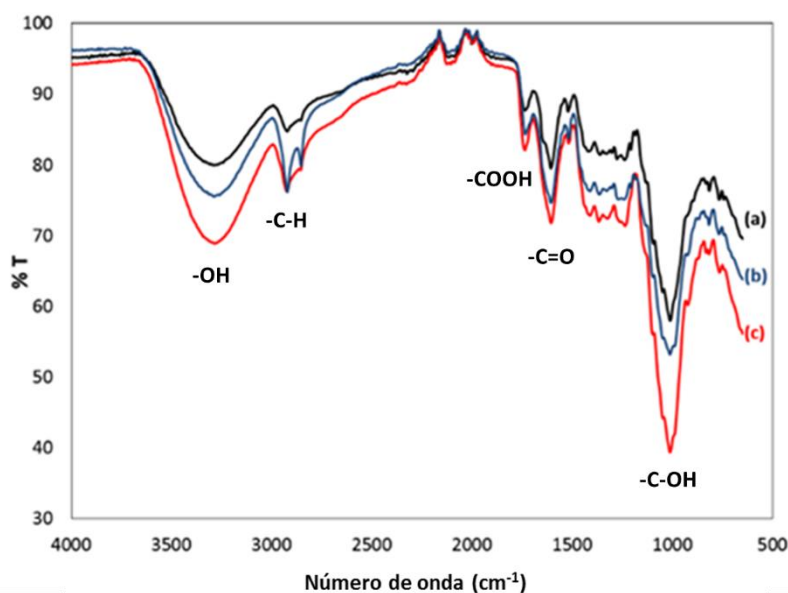


Fig. 3-3. Espectros FTIR de los adsorbentes: a) *OP*, b) *OP-DIC-1-90*, c) *OP-DIC-3-90*.

3.3.2 Estudios de adsorción en modo estático.

3.3.2.1 Estudios de adsorción de *Cu(II)*

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de iones metálicos de los adsorbentes preparados, se utilizó *Cu(II)* como adsorbato modelo. Se realizaron los experimentos de adsorción para cada uno de los adsorbentes y se obtuvieron sus isotermas de adsorción (Fig.

3-4), los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir y se determinaron las capacidades de adsorción de los materiales, las cuales se muestran en la Tabla 3-2. Como se observa el adsorbente *OP* presenta una capacidad de adsorción de 31.79 mg g^{-1} . El uso del tratamiento químico durante la preparación del adsorbente aumenta el valor de la capacidad de adsorción en un orden de 2.11 (*OP-AC*: $q_{\text{máx}} = 67.32 \text{ mg g}^{-1}$) que es similar a lo reportado previamente por Izquierdo et al.,³ y Lu et al.,¹¹ quienes estudiaron la adsorción de Cu(II) en adsorbentes similares. Este aumento de la capacidad de adsorción está directamente relacionado con el aumento en los sitios ácidos del adsorbente, que es del orden de 2.44. El mismo efecto puede observarse para el adsorbente *OP-DIC-AC*, que mostró un aumento de la capacidad de adsorción de 3.36 (*OP-DIC-AC*: $q_{\text{máx}} = 106.91 \text{ mg g}^{-1}$), en comparación con *OP*, el cual es proporcional con el aumento de los sitios ácidos, el cual fue del orden de 2.67.

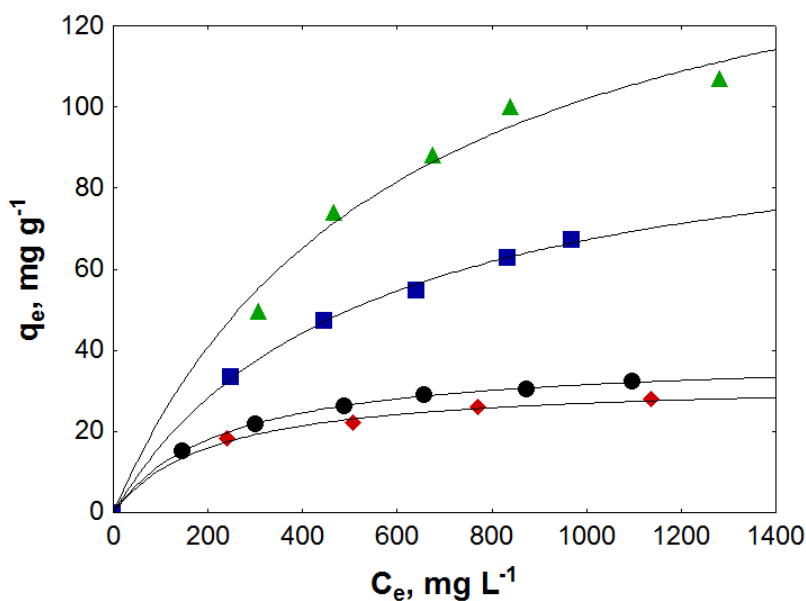


Fig. 3-4. Ajuste de las isotermas de adsorción al modelo de Langmuir para los adsorbentes: ● *OP*, ◆ *OP-DIC*, ■ *OP-AC*, ▲ *OP-DIC-AC*

Un efecto especial ocurre para el adsorbente *OP-DIC*, en el cual no hubo cambios significativos en la capacidad de adsorción, en comparación con *OP*. Estos resultados pueden estar relacionados con el tipo de mecanismo de adsorción involucrado. Para promover la adsorción debe existir una interacción entre la carga de la superficie del adsorbente y el catión metálico. Dado que el pH_{pzc} de los adsorbentes *OP*, *OP-AC* y *OP-DIC-AC* son inferiores al

pH al que se llevaron a cabo los estudios de adsorción (pH 5), se desprotonan los grupos ácidos (R-OH y R-COOH) presentando una carga negativa en la superficie de los materiales¹²; de tal forma que la adsorción de Cu(II) en solución se produce por interacción electrostática entre la especie en solución y la superficie. Este efecto no es favorable para el adsorbente *OP-DIC*, ya que presenta una carga parcial positiva, debido a que su pH_{pzc} es superior a pH 5, lo que conduce a una disminución de su capacidad de adsorción (Tabla 2).

Tabla 3-2. Efecto del tratamiento DIC en la preparación de adsorbentes para la adsorción de Cu(II). Condiciones experimentales: 100 mL, 0.4 gr adsorbente, 25 °C y 180 rpm

Adsorbente	pH_{pzc}	Capacidad de adsorción de Cu(II) a pH 5, mg g ⁻¹	Capacidad de adsorción de fenol a pH 7, mg g ⁻¹
<i>OP</i>	4.5	31.79	2.24
<i>OP-AC</i>	2.4	67.32	21.32
<i>OP-DIC</i>	6.0	29.46	13.91
<i>OP-DIC-AC</i>	3.2	106.91	32.51

La Figura 3-5 muestra los mapeos SEM-EDX de los adsorbentes posterior a la adsorción de cobre. Las imágenes obtenidas permiten la comparación de los resultados descritos anteriormente, en los que el adsorbente *OP* tiene baja capacidad de adsorción, debido a que es un material poco poroso. El adsorbente *OP-AC* mejora la adsorción de Cu(II) debido a la modificación química de su superficie, lo que es posible observar al comparar los mapeos SEM-EDX de *OP* vs *OP-AC*. Sin embargo, la morfología del material permanece sin cambios, ya que solo las características químicas de la superficie fueron modificadas. Además, como se ha discutido anteriormente, la muestra preparada por DIC y posterior modificación química (*OP-DIC-AC*) presenta una estructura más porosa con un área superficial más alta, que también se activa por el tratamiento químico. Este último efecto explica el aumento de la adsorción de Cu(II) en comparación con los otros materiales estudiados.

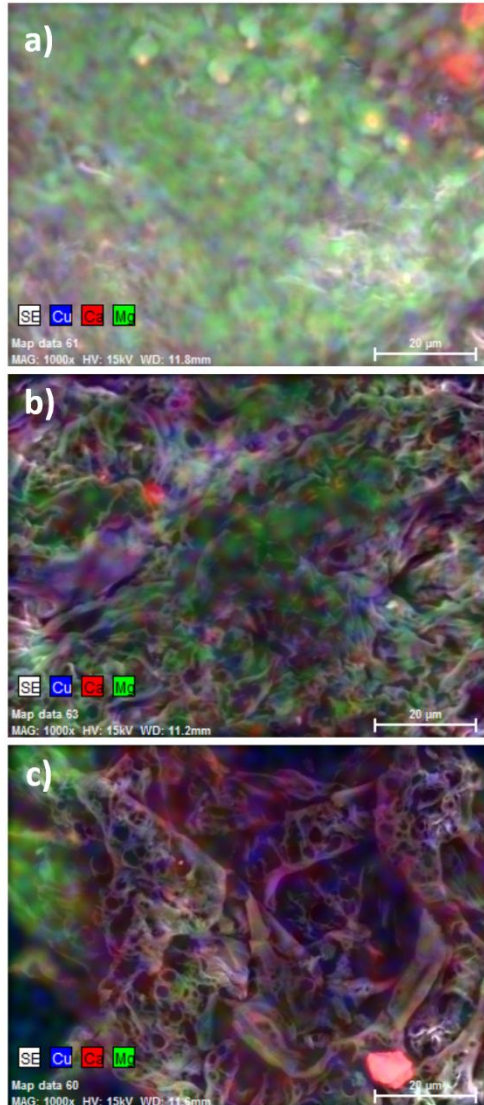


Figure 3-5. Micrografías SEM-EDX de los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja posterior a los estudios de adsorción de Cu(II): a) OP, b) OP-AC y c) OP-DIC-AC.

El uso del proceso DIC y posterior modificación química de las cáscaras de naranja, para su uso como materiales adsorbentes, proporcionan una alta capacidad de adsorción de Cu (II), incluso más altos que los reportados usando carbones activados comerciales, debido al efecto las propiedades texturales de los materiales y el cambio en las características químicas de su superficie. Estos adsorbentes han sido preparados a partir de materiales fácilmente disponibles, utilizando residuos de las industrias alimentarias, y debido a sus

características de adsorción, es factible utilizarlos para remediar el agua y la posible recuperación de metales, siendo una alternativa para resolver problemas ambientales.

3.3.2.2 Estudios de adsorción de fenol.

Con el fin de evaluar la capacidad de los adsorbentes preparados para eliminar contaminantes orgánicos, se realizaron pruebas preliminares utilizando adsorbato la molécula de modelo fenol. Las isothermas de adsorción obtenidas se ajustaron al modelo de Langmuir y se obtuvieron los parámetros matemáticos que describen a los datos experimentales. La Tabla 3-2 muestra las capacidades de adsorción obtenidas. Como se muestra, el adsorbente *OP* tiene una capacidad de adsorción de 2.24 mg g^{-1} , la cual aumentó a 13.91 mg g^{-1} para *OP-DIC* y 32.51 mg g^{-1} para *OP-DIC-AC*. Este efecto se puede atribuir a los cambios en la superficie de los adsorbentes. El pretratamiento con DIC produce un aumento en la cantidad de sitios ácidos en el orden de 1.56 y mediante el uso de un tratamiento químico posterior hay un aumento adicional en la capacidad de adsorción de 2.67. Es probable que se produzca una adsorción de fenol debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre el OH fenólico y los sitios ácidos disponibles (R- COOH, R-OH), los cuales se desprotonan a pH 7. Se esperaba que el aumento en la capacidad de adsorción fuera proporcional al cambio en la cantidad de sitios ácidos disponibles, sin embargo, los aumentos obtenidos experimentalmente son más altos que estas proporciones. A partir de esta observación, se puede concluir que la adsorción de fenol en estos adsorbentes también puede incluir otros mecanismos. Por ejemplo, donde la primera monocapa de moléculas de fenol adsorbidas puedan interactuar con otras especies de fenoles en solución a través de interacciones π - π , de manera similar a lo reportado por Polat y col.,¹³ para la adsorción de fenol en lignito.

3.4. Conclusiones.

El uso de un tratamiento mediante Descompresión Instantánea Controlada (DIC) y posterior modificación química con hidróxido de sodio y ácido cítrico, puede considerarse como una nueva metodología para preparar adsorbentes alternativos a partir de cáscaras de naranja, para ser utilizados en la remoción de iones metálicos en solución acuosa. Los

resultados mostraron que, con respecto al material no tratado, es posible triplicar la capacidad de adsorción de Cu(II). Los resultados de caracterización muestran que este efecto es debido al aumento en la porosidad del material y debido a que el mecanismo de adsorción del ion metálico es debido a interacción con los grupos carboxilos, lo cual se aborda a detalle en el próximo Capítulo.

Las capacidades de adsorción obtenidas para fenol fueron inferiores a las encontradas reportadas en la literatura, no así para el caso del catión metálico Cu(II), la cuales fueron muy superiores a las presentadas por distintos adsorbentes alternativos y carbones activos comerciales. Por tal razón, los siguientes estudios se centraron en la adsorción y recuperación de cationes metálicos, así como en el estudio de su mecanismo de adsorción sobre los adsorbentes preparados.

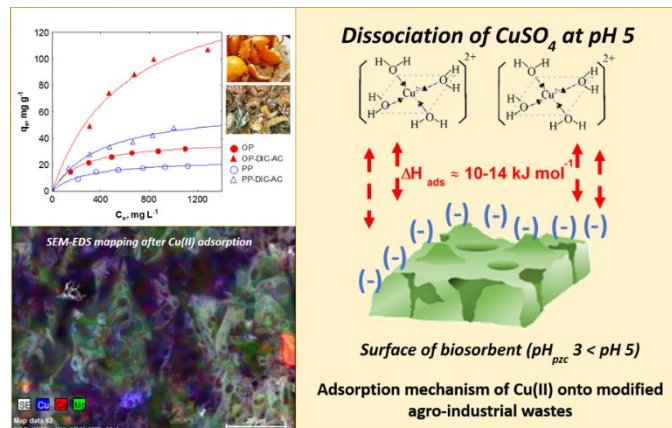
Referencias

1. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresour. Technol.* **97**, 1061–1085 (2006).
2. Feng, N. C., Guo, X. Y. & Liang, S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **20**, s146–s152 (2010).
3. Izquierdo, M., Marzal, P. & Lens, P. N. L. Effect of Organic Ligands on Copper(II) Removal from Metal Plating Wastewater by Orange Peel-based Biosorbents. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**, (2013).
4. Li, X. *et al.* Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 512–521 (2008).
5. Liu, M. *et al.* Cysteine-modified orange peel for removal of Cu(II) from aqueous solutions. *Water Sci. Technol.* **67**, 2444 (2013).
6. Patel, S. Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: Summarizing the recent studies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **11**, 365–380 (2012).
7. Louka, N. & Allaf, K. Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized

- by a new process 'Controlled Sudden Decompression to the vacuum': Application to potatoes, carrots and onions. *J. Food Eng.* **65**, 233–243 (2004).
8. Louka, N., Juhel, F. & Allaf, K. Quality studies on various types of partially dried vegetables texturized by Controlled Sudden Decompression general patterns for the variation of the expansion ratio. *J. Food Eng.* **65**, 245–253 (2004).
 9. Setyoprato, P., Fatmawati, A. & Allaf, K. Texturing by Instant Controlled Pressure Drop DIC in the Production of Cassava Flour : Impact on Dehydration Kinetics , Product Physical Properties and Microbial Decontamination. *Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci.* **I**, (2009).
 10. Blázquez, G., Martín-Lara, M. a., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G. & Calero, M. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1741–1750 (2012).
 11. Lu, D. *et al.* Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **95**, 145–152 (2009).
 12. Leyva-Ramos, R. in *Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones* (ed. Moreno-Piraján, J. C.) 155–207 (2007).
 13. Polat, H., Molva, M. & Polat, M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *Int. J. Miner. Process.* **79**, 264–273 (2006).

Capítulo IV

“Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de frutas: Estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de Cu(II) en solución acuosa”



Capítulo 4

Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de frutas: Estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de Cu(II) en solución acuosa.

Una vez determinados los parámetros de operación de la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) para la preparación de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas, se prepararon adsorbentes a partir de cáscaras de piña, toronja y naranja. Una vez preparados los materiales, estos fueron funcionalizados con grupos carboxilo empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico, para estudiar la adsorción de Cu(II) en solución acuosa. La máxima capacidad de adsorción (163 mg g^{-1}) fue obtenida para el adsorbente preparado a partir de cáscaras de naranja, este resultado significa un incremento en la capacidad de adsorción en el orden de 4.19 (300%) con respecto a las cáscaras sin modificación. Estos primeros estudios de adsorción muestran que el mecanismo por el cual el metal se adhiere al adsorbente es debido a interacciones entre los grupos carboxilo desprotonados y el catión metálico en solución, el cual es atraído por fuerzas electrostáticas (fisisorción) a la superficie del material con un calor de adsorción en el orden de $-13.89 \text{ kJ mol}^{-1}$. Los resultados muestran que las preparaciones propuestas para mejorar la capacidad de adsorción de los materiales son aceptables, mostrando estos adsorbentes como materiales prometedores para el tratamiento de aguas residuales.

4.1 Introducción.

Uno de los principales problemas ambientales en la actualidad es la contaminación de cuerpos de agua por la presencia de metales pesados, debido a sus efectos tóxicos sobre el medio ambiente y su acumulación en toda la cadena alimenticia. Las principales fuentes de contaminación por metales pesados son las industrias de la minería y el acabado de

superficies, las cuales descargan una gran variedad de metales tóxicos en el medio ambiente ¹. Un ejemplo de este problema ambiental es el peor desastre natural provocado por la industria minera en la historia moderna de México. De acuerdo con la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), en agosto de 2012, una de las principales industrias mineras del país derramó 40 millones de metros cúbicos de sulfato de cobre en los ríos Sonora y Bacanuchi, afectando el suministro de agua de 24,000 personas en siete comunidades aledañas a los ríos ^{2,3}. En este sentido, se han estudiado diferentes tecnologías de tratamiento para eliminar el ion cobre de las aguas residuales, tales como precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, flotación, tratamientos electroquímicos, coagulación/floculación y adsorción. De todas las alternativas propuestas, la adsorción es la opción más atractiva debido a su disponibilidad, además de que se considera un tratamiento sostenible y respetuoso con el medio ambiente ⁴. Aunque el carbón activado es el material adsorbente más utilizado, presenta varias desventajas, la principal de ellas es que se considera un material de alto costo que presenta bajas capacidades de adsorción de iones metálicos; debido a esto es necesario desarrollar materiales adsorbentes alternativos de bajo costo y eficaces en la eliminación de estos contaminantes. En los últimos años se han realizado estudios sobre el uso de algunos tipos de residuos agroindustriales que podrían emplearse como adsorbentes para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua ⁵, entre ellos se encuentran las cáscaras de frutas. Estudios previos sobre el uso de cáscaras de frutas para la remoción de Cu(II) del agua mostraron que la capacidad de adsorción podría incrementarse realizando un tratamiento químico a los materiales, de tal forma que se obtienen capacidades mayores a las alcanzadas por carbones activos comerciales ⁶⁻⁸. Los estudios empleando estos materiales alternativos se han centrado en el proceso de preparación para incrementar la capacidad de adsorción de los materiales. Los procesos que se han estudiado previamente se basan en la aplicación de reactivos químicos para modificar la química superficial del material. Entre ellos se encuentran el empleo de ácido nítrico ⁹, anhídrido succínico ¹⁰, hidróxido de sodio ¹¹, hidróxido de sodio en combinación con ácido mercapto acético ¹², cloruro de magnesio y potasio ¹³, cloruro de calcio ¹⁴ o ácido cítrico ^{1,15}. A pesar de que se han presentado diferentes procesos de preparación para el uso de cáscaras de frutas como adsorbentes aún existe poca información sobre el mecanismo de adsorción y los fenómenos de unión del metal sobre la superficie de los adsorbentes.

En el presente capítulo, se muestra un estudio en donde se emplearon cáscaras de naranja y piña como materiales de partida para preparar adsorbentes alternativos, estas fueron modificadas con un tratamiento físico - químico, con el fin de mejorar la remoción de Cu(II) y se estudió el mecanismo de interacción metal - adsorbente. Como tratamiento físico, se aplicó un proceso de secado al vacío denominado Descompresión Instantánea Controlada (DIC, por su nombre francés) posteriormente se les realizó un tratamiento químico. Este proceso de secado al vacío modifica la morfología de los materiales aumentando su macroporosidad y el tratamiento químico aumenta los grupo carboxilo en la superficie, teniendo como consecuencia un aumento en la capacidad de adsorción ¹⁶. Se estudió el efecto de la modificación física y química de las cáscaras de frutas en el proceso de adsorción de Cu(II), se realizaron estudios de cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción y se propuso un mecanismo de adsorción de Cu(II) sobre estos nuevos materiales adsorbentes.

4.2 Experimental (materiales y métodos).

Se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de naranja (*Citrus x sinensis*) y cáscaras de piña (*Annas comosus*) siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, secciones 2.1.1 y 2.1.2. Una vez preparados, se realizó su caracterización físico-química. Se determinaron el total de sitios activos disponibles y el punto de carga cero (Capítulo 2, sección 2.6.1). Las propiedades texturales de los adsorbentes se estudiaron por microscopia electrónica de barrido (Capítulo 2, sección 2.5.3) y porosimetría de intrusión de mercurio (Capítulo 2, sección 2.5.2). Finalmente se realizaron estudios con espectroscopia infrarroja (Capítulo 2, sección 2.6.4) y espectroscopia de energía dispersiva (Capítulo 2, sección 2.5.3) a los materiales previo y posterior a los estudios de adsorción de Cu(II).

Los estudios de adsorción se realizaron en modo estático empleando distintas concentraciones de Cu(II) en solución, preparadas a partir de CuSO₄·5H₂O. Los experimentos se realizaron con 0.4 g de adsorbente en 40 mL de adsorbato a pH 5 y 180 rpm (Capítulo 2, sección 2.7). Los estudios de cinética de adsorción se realizaron siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, sección 2.7.1. Una vez obtenidos los datos experimentales, estos se ajustaron a los modelos de pseudo primer orden (Capítulo 2, sección 2.7.1.1), pseudo segundo orden (Capítulo 2, sección 2.7.1.2), Elovich (Capítulo 2, sección

2.7.1.3) y difusión intrapartícula (Capítulo 2, sección 2.7.1.4). Establecido el tiempo al cual se alcanza el equilibrio, se construyeron las isothermas de adsorción y se ajustaron a los modelos de Langmuir (Capítulo 2, sección 2.7.2.1) y Freundlich (Capítulo 2, sección 2.7.1.2). Finalmente, para recabar información sobre la termodinámica del proceso se realizaron estudios a de equilibrio de adsorción a distintas temperaturas (Capítulo 2, sección 2.7.3), los cuales se complementaron con estudios de micro calorimetría de inmersión (Capítulo 2, sección 2.6.3).

4.3 Resultados y discusión.

4.3.1 Caracterización de los adsorbentes.

Los resultados obtenidos para la determinación de sitios activos y el punto de carga cero (pH_{pzc}) de los adsorbentes se presentan en la Tabla 4-1. Se observa que en la superficie de los adsorbentes coexisten grupos ácidos y básicos que pueden ser modificados por el tipo de tratamiento que se aplica al material, por lo tanto, el pH_{pzc} del adsorbente se ve modificado. La carga superficial del material es positiva para valores de pH inferiores al pH_{pzc} , neutros cuando el pH es igual al pH_{pzc} y negativo para valores de pH superiores al pH_{pzc} ¹⁷.

El tratamiento DIC tiene un efecto directo en el aumento del número de sitios activos disponibles, independientemente de las características morfológicas del material. Después de los tratamientos químicos, los sitios activos totales en las cáscaras aumentan en el orden de 1.37 y 1.71 veces para *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* con respecto a las cáscaras crudas (*OP* y *PP*). Los sitios ácidos aumentan y los sitios básicos disminuyen con el tratamiento con hidróxido de sodio y ácido cítrico, lo que se puede explicar debido a que los grupos oxigenados se introducen en la superficie de las cáscaras durante la oxidación ¹⁸.

Tabla 4-1. Caracterización de adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas.

Adsorbente	Porosimetría de intrusión de mercurio	Sitios activos totales, mmol g ⁻¹		pH _{pzc}
	Área total de poros m ² g ⁻¹	Sitios ácidos	Sitios básicos	
OP	5.96	5.04	1.07	4.01
OP-OH	6.01	5.59	1.81	4.47
OP-AC	4.43	7.64	0.09	2.40
OP-DIC	7.92	7.13	2.46	5.60
OP-DIC-AC	4.47	8.37	0.04	3.10
PP	0.46	9.34	0.84	4.50
PP-OH	0.50	6.84	2.58	4.70
PP-AC	0.07	12.46	1.13	2.61
PP-DIC	3.23	13.75	7.73	6.10
PP-DIC-AC	2.52	17.37	0.07	2.39

Las micrografías de los adsorbentes se muestran en la Figura 4-1. Se observa que los adsorbentes preparados a partir de las cáscaras de naranja presentan como su característica principal, capas de laminares bien estructuradas sin una dirección definida. Para los adsorbentes preparados a partir de las cáscaras de piña, se observaron dos caras bien definidas: el exocarpio (cara externa del fruto) y el mesocarpio (cara interna del fruto), por lo que se realizaron micrografías para cada una ellas. Las imágenes mostraron que el exocarpio es una estructura irregular y cerrada, ya que no tiene poros en su superficie; esto fue común para todos los adsorbentes sin importar el tipo de preparación. Lo contrario ocurrió en la cara del mesocarpio, en la cual se observó como un área macroporosa.

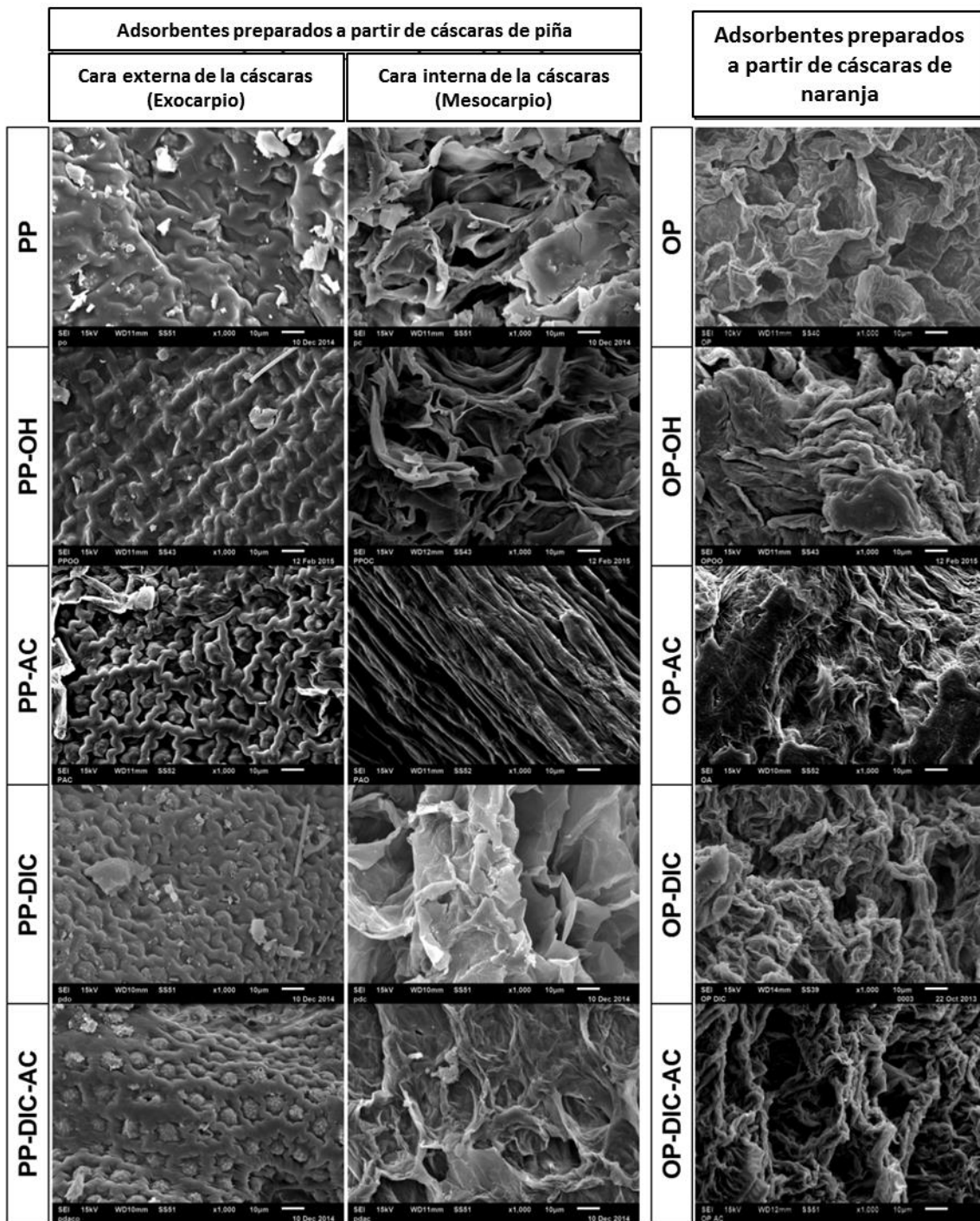


Figura 4-1. Micrografías SEM de los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas (naranja y piña).

El área total de poros de los adsorbentes fue determinada empleando porosimetría de intrusión de mercurio y los resultados se presentan en la Tabla 4-1. Los datos recogidos muestran que todos los materiales son macroporosos con un intervalo de diámetro de poro de 0.006 – 10.66 μm , lo cual es consistente con las imágenes SEM obtenidas para todas las muestras. Los resultados de los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja muestran que el uso de la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada durante la preparación del adsorbente modifica las propiedades texturales del material. Estos cambios pueden explicarse considerando que, durante el tratamiento con DIC, las paredes celulares de las cáscaras se rompen, lo que modifica su micro y macro estructura, haciendo a los materiales más porosos ¹⁶ y por consecuencia se observa un aumento del área total de poros, en el orden de 1.32 con respecto a las cáscaras crudas, *OP*. El mismo efecto se observa en los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de piñas, con un aumento del orden de 6.94. Se observa que el área total de poros de la serie de adsorbentes preparados a partir de las cáscaras de piña es menor que el de los adsorbentes preparados a base de cáscaras de naranja, este efecto se debe a las características morfológicas del material. Por último, a partir de los datos de porosimetría de intrusión de mercurio, se observa que el área total de poros disminuye para los adsorbentes que han sido funcionalizados. Este efecto puede deberse al hecho de que los grupos carboxilo se han añadido a la superficie del adsorbente durante el tratamiento químico, modificando su estructura, haciendo que sea menos accesible al mercurio durante el análisis por porosimetría de intrusión.

4.3.2 Cinética de adsorción.

El efecto del tiempo de contacto para la adsorción de Cu(II) sobre los adsorbentes se presenta en la Figura 5-2. Se observa que la velocidad de adsorción para la eliminación de Cu(II) es rápida al inicio del proceso para todos los adsorbentes estudiados y se vuelve más lenta a medida que se aproxima al equilibrio, de modo que la adsorción se lleva a cabo rápidamente en los sitios activos externos, que son fácilmente accesibles, y lentamente en los sitios internos, que son menos accesibles. Para todos los adsorbentes, aproximadamente el 95% de la capacidad de adsorción se alcanza en 30 - 40 min. Por lo tanto, la capacidad de

adsorción de Cu(II) depende del proceso de preparación del adsorbente, pero la velocidad de adsorción es independiente.

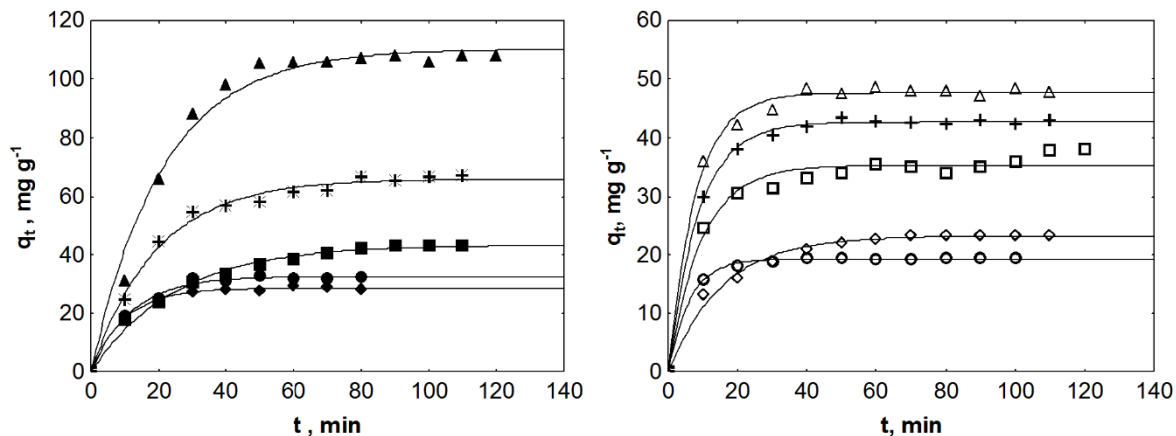


Figura 4-2. Efecto del tiempo en la adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas: ● OP, ■ OP-OH, * OP-AC, ◆ OP-DIC, ▲ OP-DIC-AC, ○ PP, □ PP-OH, + PP-AC, ◇ PP-DIC, △ PP-DIC-AC. Condiciones experimentales: 100 mL de adsorbato, concentración inicial 1000 mg L⁻¹, 0.4 g de adsorbente, pH 5, 25 °C, 180 rpm.

La Tabla 5-2 muestra los parámetros cinéticos de los modelos cinéticos probados para describir la adsorción de metal sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas. Todos los modelos fueron probados realizando el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones no lineales utilizando como método de estimación el algoritmo de Levenberg-Marquardt empleando el software estadístico *STATISTICA 7*. Se observó que los modelos que mejor representan el proceso de adsorción son el modelo de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, ya que tienen el coeficiente de correlación mayor que 0.99. Las capacidades de adsorción calculadas por el modelo pseudo-primer orden ($q_{e, \text{calc}}$) son muy cercanos a las capacidades de adsorción determinada experimentalmente ($q_{e, \text{exp}}$). A partir de estos resultados y de los estudios presentados en las siguientes secciones, se propone que el modelo que mejor describe la cinética de adsorción de Cu(II) es el modelo de pseudo primer orden, ya que este modelo describe la cinética de adsorción para un sistema líquido-sólido basándose en la capacidad de adsorción del sólido.

Tabla 4-2. Constantes cinéticas de los modelos probados para describir la adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas.

Adsorbente	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g^{-1})	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			Elovich			Difusión intrapartícula	
		k_1 (min^{-1})	$q_{e, \text{cal}}$ (mg g^{-1})	R	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e, \text{calc}}$ (mg g^{-1})	R	α	β	R	k_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R
OP	32.23	0.0848	32.42	0.9959	0.0031	36.92	0.9915	0.360	7.26	0.9839	4.3706	0.8842
OP-OH	43.16	0.0406	43.18	0.9914	0.0008	52.76	0.9986	0.184	1.77	0.9974	4.6935	0.9672
OP-DIC	27.88	0.1021	28.45	0.9975	0.0050	31.59	0.9967	0.497	16.3	0.9917	3.9084	0.8546
OP-AC	67.33	0.0516	65.97	0.9955	0.0076	78.48	0.9940	0.135	4.13	0.9862	7.4702	0.9252
OP-DIC-AC	107.98	0.0475	110.25	0.9927	0.0041	131.75	0.9805	0.078	5.83	0.9637	11.929	0.8936
PP	19.42	0.1652	19.23	0.9991	0.0200	20.08	0.9986	1.697	13704	0.9955	2.4594	0.5976
PP-OH	23.32	0.0649	23.11	0.9928	0.0034	26.22	0.9971	0.498	3.70	0.9938	2.6951	0.8751
PP-DIC	38.19	0.1055	35.33	0.9877	0.0046	38.25	0.9955	0.493	54.1	0.9950	4.1250	0.7213
PP-AC	42.36	0.1158	42.69	0.9992	0.0048	45.63	0.9967	0.491	258	0.9919	5.1680	0.6587
PP-DIC-AC	48.31	0.1285	47.65	0.9992	0.0051	50.51	0.9974	0.496	896	0.9888	5.7960	0.6241

Por lo tanto, la adsorción se debe a la interacción entre la superficie del sólido y el metal en solución, similar a un fenómeno de fisorción, entre la carga negativa de la superficie del adsorbente y los cationes metálicos presentes en la solución. Comparado con el pseudo-segundo orden, Elovich y modelos de difusión intrapartícula, los cuales se basan en un mecanismo de quimisorción entre el adsorbato y el adsorbente.

4.3.3 Isotermas de adsorción.

En la Tabla 4-3 se presentan los parámetros de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich probados para la adsorción de Cu(II) sobre los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas. El modelo de isoterma de Langmuir es aquel que mejor describe los datos experimentales para el intervalo de concentración estudiado (Figura 4-3); por lo tanto, la adsorción de Cu(II) se realiza como una cobertura en monocapa. Los adsorbentes con mayores capacidades de adsorción fueron *OP-DIC-AC* (107 mg g^{-1}) y *PP-DIC-AC* (48 mg g^{-1}).

La constante de Langmuir K está relacionada con la afinidad del adsorbato con los sitios activos, de modo que cuanto menor sea el valor de K , mayor será la afinidad del adsorbente con el adsorbato. Se observa que los adsorbentes que presentaron menores valores de K fueron *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC*, $0,0016 \text{ L mg}^{-1}$ y $0,0024 \text{ L mg}^{-1}$, respectivamente, de tal forma que estos resultados son un primer indicativo de que la funcionalización realizada con grupos carboxilo favorece la adsorción del catión.

A partir de la comparación de los resultados para cada uno de los adsorbentes preparados frente a las cáscaras crudas, es posible analizar el efecto de cada tratamiento sobre la capacidad de adsorción. Se observa que el tratamiento con etanol mejora ligeramente la capacidad de adsorción de los adsorbentes (aumentos del orden de 1.33 y 1.69 para *OP-OH* y *PP-OH* respectivamente), posiblemente debido a la pérdida de moléculas que proporcionan el color al material, dejando más grupos -OH disponibles en la superficie que pueden interactuar con el metal en solución.

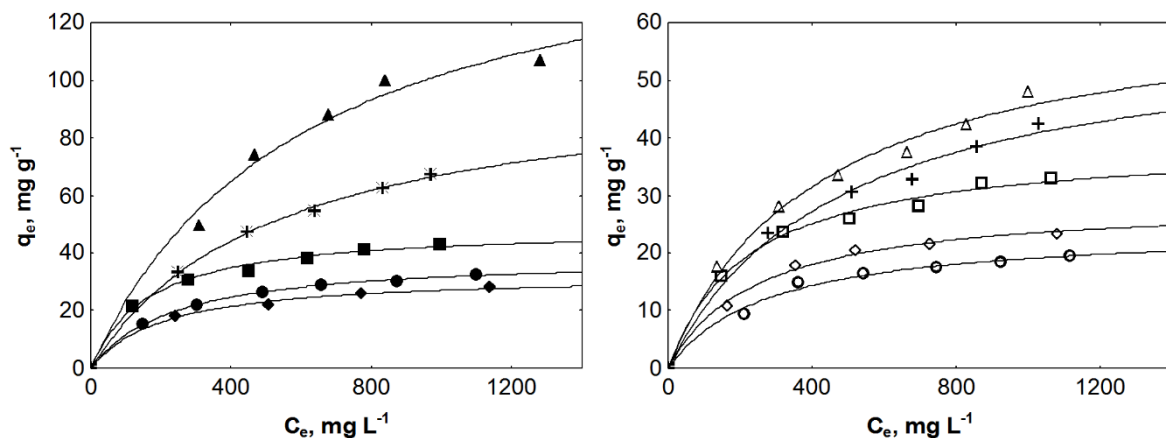


Figura 4-3. Isotermas de adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas: ● OP, ■ OP-OH, * OP-AC, ◆ OP-DIC, ▲ OP-DIC-AC, ○ PP, □ PP-OH, + PP-AC, ◇ PP-DIC, Δ PP-DIC-AC. Aproximación al modelo de isoterma de Langmuir.

El uso de sólo del tratamiento químico para la preparación de los adsorbentes aumenta al doble la capacidad de adsorción del metal (incrementos en el orden de 2.08 y 2.18 para *OP-AC* y *PP-AC* respectivamente), debido a que los adsorbentes tienen un punto de carga cero inferior al pH del adsorbato, así como una mayor cantidad de sitios ácidos comparado con los adsorbentes *OP* y *PP*, de tal forma que la adsorción de es favorable. Estos resultados son similares a los obtenidos anteriormente por Lu y col.,¹ e Izquierdo y col.,¹⁵ quienes ha reportado incrementos en la capacidad de adsorción de Cu(II) sobre cáscaras de naranja en un orden de 2.15 y 2.43 respectivamente, modificando las cáscaras empleando un tratamiento con hidróxido de sodio y ácido cítrico. Sin embargo, el uso de una modificación química posterior al proceso DIC, aumenta la capacidad de adsorción en un orden de 3.31 y 2.47 para *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC*, respectivamente; en primer lugar, debido a que el proceso DIC aumenta la porosidad de las cáscaras, de tal forma que los grupos funcionales de su superficie se encuentran más accesibles, por lo que se encuentran mayor cantidad de sitios activos disponibles que pueden servir como sitios de anclaje para las posteriores funcionalizaciones, tal como es el caso de la realizada con hidróxido de sodio y ácido cítrico, en la cual se añaden grupos carboxilo que mejoran la capacidad de adsorción de Cu(II). Posteriormente, la superficie puede ser modificada de acuerdo al adsorbato de interés, en este caso, se preparó la superficie de los adsorbentes con grupos carboxilo con el fin de aumentar la adsorción de Cu(II).

Tabla 4-3. Parámetros de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich probados para describir la adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas.

<i>Adsorbente</i>	<i>Q_{máx. exp.}</i> (mg g ⁻¹)	<i>Modelo de Langmuir</i>				<i>Modelo de Freundlich</i>			
		<i>Q_{máx}</i> (mg g ⁻¹)	<i>K</i> (L mg g ⁻¹)	<i>R</i>	<i>Error estándar</i>	<i>K_f</i>	<i>1/n</i>	<i>R</i>	<i>Error estándar</i>
OP	32.26	38.88	0.0043	0.9998	0.2007	2.997	0.3447	0.9960	0.9312
OP-OH	43.16	48.95	0.0061	0.9968	1.1044	5.142	0.3108	0.9984	0.7782
OP-DIC	27.28	32.58	0.0047	0.9981	0.6087	3.729	0.2874	0.9992	0.3849
OP-AC	67.34	102.45	0.0019	0.9991	0.7702	2.222	0.4967	0.9995	0.4831
OP-DIC-AC	107.00	163.01	0.0016	0.9946	3.7427	4.025	2.1442	0.9878	5.6577
PP	19.42	24.23	0.0036	0.9953	0.6114	1.722	0.3488	0.9284	0.9284
PP-OH	23.32	29.11	0.0040	0.9976	0.5505	2.143	0.3485	0.9889	1.1954
PP-DIC	32.99	39.27	0.0044	0.9968	0.8497	3.050	0.3444	0.9968	0.8541
PP-AC	42.43	59.67	0.0021	0.9952	1.3125	1.774	0.4551	0.9982	0.5841
PP-DIC-AC	48.02	64.33	0.0024	0.9953	1.4589	3.248	0.3834	0.9984	0.8371

Comparando las capacidades de adsorción obtenidas contra estudios reportados se pone de manifiesto que estos nuevos adsorbentes pueden considerarse prometedores para ser utilizados en procesos de tratamiento de aguas. Existen pocos reportes sobre el uso de las cáscaras de piña para la eliminación de Cu(II). Hu et al., 2011 estudiaron la modificación de estas cáscaras utilizando anhídrido succínico para mejorar su capacidad de adsorción siendo de 29.15 mg g⁻¹; se obtuvo un resultado similar en el presente trabajo empleando el adsorbente *PP-DIC* (32.99 mg g⁻¹), logrando incrementar hasta 48.02 mg g⁻¹ para el adsorbente *PP-DIC-AC*. Acerca de las cáscaras de naranja, la Tabla 4-4 muestra una compilación de los resultados reportados en la literatura para la adsorción de Cu(II) usando diferentes tipos de preparaciones. Se observa que la modificación mediante DIC y el tratamiento químico con hidróxido de sodio y ácido cítrico, realizado en el presente estudio, alcanzaron mayores capacidades de adsorción.

Tabla 4-4. Comparación de las capacidades de adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja dependiendo del tipo de preparación.

Preparación empleando:	Máxima capacidad de adsorción, mg g⁻¹	Referencia
Ácido nítrico	15.27	9
Anhídrido succínico	27.68	10
Cloruro de magnesio	40.37	13
Ácido cítrico	47.05	15
Hidróxido de sodio	50.25	11
Cloruro de potasio	59.77	13
Hidróxido de sodio en combinación con ácido mercaptoacético	70.67	12
Cloruro de calcio	70.73	14
Hidróxido de sodio y ácido cítrico	86.73	15
Pre-tratamiento DIC y modificación con hidróxido de sodio y ácido cítrico	163.01	Presente estudio

En general, los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja tienen una capacidad de adsorción superior a la de las cáscaras de piña, como se observa en la Tabla 4-3. Este efecto se debe a las características superficiales y a la morfología de las cáscaras. Se realizaron estudios de caracterización de los adsorbentes antes y después del proceso de adsorción de Cu(II) con el fin de identificar los fenómenos que ocurren durante la adsorción del metal; estas se muestran en las siguientes secciones.

4.3.4 Termodinámica de adsorción.

El efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción se investigó determinando las isothermas de Cu(II) sobre *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* a distintas temperaturas (25, 35 y 45 ° C) a pH 5. El modelo de isoterma de Langmuir es el que mejor describe los datos experimentales obtenidos, los parámetros que describen este modelo se muestran en la Tabla 4-5, se observa que la adsorción disminuye aumentando la temperatura. La disminución de la capacidad de adsorción puede evaluarse comparando los valores de q_{\max} a las diferentes temperaturas estudiadas. Para una solución diluida de adsorbato, la constante de equilibrio termodinámica de adsorción puede aproximarse razonablemente por la constante de equilibrio de Langmuir, K , y puede usarse para calcular el calor de adsorción, ΔH_{ads} , mediante la Ecuación ^{19,20} :

$$K = k_0 e^{-\Delta H_{\text{ads}}/RT}$$

A partir del ajuste del modelo a los datos experimentales se estimó el calor de adsorción el cual resultó de $\Delta H_{\text{ads}} = -14.49$ y $-10.74 \text{ kJ mol}^{-1}$ para *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC*, respectivamente.

Tabla 4-5. Efecto de la temperatura en las isothermas de adsorción de Cu(II) sobre los adsorbentes OP-DIC-AC and PP-DIC-AC.

Adsorbente	Parámetros isoterma de Langmuir						ΔH_{ads}^1 (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}^2 (kJ mol ⁻¹)
	298.15 K		308.15 K		318.15 K			
	$q_{m\acute{a}x}$	K	$q_{m\acute{a}x}$	K	$q_{m\acute{a}x}$	K		
	(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		
OP-DIC-AC	163.01	0.001671	126.07	0.001443	90.70	0.001156	-14.49	-15.59
PP-DIC-AC	64.33	0.002425	48.72	0.002145	41.37	0.001846	-10.74	-14.30

¹ Calculado por las constantes de Langmuir a diferentes temperaturas.

² Calculado por micro calorimetría de inmersión.

La Figura 4-4 muestra los resultados de los estudios de micro calorimetría de inmersión de los adsorbentes en una solución de Cu(II). Es posible observar el cambio en el flujo de calor producido cuando el adsorbente está sumergido en la solución. Integrando el área bajo la curva es posible determinar esta variación energética, que se asocia al calor de adsorción. El calor obtenido para ambos biosorbentes fue de -15.59 y $-14.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ para *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* respectivamente, de manera que estas pruebas corroboran los resultados obtenidos experimentalmente usando las constantes de equilibrio de Langmuir.

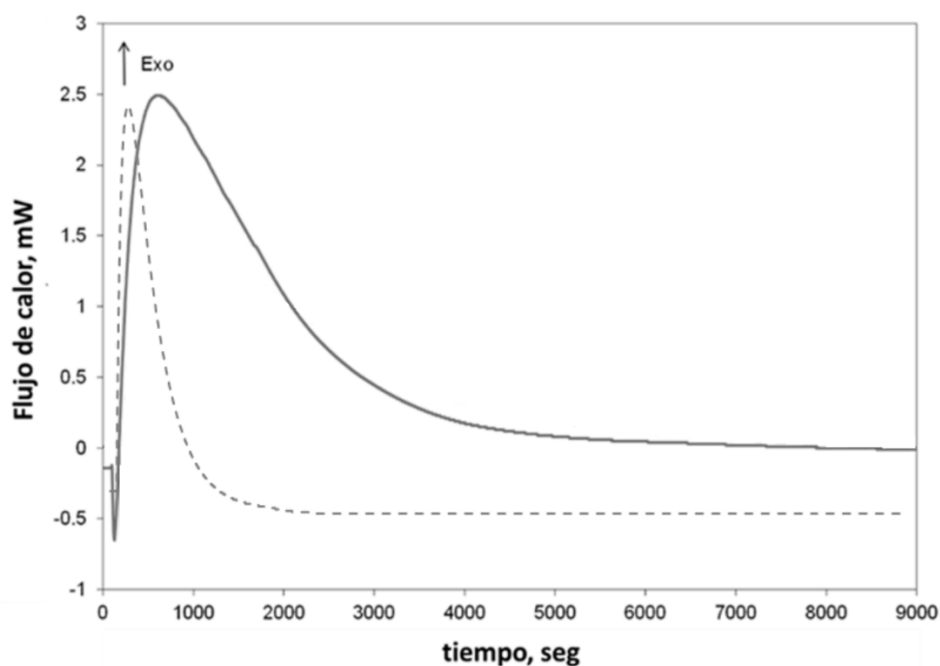


Fig. 4-4. Variación del flujo de calor durante los estudios de micro calorimetría de inmersión del adsorbente *OP-DIC-AC* en: (a) agua, línea discontinua, y (b) una solución de 1000 ppm Cu(II), línea continua.

La magnitud del ΔH_{ads} puede indicar del tipo de adsorción ocurrido, ya que esta puede ser debida a fenómenos de fisisorción o quimisorción. Básicamente, el calor generado durante la adsorción física es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, es decir, en el orden de $2.1 - 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹³. Los valores absolutos de ΔH_{ads} para *OP-DIC-AC*

y *PP-DIC-AC* indican que la adsorción de Cu(II) podría atribuirse a un proceso de adsorción física.

4.3.5 Estudios de espectroscopia EDX.

Se obtuvieron espectros EDX de los adsorbentes previo y posterior a los estudios de adsorción. En la Tabla 4-6 se presenta el porcentaje en peso de los elementos detectados para los adsorbentes *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC*. Para los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja se observaron señales intensas correspondientes a carbón, oxígeno, calcio, aluminio y magnesio debidas a la naturaleza orgánica de las cáscaras. Posterior a los estudios de adsorción de Cu(II) se observó la señal intensa correspondiente al metal adsorbido al material.

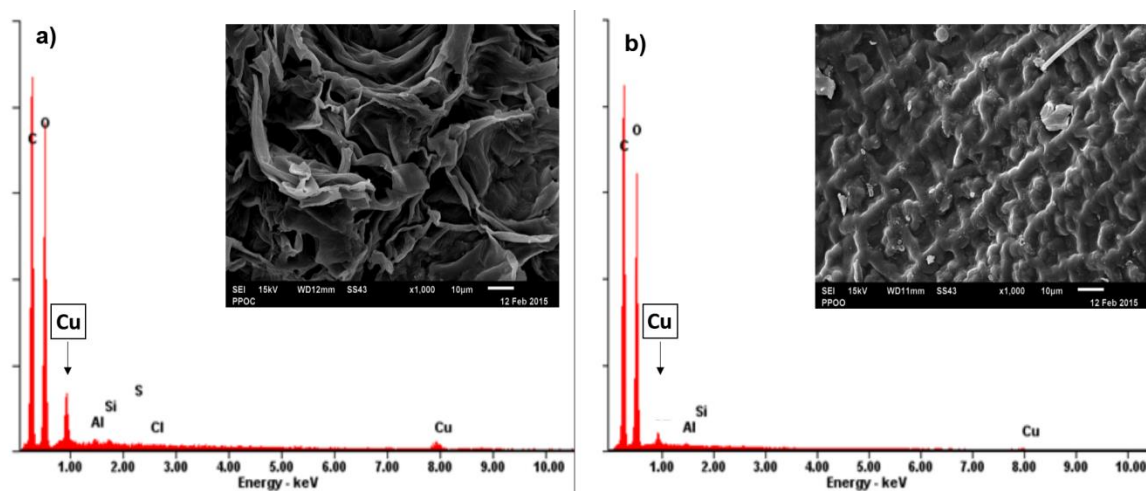


Figura 4-5. Espectro EDX: a) *PP-DIC-AC* + Cu(II) mesocarpio, b) *PP-DIC-AC* + Cu(II) exocarpio.

Para las muestras preparadas a partir de cáscaras de piña se obtuvieron espectros EDX para cada una de las caras del adsorbente (mesocarpio y exocarpio). Previo a los estudios de adsorción se observan señales correspondientes a carbón, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, azufre, fósforo y calcio, debido a la naturaleza de las cáscaras de frutas. Estas señales son las mismas para ambas caras del adsorbente. Para los adsorbentes

preparados con el tratamiento DIC y posterior modificación química las señales predominantes son debidas a carbono y oxígeno. Posterior a los estudios de adsorción se observa la señal correspondiente al metal adsorbido. Cuando se comparan los espectros EDX de ambas caras del adsorbente posterior a los estudios de adsorción de cobre (Figura 4-5), se observa que la detección del metal es mayor en la cara interna del fruto, mesocarpio (Figura 4-5a) en comparación con la cara externa, exocarpio (Figura 4-5b). Este efecto puede ser debido a la morfología del adsorbente, ya que como se observa en las micrografías SEM, el área macroporosa del material se encuentra en la cara interna del adsorbente, mesocarpio, la cual es favorable para que se lleve a cabo la adsorción. Este efecto se observó para todos los adsorbentes independientemente del tipo de preparación.

4.3.6 Estudios de espectroscopia infrarroja.

Se obtuvieron los espectros infrarrojos para todos los adsorbentes preparados previo y posterior a los estudios de adsorción. La Figura 4-6 muestra los espectros para las muestras *OP*, *OP-DIC-AC*, *PP* y *PP-DIC-AC*. En los espectros infrarrojo de los adsorbentes *OP* y *PP* previo a los estudios de adsorción (Fig. 4-6a y 4-6c) se observa un pico amplio e intenso en torno a 3000 – 3600 correspondiente a vibraciones de estiramiento de enlaces –OH²¹. La señal en 2923 cm⁻¹ se atribuye a vibraciones de estiramiento de enlaces C-H de grupos metilo, metileno y grupos metoxi. El pico cercano a 1730 cm⁻¹ muestra la vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo carbonilo presente los grupos carboxilo (-COOH, -COOCH₃) de la pectina, hemicelulosa y lignina de las cascarras de frutas²². El pico alrededor de 1010 cm⁻¹ es debido a la vibración de estiramiento de enlaces C-OH de grupos alcohol y ácidos carboxílicos^{11,13}. Se concluye que las cáscaras de frutas presentan grupos funcionales de tipo R-OH, R-COOH y R-COOCH₃. Para los espectros de los adsorbentes *OP-OH* y *PP-OH* se aprecia un incremento en la intensidad de las señales con respecto a *OP* y *PP*, de tal forma que posterior al lavado con etanol existe una mayor cantidad de grupos disponibles debido a la decoloración del material. Para los adsorbentes *OP-DIC* y *PP-DIC* se observa un efecto similar, el incremento en la intensidad de las señales es aún mayor indicando que posterior al tratamiento DIC existen mayor número de unidades R-OH, R-COOCH y R-COOCH₃ que se encuentran disponibles en la superficie de los adsorbentes.

Tabla 4-6. Porcentaje en peso (Wt%) de los elementos detectados en el espectro EDX para los adsorbentes OP-DIC-AC y PP-DIC-AC previo y posterior a los estudios de adsorción de cobre.

Elemento	Cara interna de la cáscara (Mesocarpio)				Cara externa de la cáscara (Exocarpio)	
	OP-DIC-AC	OP-DIC-AC + Cu(II)	PP-DIC-AC	PP-DIC-AC + Cu(II)	PP-DIC-AC	PP-DIC-AC + Cu(II)
	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %	Wt %
C	55.33	44.05	47.35	43.15	48.67	44.38
O	43.53	48.15	51.91	45.09	49.79	54.10
Na	---	---	0.21	---	0.40	---
S	---	---	0.11	0.30	0.28	0.14
Si	---	---	0.21	0.51	0.17	0.07
P	---	---	0.04	---	0.16	---
Cl	---	---	---	0.20	---	0.10
Al	0.08	0.11	0.09	0.47	0.11	0.21
Ca	0.34	0.35	0.08	---	0.26	---
Mg	0.05	---	---	---	0.16	---
Cu	0.67	7.35	---	10.28	---	1.01

Se obtuvieron mapeos SEM-EDX para los adsorbentes *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* posterior a los estudios de adsorción de cobre (Figura 4-6).

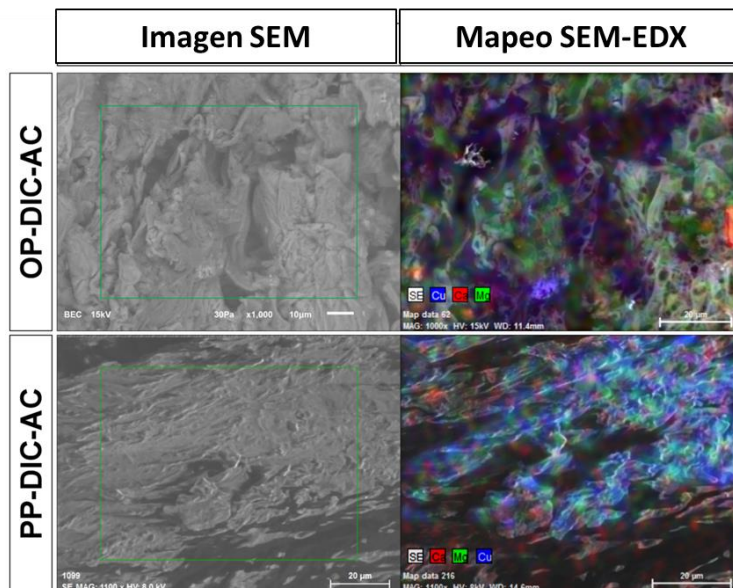


Figura 4-6. Mapeos SEM-EDS para los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas previo y posterior a los estudios de adsorción de Cu(II).

La imagen de la izquierda corresponde a la morfología de los adsorbentes posterior a los estudios de adsorción de Cu(II) sobre la cual se realizó el mapeo. La imagen de la derecha muestra un mapeo EDX de la micrografía SEM. Las zonas marcadas en color morado corresponden a la detección de Cu(II) en la superficie del adsorbente. De acuerdo a lo observado en las imágenes, se propone que el metal se adsorbe principalmente dentro y alrededor de las cavidades o poros del material, de tal forma que la adsorción se realiza rápidamente en los sitios externos rápidamente accesibles y de forma lenta en los sitios internos que son menos accesibles.

Este efecto puede ser atribuido a la auto-vaporización de compuestos volátiles y algunas otras moléculas orgánicas pequeñas debido a la abrupta caída de presión durante el tratamiento DIC²³ así como al aumento de porosidad del material de tal forma que se tiene

acceso a mayor cantidad de sitios disponibles. La información obtenida a partir de los espectros de estos adsorbentes corrobora los resultados obtenidos en la determinación de sitios activos (Tabla 4-1) donde se muestra que el total de sitios activos se encuentra en función del tipo de preparación; se observa que el incremento en la intensidad de las señales de los espectros FTIR se relaciona con la cantidad de sitios activos disponibles.

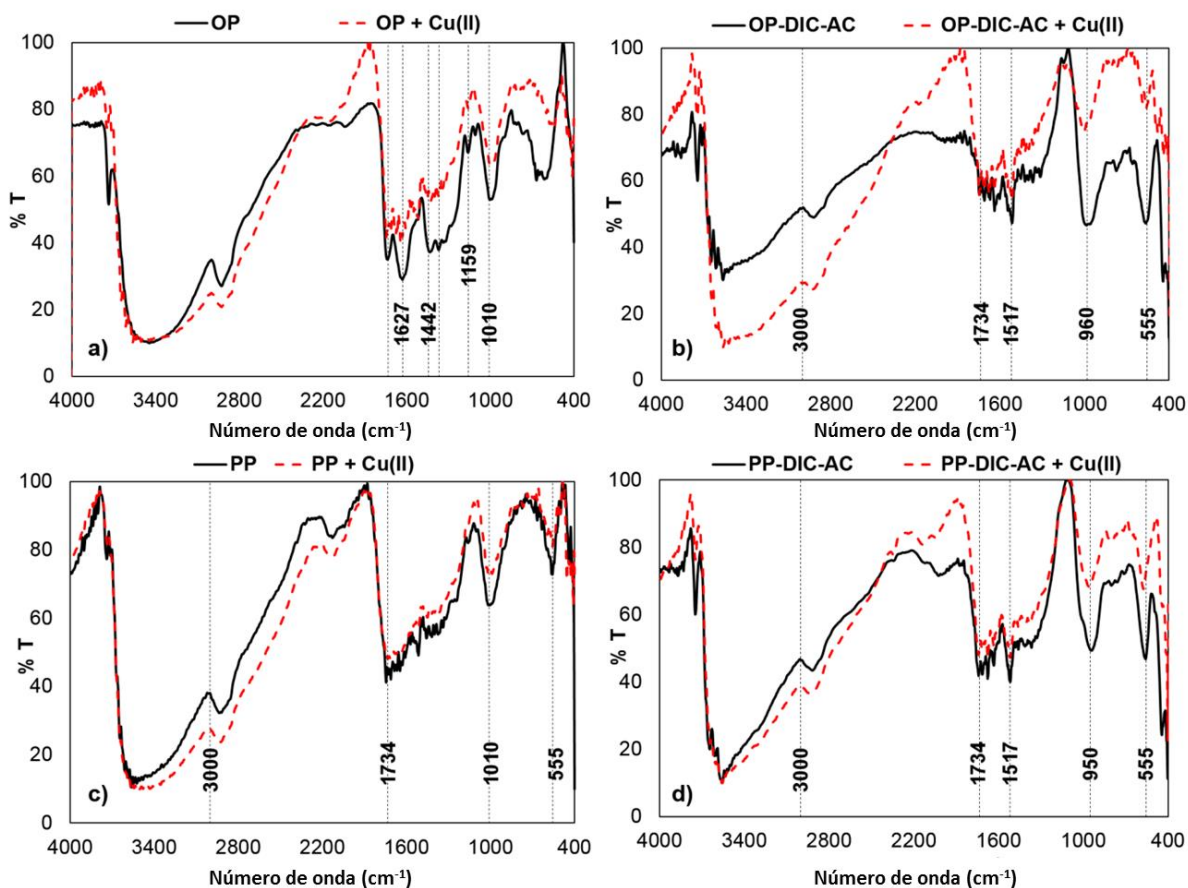


Fig. 4-7. Espectros FTIR para los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas previo y posterior a los estudios de adsorción de Cu(II): a) OP, b) OP-DIC-AC, c) PP, d) PP-DIC-AC.

Durante la preparación de los adsorbentes *OP-AC*, *PP-AC*, *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* se empleó ácido cítrico a 80°C con la finalidad de formar como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa de las cáscaras de piña para formar un enlace éster y aumentar la

cantidad de grupo carboxilo en la superficie ¹⁸. Esta modificación se observa en los espectros *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* (Fig. 4-7b y 4-7d) donde se aprecia una intensidad alterada en la región 3000 – 3600 cm^{-1} , atribuida a interacciones moleculares producidas por grupos –COOH. Además, se aprecia que la señal a 1010 cm^{-1} se desplaza a la región 960 – 875 cm^{-1} , la cual es atribuida a la torsión fuera del plano del dímero del grupo carboxilo ²⁴. Se concluye que posterior a la modificación estos adsorbentes presentan mayor cantidad de grupos carboxilo. En los espectros infrarrojos de todos los adsorbentes posterior a los estudios de adsorción (Figura 4-7c y 4-7d) se observa la disminución en la intensidad de las señales indicando la interacción del metal con los grupos R-OH, R-COOH y –COOCH₃ presentes en la superficie del adsorbente. Se obtuvieron espectros infrarrojos para todos los adsorbentes con diferentes cantidades del metal adherido, todos presentaron el mismo comportamiento que se muestra en la Figura 4-8, observándose que la disminución de las señales es proporcional a la cantidad de metal adsorbido, de tal forma que debido a lo voluminoso del metal adsorbido se impide la vibración de los enlaces de los grupos funcionales ¹⁵.

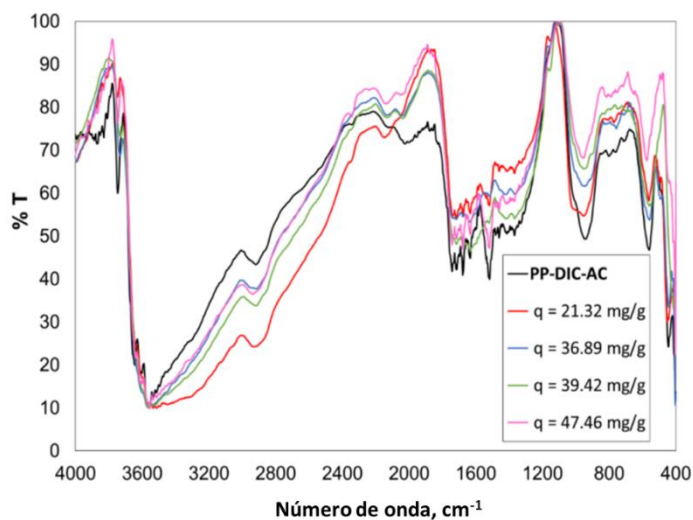


Figura 4-8. Espectros FTIR para el adsorbente *PP-DIC-AC* con diferentes cantidades de *Cu(II)* adsorbido.

4.3.8 Mecanismo de adsorción.

Se estudió el uso de cáscaras de frutas como biosorbente para el Cu(II), evaluando diferentes tipos de modificaciones y los resultados han demostrado que el tratamiento por DIC, seguido por el tratamiento químico con hidróxido de sodio y ácido cítrico, incrementa considerablemente la capacidad de adsorción. Sin embargo, el mecanismo de adsorción del metal sobre los biosorbentes modificados aún se encuentra en discusión. Li y col.,^{18,25} han reportado uno de los mejores métodos para preparar biosorbentes a partir de cáscaras de naranja usando una modificación con hidróxido de sodio y posterior tratamiento con ácido cítrico; esta preparación fue evaluada para adsorción de Cd(II), Zn(II), Co(II) y Ni(II), logrando incrementar las capacidades de adsorción en comparación con las cáscaras crudas. Adicionalmente, Lu y col.,¹ evaluaron el mismo tratamiento químico para la adsorción de Cu(II) empleando cáscaras de naranja obteniendo las mayores capacidades de adsorción para un pH 4.5 - 5.5. Estos estudios de investigación propusieron que la mejora de la capacidad de adsorción se debe a la introducción de grupos carboxilo en la superficie adsorbente durante su preparación, que están implicados en la adsorción de metal, sin embargo, la discusión debe centrarse en si esta interacción se debe a fenómenos de quimisorción o fisorción. Por otro lado, Izquierdo y col.,¹⁵ en un estudio similar, sugieren que uno de los mecanismos involucrados en la adsorción del metal podría ser el intercambio iónico entre los cationes (calcio y magnesio) presentes en la superficie del biosorbente y el metal en la solución. En el presente estudio, los biosorbentes preparados fueron analizados para dilucidar el mecanismo de adsorción de Cu(II). En el espectro infrarrojo después de la adsorción de Cu(II), no se observaron nuevas bandas que podrían atribuirse a la formación de un nuevo enlace entre el metal y los grupos carboxilo. Además, el espectro de EDX no proporciona información para concluir que hay un intercambio de iones durante la adsorción, debido a que en los biosorbentes modificados no hay señales asociadas con calcio y magnesio en la superficie de biosorbente. Por otra parte, los estudios termodinámicos mostraron que el calor de adsorción asociado con los biosorbentes *OP-DIC-AC* y *PP-DIC-AC* es de -13.78 ± 2.10 kJ mol⁻¹, en promedio. Estos valores están en el intervalo de 2.1 - 20.9 kJ mol⁻¹, por lo tanto, la adsorción puede asociarse con un fenómeno de fisorción y puede descartarse cualquier fenómeno debido a quimisorción. Debido a esto, también es posible descartar los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula, que proponen que el

paso limitante de la tasa de adsorción es debido a fenómenos de quimisorción entre el adsorbato y el adsorbente. Además, a partir de la cinética de adsorción y los estudios SEM-EDX, se propone que la adsorción se realiza rápidamente al inicio del proceso debido a que el metal se adsorbe principalmente dentro y alrededor de las cavidades o poros del material, de tal forma que la adsorción se realiza rápidamente en los sitios externos rápidamente accesibles y de forma lenta en los sitios internos que son menos accesibles.

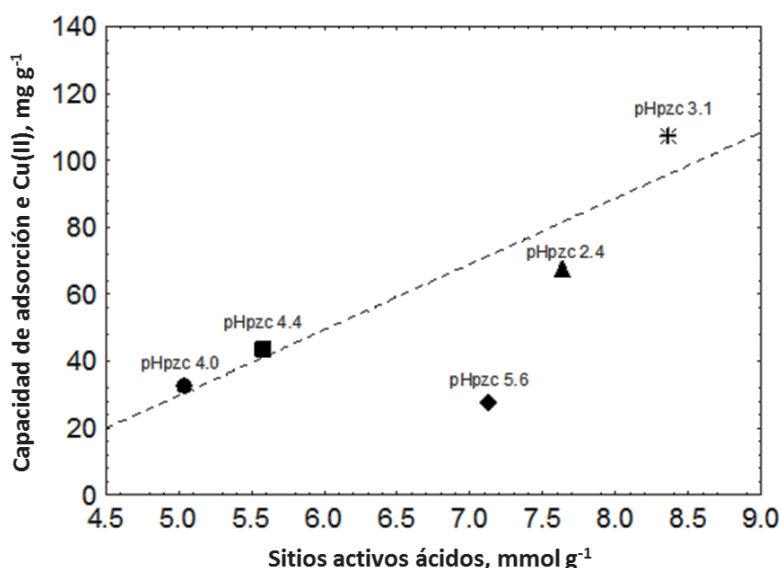


Figura 4-9. Relación entre los sitios activos ácidos disponibles en la superficie de los adsorbentes y su capacidad de adsorción de Cu(II). Adsorbentes: ● OP, ■ OP-OH, ◆ OP-DIC, ▲ OP-AC, * OP-DIC-AC. pH_{pzc} = Punto de carga cero.

La Figura 4-9 muestra la relación de la química superficial de los biosorbentes con la capacidad de adsorción del cobre en solución. Se observa que el aumento de la capacidad de adsorción es directamente proporcional a la cantidad de sitios activos disponibles cuando el punto de carga cero del adsorbente es menor que el pH al que se llevan a cabo estudios de adsorción. A pH 5, los grupos oxigenados de los biosorbentes donan un protón y dejan la superficie del biosorbente cargada negativamente (pH_{pzc} < pH 5). Debido a la disociación del CuSO₄, la especie predominante a pH 5 es Cu(II) que se adhiere a los biosorbentes por atracción de fuerzas electrostáticas con una energía de adsorción asociada del orden de –

$13.78 \pm 2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Debido a esto, se propone que el modelo de isoterma de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción en comparación con el modelo de Freundlich, porque debido a la atracción de cargas, es capaz de formarse solo una monocapa sobre la superficie del adsorbente incapaz de interactuar con una segunda capa de adsorbato.

4.4 Conclusiones.

En este capítulo se evaluó la cinética, equilibrio y termodinámica del mecanismo de adsorción de Cu(II) sobre biosorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas empleando un proceso de secado al vacío DIC y modificación una posterior modificación química. La capacidad de adsorción de Cu(II) por este tratamiento, *OP-DIC-AC*, aumentó en el orden de 4.19 veces la capacidad de adsorción en comparación con las cáscaras sin modificación. Se propuso un mecanismo de adsorción de acuerdo con los resultados: La adsorción de Cu(II) es un fenómeno de fisisorción, en el que el metal se adhiere a la superficie del biosorbente por fuerzas de atracción electrostática con energías de unión en promedio $- 13.78 \pm 2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$; además, el Cu(II) se enlaza predominantemente sobre los grupos carboxílicos sobre la superficie del biosorbente. El valor de las energías de enlace sugiere que la desorción del Cu(II) es factible y los biosorbentes pueden ser utilizados en repetidos ciclos de adsorción y desorción.

Referencias.

1. Lu, D. *et al.* Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **95**, 145–152 (2009).
2. PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente). *Presenta PROFEPA denuncia penal contra responsables de derrame en río Bacanuchi.* http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/6230/1/mx.wap/presenta_profepa_denuncia_penal_contra_responsables_de_derrame_en_rio_bacanuchi.html. Consulted: 29-01-2017. (2014).
3. Estevez, D. No apology from mining tycoon German Larrea for worst ecological disaster in Mexico's history. *Forbes*. URL: <http://www.forbes.com/site/s/doliaest> (2014).

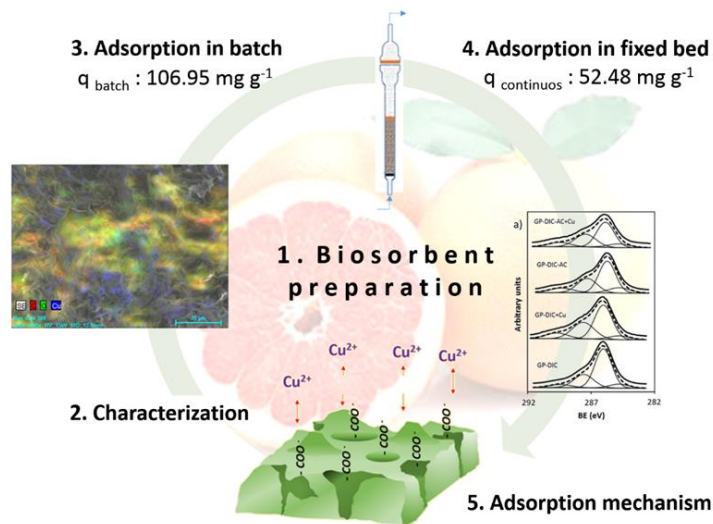
4. Bilal, M. *et al.* Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *J. Hazard. Mater.* **263**, 322–333 (2013).
5. Shakoor, M. B. *et al.* Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **46**, 467–499 (2016).
6. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* **97**, 219–243 (2003).
7. Chen, J. P., Wu, S. & Chong, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon N. Y.* **41**, 1979–1986 (2003).
8. Demiral, H. & Güngör, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *J. Clean. Prod.* **124**, (2015).
9. Lasheen, M. R., Ammar, N. S. & Ibrahim, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sci.* **14**, 202–210 (2012).
10. Hu, X., Zhao, M., Song, G. & Huang, H. Modification of pineapple peel fibre with succinic anhydride for Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ removal from aqueous solutions. *Environ. Technol.* **32**, 739–746 (2011).
11. Feng, N. C., Guo, X. Y. & Liang, S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **20**, s146–s152 (2010).
12. Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F. & Qinghua, T. Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **73**, 10–14 (2009).
13. Liang, S., Guo, X., Feng, N. & Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **174**, 756–762 (2010).
14. Feng, N. C. & Guo, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **22**, 1224–1231 (2012).
15. Izquierdo, M., Marzal, P. & Lens, P. N. L. Effect of Organic Ligands on Copper(II) Removal from Metal Plating Wastewater by Orange Peel-based Biosorbents. *Water, Air, Soil Pollut.*

224, (2013).

16. Romero-Cano, L. A., Gonzalez-Gutierrez, L. V. & Baldenegro-Pérez, L. A. 'Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and Phenol removal'. *Ind. Crops Prod.* (2016).
17. Leyva-Ramos, R. in *Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones* (ed. Moreno-Piraján, J. C.) 155–207 (2007).
18. Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y. & Luo, F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 69–75 (2007).
19. Leyva, R. *et al.* Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado. **48**, 196–202 (2004).
20. Liu, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1981–1985 (2009).
21. Gnanasambandam, R. & Proctor, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chem.* **68**, 327–332 (2000).
22. Feng, N., Guo, X. & Liang, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* **164**, 1286–1292 (2009).
23. Besombes, C., Berka-Zougali, B. & Allaf, K. Instant controlled pressure drop extraction of lavender essential oils: Fundamentals and experimental studies. *J. Chromatogr. A* **1217**, 6807–6815 (2010).
24. Gusev, S.S.; Ermolenko, N. Absorption spectra in the 1500 - 1800 and 3000 - 6000 cm⁻¹ ranges for cellulose containing acetyl and carboxyl groups. *J. Appl. Spectrosc.* **2**, 429–433 (1965).
25. Li, X. *et al.* Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 512–521 (2008).

Capítulo V

“Cáscaras de toronja como adsorbente:
Caracterización y uso en modo estático y en
columna de lecho fijo para la remoción de
Cu(II) presente en aguas residuales”



Capítulo 5

Cáscaras de toronja como adsorbente: Caracterización y uso en modo estático y en columna de lecho fijo para la remoción de Cu(II) presente en aguas residuales

Una vez obtenido el adsorbente con mayor capacidad de adsorción de Cu(II) en los estudios por lotes presentados en el capítulo anterior, se realizaron estudios en flujo continuo. Se diseñó un sistema experimental a escala laboratorio que consistió en un recipiente de 20 L de capacidad el cual contenía la solución de Cu(II) a tratar, mediante una bomba peristáltica se introdujo la solución a una columna de lecho fijo empacada con el material adsorbente y a la salida de la columna se colocó un auto muestreador para estudiar la remoción del metal en condiciones de flujo continuo. Se evaluaron distintas alturas del lecho y se obtuvieron las curvas de ruptura que representan la cinética de adsorción del proceso, a partir de los datos experimentales se obtuvo un modelo matemático que predice el tiempo de ruptura de la columna empleando la concentración inicial del adsorbato y la altura del lecho, con estos parámetros es posible proyectar el uso de esta tecnología a mayor escala. Así también, se determinó la máxima capacidad de adsorción en flujo continuo del lecho empacado ($q_{\text{máx}} = 52.48 \text{ mg g}^{-1}$), así como la cantidad mínima de adsorbente requerida para tratar un litro de agua (24 g). Finalmente se realizaron estudios de caracterización para dilucidar el mecanismo de adsorción. A partir de los resultados obtenidos se muestra que es factible el empleo de esta tecnología para ser aplicada como filtros para la remoción de compuestos tóxicos presentes en el agua empleando un material adsorbente eficiente, de fácil preparación y amigable con el ambiente.

5.1 Introducción.

Uno de los metales pesados con mayor presencia en las aguas residuales es el cobre, debido a las grandes cantidades de Cu(II) liberados a cuerpos de agua procedentes de

efluentes no tratados de industrias como la minería, la fundición, la galvanoplastia etc. Un ejemplo de esto es el desastre ecológico ocurrido en 2014 en el noreste de México, donde 40,000 m³ de sulfato de cobre fueron derramados por la industria de la minería, afectando ríos y lagos de la región ¹. Se tiene conocimiento que la presencia excesiva de Cu(II) en estos cuerpos de agua genera serios problemas ecológicos y graves daños a la salud ². Muchos grupos de investigación han estudiado diferentes tipos de tecnologías para eliminar el Cu(II) de las aguas residuales, siendo la adsorción la opción más atractiva debido a la disponibilidad de tecnologías rentables, tales como los adsorbentes alternativos de bajo costo. En la literatura, se informa que diferentes tipos de biomásas inactivas se han utilizado para preparar este tipo de materiales, sin embargo, los estudios publicados a la fecha muestran que es necesario realizar tratamientos físicos y/o químicos durante su preparación con el fin de obtener altas capacidades de adsorción de iones metálicos ³, incluso mayores a las reportadas para carbones activados comercialmente disponibles ^{4,5}.

Las cáscaras de frutas se encuentran entre las biomásas inactivas más estudiadas para la preparación de adsorbentes alternativos, debido a su abundancia como residuos en la industria alimentaria. La mayoría de los estudios de adsorción que muestran el empleo de estos residuos como materiales adsorbentes, se centran en el proceso de adsorción en modo estático, sin embargo, para que este proceso pueda ser considerado para emplearse como tecnología de tratamiento de aguas residuales, es necesario que: (a) los adsorbentes puedan prepararse a partir de materiales fácilmente disponibles; (b) los materiales adsorbentes presenten una cinética rápida y una elevada capacidad de adsorción; (c) el proceso pueda desarrollarse en modo continuo (generalmente en columnas de lecho fijo); y (d) se comprenda el mecanismo de adsorción para diseñar materiales adsorbentes selectivos al adsorbato de interés a remover. Por lo tanto, sigue siendo necesario estudiar las modificaciones de materiales que mejoren la capacidad de adsorción para la remoción de Cu(II), así como el diseño y la optimización de una columna de adsorción de lecho fijo.

Con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de materiales adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas, se han evaluado varias modificaciones químicas. De entre ellas, la que más ha resultado de interés para la remoción de Cu(II) en solución acuosa es la reportada por Li y col., ^{6,7} Lu y col., ⁸ e Izquierdo y col., ⁹, quienes han propuesto

una modificación de las cáscaras de cítricos empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico, debido a que han obtenido excelentes capacidades de adsorción para la remoción del ion metálico en experimentos en modo estático. Esta mejoría en la capacidad de adsorción de los materiales se debe a la interacción entre los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente y el catión metálico en solución. Sin embargo, todavía se encuentra en discusión si el mecanismo de adsorción es debido a fenómenos de quimisorción o fisorción. Por lo que se requiere más información para lograr elucidar el mecanismo de adsorción.

El presente estudio muestra la evaluación de un tratamiento adicional para completar la preparación de estos adsorbentes alternativos modificados químicamente. Con el fin de mejorar sus capacidades de adsorción, se empleó un tratamiento físico conocido como Descompresión Instantánea Controlada (DIC), debido a que con este tratamiento se logró una modificación en las propiedades texturales de los materiales otorgándoles mayor porosidad^{10,11}. Se realizaron estudios de adsorción en modo estático con el objetivo de evaluar el efecto de preparación sobre la capacidad de adsorción de Cu(II); posteriormente, se realizaron estudios de adsorción en modo continuo empleando una columna de lecho fijo. Finalmente, se realizó la caracterización de los adsorbentes preparados previo y posterior a la adsorción del metal mediante porosimetría de intrusión de mercurio, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia FTIR, EDX y XPS, para obtener información adicional que permita elucidar el mecanismo de adsorción del ion metálico. A partir de todo el análisis presentado, se propone que es factible el uso de estos nuevos materiales adsorbentes en procesos de tratamiento de aguas residuales.

5.2 Experimental (materiales y métodos).

Se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de toronja (*Citrus x Paradisi*) siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, sección 2.1.1 (Muestras *GP* y *GP-DIC*) las cuales fueron funcionalizadas empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico, Capítulo 2, sección 2.1.2 (Muestras *GP-AC* y *GP-DIC-AC*). Los adsorbentes preparados fueron caracterizados empleando porosimetría de intrusión de mercurio (Capítulo 2, sección 2.5.2), microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (Capítulo 2, sección 2.5.3), determinación de sitios activos y punto de carga cero (Capítulo 2, sección

2.6.1), espectroscopia infrarroja (Capítulo 2, sección 2.6.4) y espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (Capítulo 2, sección 2.6.6).

Los estudios de adsorción de Cu(II) en modo estático se realizaron siguiendo la metodología presentada en el Capítulo 2, sección 2.7, y los datos experimentales fueron analizados de acuerdo a los modelos matemáticos descritos en el Capítulo 2, secciones 2.7.1 y 2.7.2.

Los estudios de adsorción en flujo continuo se realizaron con el adsorbente que presentó la mayor capacidad de adsorción en modo estático. Los estudios se realizaron empleando el sistema experimental descrito en el Capítulo 2, sección 2.8, Figura 1-3. A partir de los datos experimentales obtenidos para distintas alturas del lecho se construyeron las curvas de ruptura las cuales se ajustaron a los modelos de BDST y EBCT (Capítulo 2, sección 2.8.1) para obtener los parámetros de diseño para un sistema de adsorción en flujo continuo. Una vez establecida la altura del lecho, se construyeron curvas de ruptura a distintas concentraciones iniciales del efluente para estudiar la cinética y equilibrio de adsorción del proceso en modo continuo, para lo cual las curvas de ruptura obtenidas se ajustaron a los modelos de Adams – Bohart (Capítulo 2, sección 2.8.2.1), modelo de Thomas (Capítulo 2, sección 2.8.2.2), modelo de Yoon y Nelson (Capítulo 2, sección 2.8.2.3) y modelo de Dosis – Respuesta (Capítulo 2, sección 2.8.2.4).

5.3 Resultados y discusión.

5.3.1 Caracterización y preparación de adsorbentes.

Con el objetivo de visualizar las características morfológicas, así como los cambios producidos en los materiales debido a las preparaciones estudiadas, se examinaron los adsorbentes mediante microscopia electrónica de barrido. Es posible apreciar que las cáscaras de toronja, *GP* (Fig. 1a) presentan como principal característica la presencia de cavidades o poros mayores a 50 nm, por lo que pueden considerarse como materiales macro porosos. Al comparar la micrografía del biosorbente *GP-DIC* (Fig. 1b) con *GP* (Fig. 1a) se aprecia el efecto del tratamiento DIC, ya que el material se vuelve más irregular y más poroso; así también se puede observar que la preparación no ocasiona la destrucción del material.

Un resumen de las propiedades texturales de los adsorbentes preparados se presenta en la Tabla 5-1; así también, la Figura 5-2 muestra la distribución de tamaño de poro. Los datos recogidos muestran que todos los materiales son macroporosos, lo cual es consistente con las imágenes SEM obtenidas para todas las muestras.

Tabla 5-1. Características texturales de los adsorbentes determinadas por porosimetría de intrusión de mercurio.

Adsorbente	Volumen total de intrusión cm ³ g ⁻¹	Área total de poros m ² g ⁻¹	Diámetro medio de poro (volumen) µm	Diámetro medio de volumen (área) nm	Diámetro medio de poro (4V/A) nm	Densidad aparente 0.0035 MPa g cm ⁻³	Densidad aparente del esqueleto g cm ⁻³	Porosidad %
GP	0.494	8.1	26.9	10.4	244.0	0.86	1.50	42.58
GP-AC	0.275	7.5	93.3	8.9	147.1	1.06	1.49	29.11
GP-DIC	0.772	9.2	26.8	14.9	335.5	0.70	1.51	53.88
GP-DIC-AC	0.341	7.0	26.3	10.2	196.3	1.01	1.54	34.50

Los resultados muestran que el uso de la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) durante la preparación de los adsorbentes modifica la morfología del material. Comparando la distribución de tamaño de poro de la muestra *GP-DIC* contra la del biosorbente *GP* se puede apreciar que el uso de esta tecnología es factible, ya que incrementa la porosidad del material. Posterior al uso de DIC (muestra *GP-DIC*) se crea una nueva estructura más porosa, con diámetro medio de poro de 335.5 nm comparados contra 244.0 nm para las cáscaras sin tratamiento (muestra *GP-DIC*), es decir, mediante el uso de DIC es posible incrementar la porosidad del material un 26.53 %. Así también, la densidad aparente de *GP-DIC* es menor que la de todos los adsorbentes estudiados, lo cual es importante al preparar un material para su uso en sistemas de adsorción de lecho fijo, ya que esta propiedad es una medida del grado de empaquetamiento del material.

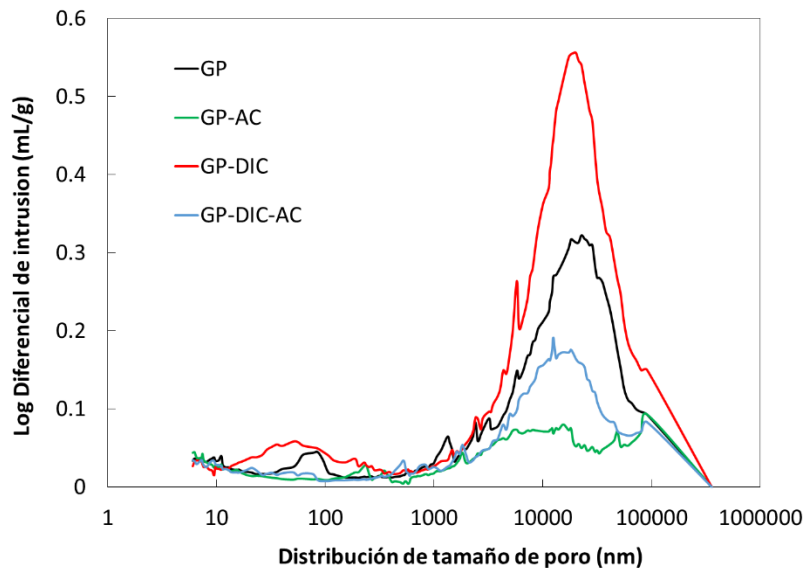


Fig. 5-2. Distribución del tamaño de poro de los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja.

Se puede observar que posterior al empleo de modificaciones químicas durante la preparación de los adsorbentes, disminuye el área total de poros, por lo que se propone que este efecto es debido a que durante el tratamiento químico se adhieren grupos carboxilo a la superficie de los adsorbentes, haciendo menos accesible la intrusión del mercurio. Sin embargo, comparando la porosidad del biosorbente *GP-AC* contra *GP-DIC-AC*, puede observarse que posterior al tratamiento químico aún sigue apreciándose el efecto de la tecnología DIC con un incremento en la porosidad del 18.15%.

Los resultados de la determinación de sitios activos y punto de carga cero (pH_{pzc}) se muestran en la Tabla 5-2. Como se puede observar, el adsorbente *GP* presenta mayoritariamente sitios activos ácidos. El uso del tratamiento DIC incrementa la cantidad de sitios ácidos en un orden de 1.23, este efecto puede ser debido a la modificación en la estructura del material, ya que posterior al tratamiento DIC se crea una nueva estructura porosa haciendo que los sitios activos sean más accesibles.

Tabla 5-2. Determinación de sitios activos y punto de caga cero de los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja.

Adsorbentes	Sitios ácidos (mmol g ⁻¹)				Sitios básicos totales (mmol g ⁻¹)	pH _{pzc}
	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Total		
GP	7.54	2.50	0.00	10.04	0.04	4.8
GP-DIC	10.04	0.00	2.50	12.54	0.00	2.0
GP-AC	10.04	0.00	5.00	15.04	0.00	4.6
GP-DIC-AC	10.04	0.00	5.00	15.04	0.00	2.1

Los tratamientos químicos utilizados en la preparación de los adsorbentes incrementan la cantidad de sitios activos en el orden de 1.40 para *GP-AC* y 1.72 para *GP-DIC-AC*. Este efecto es debido a que al emplear hidróxido de sodio durante la preparación se promueve la reacción de des-metilación de los grupos $-\text{COOCH}_3$, presentes en la pectina y lignina de las cáscaras de toronja, formando nuevos grupos $-\text{COO}^-$. Así también, durante el tratamiento con ácido cítrico se utiliza calor para formar como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa de las cáscaras de toronja para formar un enlace éster y aumentar la cantidad de grupos carboxilo en la superficie de los adsorbentes ⁷.

Estudios previos demuestran que las mayores capacidades de adsorción de Cu(II) se obtienen sobre biosorbentes que presentan un $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH } 5$, por lo que se puede considerar que la adsorción del metal será favorable para todos los biosorbentes preparados ya que el pH_{pzc} de los biosorbentes se encuentra en un rango de 2.0 – 4.8.

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales disponibles en la superficie de los adsorbentes se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja. Al comparar los espectros de *GP* con *GP-DIC* es posible apreciar que el tratamiento DIC no ocasiona cambios en la química superficial del material, sin embargo la intensidad de las señales del espectro incrementan, lo cual puede ser atribuido a que posterior al tratamiento DIC existen mayor cantidad de sitios activos disponibles, tal como se observa en la determinación por el método de Boehm, de forma similar a lo reportado por Romero-Cano y col., ¹¹ donde se evaluó el empleo de DIC para preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de naranja y piña. A

partir de los espectros infrarrojos se puede concluir que los grupos funcionales en los biosorbentes preparados son principalmente grupos $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$ y $-\text{OH}$ debidos a la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina en las cáscaras de toronja.

Las modificaciones químicas empleando hidróxido de sodio y ácido cítrico incrementan la cantidad de grupos carboxilo en la superficie de los adsorbentes (muestras *GP-AC* y *GP-DIC-AC*), Fig. 5-3. Este efecto se puede apreciar en los espectros FTIR a una longitud de onda de 3550 cm^{-1} (región de $-\text{OH}$) en donde la señal se ve alterada y el pico a 1010 cm^{-1} se vuelve más angosto, debido a interacciones moleculares producidas por grupos $-\text{COOH}$ o a un modo alterado de esterificación. Así también se puede apreciar que posterior al tratamiento químico se intensifica la señal a 1730 cm^{-1} , la cual es atribuida a la presencia de grupos carboxilo ⁶.

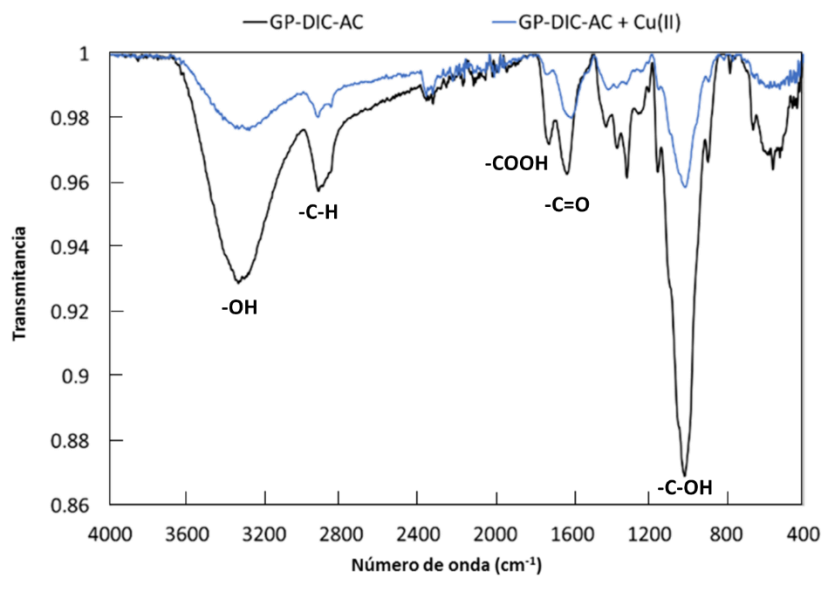


Fig. 5-3. Espectros FTIR de los adsorbentes funcionalizados preparados a partir de cáscaras de toronja previo y posterior a la adsorción de Cu(II).

5.3.2 Estudios de adsorción de Cu(II).

Las máximas capacidades de adsorción para cada uno de los adsorbentes se obtuvieron ajustando los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir. Las isotermas obtenidas se presentan en la Figura 5-4 y los parámetros del modelo se encuentran en la Tabla 3. Se aprecia que los datos tienen buen ajuste al modelo matemático para todos los adsorbentes, de tal forma que predomina el proceso de cobertura en monocapa. Las capacidades de adsorción obtenidas se encuentran en función del tipo de preparación del material: $GP-DIC-AC > GP-AC > GP-DIC > GP$.

Al comparar las isotermas de adsorción de los adsorbentes funcionalizados contra aquellos que no tienen tratamiento químico, es posible apreciar el efecto de cada una de las preparaciones probadas en la capacidad de adsorción del material. Para el biosorbente *GP-DIC* puede apreciarse un incremento en la capacidad de adsorción en el orden de 1.3. Mientras que para los adsorbentes modificados con tratamientos químicos posteriores se obtienen incrementos en el orden de 1.5 y 1.7 para *GP-AC* y *GP-DIC-AC* respectivamente.

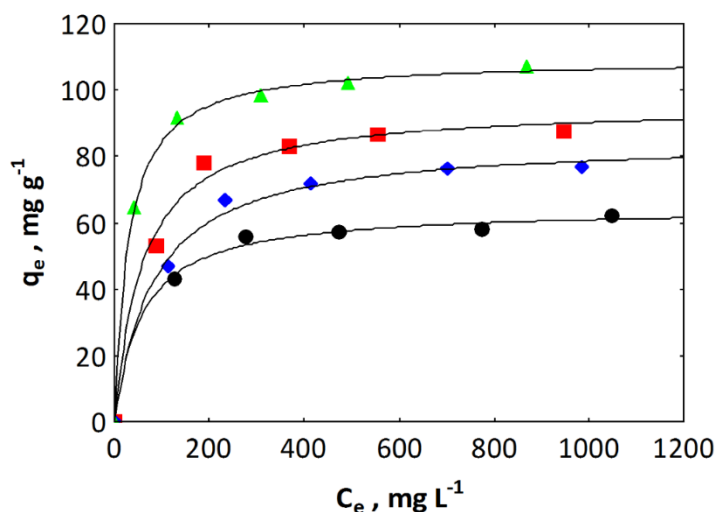


Fig. 5-4. Isotermas de adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de frutas: ● GP, ◆ GP-DIC, ■ GP-AC, ▲ GP-DIC-AC. Las líneas continuas representan la predicción del modelo de Langmuir. Condiciones de operación: 0.4 g de adsorbente, 100 mL de adsorbato, 25 °C, 180 rpm y pH 5.

Es importante destacar que estos incrementos en la capacidad de adsorción son proporcionales al aumento en la cantidad de sitios activos, mostrados en la sección 5.3.1, de tal forma que el mecanismo de adsorción es debido a los grupos funcionales ácidos que interaccionan con el metal en solución.

Tabla 5-3. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir para la adsorción de Cu(II) sobre los adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja.

<i>Adsorbente</i>	$q_{max. exp.}$ (mg g ⁻¹)	<i>Parámetros modelo Langmuir</i>		
		q_{max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R
GP	62.04	64.40	0.0172	0.9979
GP-AC	87.38	95.62	0.0168	0.9957
GP-DIC	76.80	85.09	0.0120	0.9974
GP-DIC-AC	106.95	109.28	0.0340	0.9994

Un caso especial ocurre con el adsorbente *GP-DIC-AC*, si se compara la capacidad de adsorción obtenida contra la alcanzada por *GP-AC* se observa que esta es mayor en un orden de 1.22, sin embargo la cantidad de sitios activos puede considerarse la misma para ambos adsorbentes (Tabla 5-2), de tal forma que el incremento en la capacidad de adsorción es debido al uso de la DIC como pre-tratamiento, ya que al comparar el porcentaje de porosidad de ambos biosorbentes se aprecia que *GP-DIC-AC* es mayor a *GP-AC* en un orden de 1.18, de tal forma que la nueva estructura creada por el tratamiento DIC tiene una mayor superficie de contacto donde puede adherirse el metal, tal como se observa en los mapeos SEM-EDX posterior a la adsorción del metal, donde es posible apreciar que el metal se adhiere principalmente dentro y alrededor de los poros del material (Figura 5-1f).

Tomando en consideración los resultados anteriores, el mecanismo de adsorción del metal puede explicarse como una interacción entre los grupos funcionales ácidos presentes en la superficie de los adsorbentes, los cuales interactúan con los iones metálicos en solución.

A partir de los espectros FTIR posterior a la adsorción del metal (Fig. 5-3), se puede apreciar que todas las bandas de absorción disminuyen en intensidad, pero no hay señales adicionales o desplazamiento de alguna de ellas, lo que sugiere que la interacción con el ion metálico no se debe a la formación de complejos en la superficie. A partir de estos resultados, se ha propuesto que el mecanismo de adsorción se debe a la interacción del ion metálico con los grupos carboxilo desprotonados, los cuales generan una carga parcial negativa sobre la superficie del adsorbente la cual atrae los cationes de cobre en solución por fuerzas electrostáticas.

Con el fin de corroborar el mecanismo de adsorción propuesto, se realizaron estudios de espectroscopia XPS a los adsorbentes previo y posterior a la adsorción de Cu(II). Los resultados obtenidos mediante XPS tras la descomposición de cada una de las regiones espectrales analizadas en alta resolución se recogen en la Tabla 5-4 y la Figura 5-5. Para el análisis cuantitativo, los factores de sensibilidad utilizados fueron 0.202 para C 1s, 0.63 para O 1s y 4.3 para Cu_{2p_{3/2}}.

Tabla 5-4. Energías de enlace (eV) de las regiones C_{1s}, O_{1s} y Cu_{2p_{3/2}} de los adsorbentes previo y posterior a los estudios de adsorción de Cu(II).

Adsorbente	C _{1s} eV	Pico %	O _{1s} eV	Pico %	O %	Cu _{2p_{3/2}} eV	Cu %
GP-DIC	284.8	7	533.0	30	10.1	n.d.	
	286.0	61	534.1	70			
	287.6	25					
	289.4	6					
GP-DIC-Ac	284.8	11	533.0	24	12.6	n.d.	
	285.9	51	534.1	76			
	287.6	27					
	289.4	10					
GP-DIC + Cu	284.8	7	532.9	19	23.7	934.4	1.5
	286.0	52	534.1	81			
	287.6	31					
	289.7	11					
GP-DIC-Ac + Cu	284.8	10	533.1	16	20.0	934.4	1.9
	285.9	50	534.1	84			
	287.4	30					
	289.5	11					

De acuerdo con la bibliografía ^{12,13} los espectros correspondientes a la señal del C_{1s} se pueden descomponer en cuatro especies diferentes. La primera de ellas centrada en 284.8 eV corresponde a enlaces C-C y C-H en los cuales el C presenta hibridación sp³. Se puede observar que el porcentaje de C correspondiente a esta especie es el más bajo de todos debido a la baja proporción de grupos CH₂OH en los polisacáridos presentes en las cáscaras de frutas. La segunda componente, a 286.1±0.2 corresponde a C-OH y es la de mayor intensidad en todas las muestras, la intensidad de este pico crece después del tratamiento con ácido cítrico pasando de un 70 a 77 % del total de oxígeno. El pico a 287.6±0.2 eV corresponde a especies C=O y O-C-O y prácticamente no cambia su proporción con el tratamiento de activación. Finalmente el pico a mayor energía de ligadura 289.3±0.4 eV corresponde a las especies O=C-OH y COO⁻ encontrándose un incremento de un 3% para la muestra *GP-AC* y un 5% para la muestra *GP-DIC-AC*. Los espectros de oxígeno presentan dos picos ^{13,14} el primero de ellos a 533.0±0.1 correspondiente a agrupaciones C-O y C-O-C otro a energías de ligadura más altas 534.1 eV que puede ser debido a especies COOH y/o a H₂O quimisorbido sobre grupos carboxílicos. Dado que después del tratamiento con C₆H₈O₇ se produce un notable incremento en la proporción de este segundo pico cabe pensar que este es debido principalmente a agrupaciones O=C-OH.

Para las muestras que se han utilizado para la eliminación de Cu(II) la única especie que es detectada corresponde a Cu(II) centrado a 934.4 eV. Esta señal es típica de especies Cu adsorbidas con participación de los grupos superficiales oxigenados presentes en las cáscaras de toronja ¹⁵. El resto de la esfera de coordinación del Cu ha de ser compensada con moléculas de agua lo que provoca un incremento en la proporción de O a mayor energía de ligadura pasando por ejemplo en el caso de la muestra *GP-DIC-AC* de un 76 a un 81%. Las cantidades de Cu detectadas, en todos los casos, son inferiores al Cu total eliminado debido a que mediante XPS solo se detecta el Cu superficial, hasta unos 3 nm. Estos resultados confirman que la mayoría de los grupos funcionales generados durante el tratamiento con ácido cítrico están situados dentro de los poros produciendo una reducción en el volumen de poro, tal como se muestra en la Tabla 5-2.

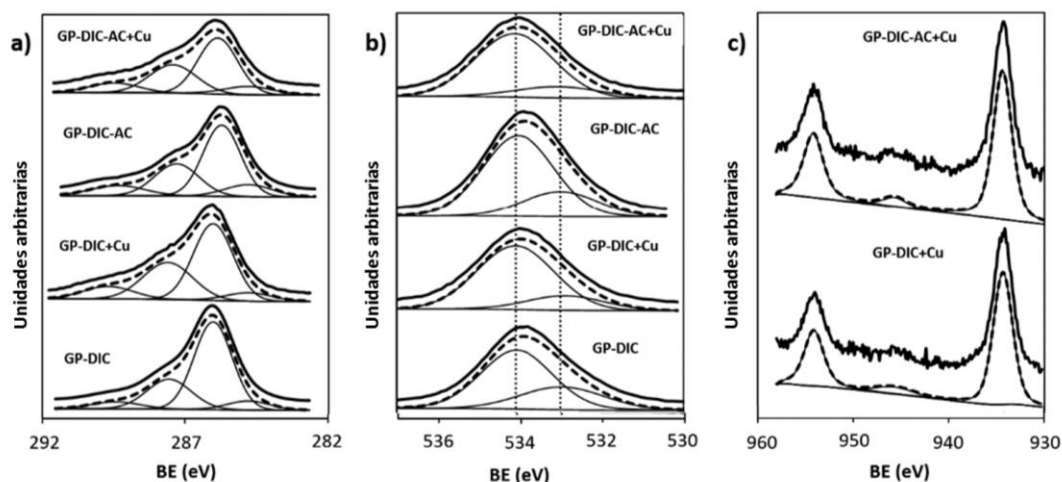


Fig. 5-5. Descomposición de los espectros XP en alta resolución para las regiones: a) C_{1s} , b) O_{1s} , y c) $Cu_{2p_{3/2}}$

Para obtener los parámetros del modelo *BDST* (sección 2.7.1) que describen el proceso de adsorción de $Cu(II)$ sobre *GP-DIC-AC* en flujo continuo se realizaron experimentos con cuatro alturas de relleno: 4 cm (1.24 g), 6 cm (1.99 g), 12 cm (4.07 g) y 16 cm (5.09 g) siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, sección 2.7. Los estudios se realizaron con un flujo de 1.3 mL min^{-1} de una solución de 100 mg L^{-1} de $Cu(II)$ a temperatura ambiente. Para todos los estudios se consideró como tiempo cero el tiempo en el cual sale la primera gota de efluente de la columna. El tiempo de ruptura se designó para un valor de $C/C_0 = 0.02$ que corresponde a un efluente a la salida de la columna con una concentración de $Cu(II)$ de 2 mg L^{-1} . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5-6 y Tabla 5-5.

A partir de los resultados experimentales es posible relacionar el tiempo de ruptura con la altura de relleno. Los resultados indican que el modelo *BDST* reproduce de forma aceptable los datos experimentales ($R^2 = 0.9989$), obteniéndose un valor de la capacidad de sorción del lecho de $N_0 = 1698.24 \text{ mg L}^{-1}$, y una constante de velocidad $K_a = 10.86 \times 10^{-3} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Sustituyendo los valores de estos parámetros en el modelo *BDST* se obtiene la siguiente expresión:

Ecuación 5-1:
$$t_r = \frac{1698.24}{C_0 v} Z - \frac{1}{0.001086 C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right)$$

La cual representa el proceso de adsorción de Cu(II) en flujo continuo sobre el adsorbente GP-DIC-AC y puede ser utilizada para obtener el tiempo de servicio de la columna, de tal forma que se pueden predecir los parámetros de operación para distintas condiciones experimentales: altura de lecho, caudal y concentración inicial.

Tabla 5-5. Parámetros de operación de la adsorción de Cu(II) en flujo continuo a diferentes alturas del lecho. Condiciones experimentales: C_0 : 100 mg L^{-1} , flujo: 1.3 ml min^{-1}

Altura del lecho cm	m adsorbente g	t_r (0.02) min	V_{ef} (0.02) L	V_{bed} ml	Tasa de uso adsorbente g L^{-1}	EBCT min
4	1.24	6.6	0.009	3.14	144.48	2.41
6	1.99	25.0	0.033	4.71	61.44	3.62
12	4.07	85.0	0.111	9.42	36.86	7.24
16	5.09	130.0	0.169	12.56	31.94	9.66

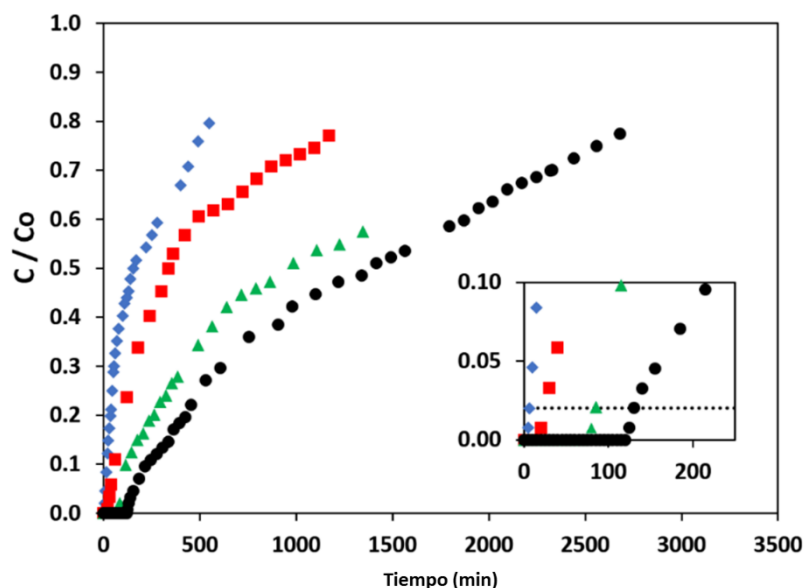


Fig. 5-6. Curvas de ruptura para la adsorción de Cu(II) sobre GP-DIC-AC en flujo continuo a distintas alturas de lecho: \blacklozenge 4 cm, \blacksquare 6 cm, \blacktriangle 12 cm, \bullet 16 cm

En la Tabla 5-6 se muestran los valores de tiempo de ruptura obtenidos experimentalmente y se comparan con los calculados a partir del modelo. Se observa que el modelo reproduce mejor los resultados para alturas de relleno mayores, lo cual puede ser debido a que para alturas de lecho bajas se obtienen tiempos de ruptura demasiado cortos y por lo tanto se produce mayor error experimental.

Tabla 5-6. Comparación de los Resultados experimentales contra los calculados por el modelo de *BDST*. Condiciones experimentales: Flujo = 1.3 ml min⁻¹.

Altura del lecho, cm	C _o , mg L ⁻¹	Tiempo de ruptura (0.02), min		% Error
		Experimental	Calculado	
4	101.06	6.6	5.06	23.28
6	101.06	25.0	25.37	1.47
12	99.77	85.0	87.52	3.96
16	102.32	130.0	125.19	3.70

A partir del modelo de *BDST* es posible determinar la “altura de lecho crítica”, que indica la altura de lecho mínima necesaria para obtener una concentración en el efluente menor a 2 mg L⁻¹ al tiempo cero. Esta altura se determina cuando el parámetro C/C_o es igual a 0.5, lo que coincidiría con el punto de inflexión de la curva de ruptura, ya que el modelo *BDST* considera que la curva es simétrica, el logaritmo es igual a cero y la expresión se reduce a ¹⁶:

Ecuación 5-2:
$$t_r = \frac{N_o}{C_o v} Z$$

Ajustando los datos experimentales obtenidos, se determinó que la altura de lecho crítica de 2.61 cm.

Se sabe que los costos de capital y de operación del sistema de adsorción dependen casi por completo de la tasa de agotamiento del adsorbente y el tiempo de contacto de lecho vacío o *EBCT*¹⁷. Una vez que se obtuvieron los resultados del modelo *BDST*, es posible construir la línea de operación del sistema para elegir la combinación de la tasa de agotamiento y el tiempo de retención de líquido que da el diseño óptimo o de más bajo costo. Con esta finalidad se empleó la metodología propuesta por Ko & McKay¹⁸ para obtener la línea de operación que describe a los datos experimentales (metodología descrita en la sección 2.7.1). Los resultados obtenidos muestran que para las condiciones experimentales establecidas: flujo del efluente, concentración del contaminante y las características del adsorbente; el tiempo óptimo de contacto del lecho vacío debe ser de 1.86 min y se deben utilizar 24 gramos de adsorbente por cada litro de solución contaminada a tratar, para obtener un efluente con una concentración de 2 mg L⁻¹ a la salida de la columna de adsorción, esta concentración es la máxima permitida para el agua potable dentro de la Unión Europea de acuerdo con la norma recogida en *Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Adopted by the Council, on 3 November 1998*. De tal forma que a partir de los resultados se puede concluir que es factible el uso de *GP-DIC-AC* como adsorbente para remoción de Cu(II) en solución como tratamiento de aguas residuales a mayor escala.

Con la finalidad de obtener la máxima capacidad de adsorción de la columna y los parámetros cinéticos que describen la adsorción de Cu(II) en flujo continuo se realizaron experimentos a diferentes concentraciones iniciales de Cu(II) empleando una altura de relleno de 16 cm (5 g), un flujo de 1.3 ml min⁻¹ a temperatura ambiente, Figura 5-7. Los experimentos se realizaron durante el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna. Para lo cual se eligió el punto cuando $C/C_0 > 0.9$. Los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos descritos en el Capítulo 2, sección 2.7.2: Modelo de Adams - Bohart (sección 2.7.2.1), modelo de Thomas (sección 2.7.2.2), modelo de Yoon y Nelson (sección 2.7.2.3) y modelo de Dosis respuesta (sección 2.7.2.4)¹⁹. En la Figura 5-8 se muestran los ajustes a los modelos matemáticos para los estudios a una concentración inicial de 100 mg L⁻¹, es importante señalar que el mismo comportamiento se observó para todas las concentraciones iniciales probadas.

A partir de los datos experimentales se obtuvieron los parámetros que describen la curva de ruptura: tiempo de ruptura (t_r), volumen de efluente tratado (V_{ef}), porcentaje de metal retenido (% R), capacidad de adsorción (q_e) y concentración al alcanzar el equilibrio. Los resultados se muestran en la Tabla 5-7.

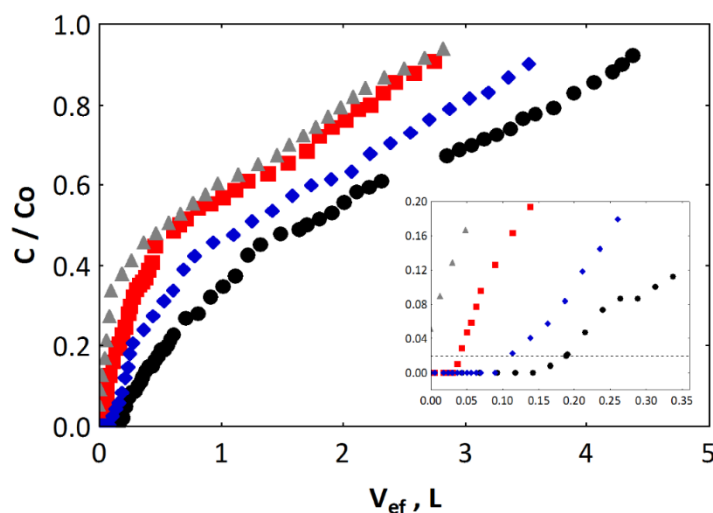


Fig. 5-7. Curvas de ruptura para la adsorción de Cu(II) sobre el adsorbente GP-DIC-AC en flujo continuo a distintas concentraciones iniciales: ● 100 mg L^{-1} , ◆ 150 mg L^{-1} , ■ 200 mg L^{-1} , ▲ 250 mg L^{-1} .

Se determinaron las capacidades de adsorción y la concentración en el equilibrio para la adsorción en flujo continuo. Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de Langmuir y se determinó la máxima capacidad de adsorción del lecho, $q_{m,\text{continuo}} = 52.48 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabla 5-7. Parámetros de operación de las curvas de ruptura para la adsorción de Cu(II) en flujo continuo.

C_0 , mg g^{-1}	t_r , (0.02) min	V_{ef} (0.02) L	V_{ef} (0.9) L	q_e mg g^{-1}	C_e mg L^{-1}
98	145.29	0.189	4.286	41.49	50.09
148	87.60	0.113	3.357	44.19	85.20
210	33.80	0.043	2.748	48.00	123.02
266	0.02	---	2.668	48.54	175.95

Al comparar las capacidades de adsorción en modo estático y continuo puede apreciarse una disminución del 45% esta diferencia ha sido puesta en manifiesto por otros grupos de investigación ^{20,21,22} los cuales atribuyen este efecto a que en modo estático las partículas de biosorbente se mueven libremente en el adsorbato lo que proporcionaría una mejor interacción entre los lugares activos del sólido y los iones de metal y por tanto se da lugar a una mayor velocidad de transferencia de materia y una mayor retención de los iones metálicos.

Realizando una comparación de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para una concentración inicial de 100 mg L⁻¹ (Tabla 5-8) puede apreciarse que el biosorbente *GP-DIC-AC* se encuentra dentro de los materiales biosorbentes que presentan un mayor tiempo de ruptura y mayor capacidad de adsorción en el equilibrio (145 min y 41.49 mg g⁻¹ respectivamente) de tal forma que se pone de manifiesto la utilidad del adsorbente para su posible uso para tratamiento de aguas residuales.

Tabla 5-8. Comparación de los tiempos de ruptura y capacidades de adsorción de Cu(II) sobre adsorbentes preparados a partir de biomasa inactivas.

Adsorbente	Modificación	Tr, min	qe, mg g ⁻¹	Referencia
Cáscaras de citrus máxima	Extracción soxhlet con hexano y etanol	~120	72.0	²³
Cáscaras de toronja	Tratamiento DIC y funcionalización con ácido cítrico	145	41.5	Presente estudio
Cáscaras de maracuyá	Sin tratamiento	~ 10	29.7	²³
Corteza de pino	Sin tratamiento	No	17.4	²⁴
Bagazo	Extracción soxhlet con cloroformo y metanol	~10	14.1	²³
Cáscaras de almendra	Sin tratamiento	No	10.5	²⁵
Huesos de aceituna	Sin tratamiento	No	5.0	²⁶

Con el fin de describir el comportamiento de la columna de adsorción en flujo continuo, las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente se ajustaron a los modelos descritos en el Capítulo 2, sección 2.7.2. Los parámetros calculados para cada modelo se presentan en la Tabla 5-9.

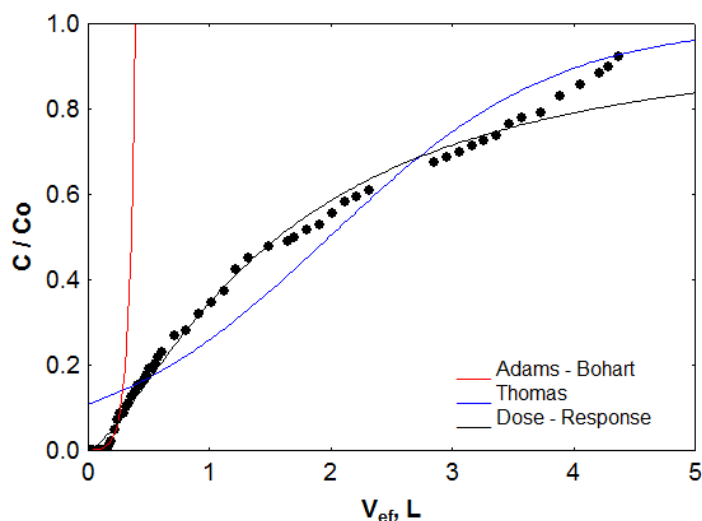


Fig. 5-8. Ajuste de los modelos cinéticos estudiados a los datos experimentales obtenidos para la adsorción en flujo continuo; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, flujo = 1.3 ml min^{-1} , altura del lecho = 16 cm .

Se puede apreciar que la parte inicial de las curvas de ruptura pueden ser descritas por el modelo de Adams-Bohart, para concentraciones en el efluente inferior a $0.15 C_0$. La parte central de las curvas pueden ser descritas por el modelo de Dosis-Respuesta en un intervalo entre $0.15 C_0$ y $0.6 C_0$. Mientras que la parte final de las curvas, a partir de $0.6 C_0$, puede ser descrita de forma favorable por el modelo de Thomas. De tal forma que dependiendo de la sección de la curva que se quiera analizar es posible emplear un modelo u otro. Para el caso de determinar la capacidad de adsorción de la columna en el equilibrio, el modelo de Thomas es el que proporciona la mejor aproximación tal como se aprecia en la Tabla 5-9.

Tabla 5-9. Ajuste de las curvas de ruptura a los modelos de cinética de adsorción en flujo continuo para la adsorción de Cu(II).

Co	q _{total}	Adams-Bohart			Thomas			Yoon-Nelson				Dosis-Respuesta			
		K _{AB}	N ₀	R	K _{th}	q ₀	R	K _{YN}	t _{cal}	t _{exp}	R	a	b	q ₀	R
mg L ⁻¹	mg g ⁻¹	L mg ⁻¹ min ⁻¹	mg L ⁻¹		mL mg ⁻¹ min ⁻¹	mg g ⁻¹		min ⁻¹	min ⁻¹	min ⁻¹				mg g ⁻¹	
98	41.49	0.002	3095.1	0.974	0.013	39.66	0.970	0.001	1308.6	1625.4	0.988	1.416	1.564	30.65	0.995
148	44.19	0.001	5435.1	0.980	0.012	45.69	0.953	0.001	1253.8	973.4	0.989	1.244	1.110	32.85	0.994
210	48.00	0.003	1868.0	0.975	0.009	41.71	0.933	0.001	849.53	505.46	0.990	1.022	0.651	27.34	0.993
266	48.54	0.0007	3751.0	0.979	0.006	43.56	0.957	0.001	1018.5	443.00	0.992	0.772	0.427	22.71	0.975

A partir de los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de Thomas se aprecia que la capacidad de adsorción de la columna incrementa, mientras que la constante cinética disminuye a medida que incrementa la concentración inicial del metal. Este efecto puede explicarse debido a que para que el proceso de adsorción se lleve a cabo es necesario que el metal en solución tenga contacto con el material biosorbente. A concentraciones bajas del metal en solución existe menor posibilidad de contacto con el biosorbente, de tal forma que la adsorción se realiza de forma más lenta ya que es necesario un tiempo mayor para saturar los sitios activos del biosorbente, lo que ocasiona que se obtengan tiempos de ruptura mayores, como ocurre a una concentración inicial de 100 mg L^{-1} donde se obtiene una constante cinética de $0.013 \text{ mL mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y un tiempo de ruptura de 145 min. Por otra parte, si la concentración de metal en solución es elevada, la posibilidad de interacción entre el metal y el biosorbente es mayor, dando como resultado que la adsorción sea más rápida. De tal forma que el proceso de adsorción se lleva a cabo debido a la diferencia de concentración entre el soluto en el adsorbente y el soluto en la disolución, un gradiente de concentración bajo causa una adsorción lenta debido a una disminución del coeficiente de difusión y por lo tanto se emplea un tiempo mayor para saturar los sitios activos del biosorbente, obteniéndose tiempos de ruptura mayores. El caso contrario ocurre a concentraciones iniciales elevadas debido a que al aumentar la concentración inicial se ocasiona un incremento en la adsorción, dando como consecuencia una adsorción más rápida ocasionando tiempos de ruptura menores, tal como se aprecia para una concentración inicial de 200 mg L^{-1} donde se obtiene una constante cinética de $0.009 \text{ mL mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y un tiempo de ruptura de 33 min.

En conclusión, el proceso de adsorción se produce debido a la diferencia de concentración entre el soluto en el adsorbente y el soluto en la solución; un gradiente de baja concentración causa una adsorción más lenta debido a la disminución del coeficiente de difusión ²⁷. Por lo tanto, se necesita un tiempo más largo para saturar los sitios activos en el adsorbente, dando como resultado tiempo de ruptura más largos.

5.4 Conclusiones.

La tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) representa una metodología alternativa y factible para la preparación de materiales adsorbentes alternativos, debido a que aumenta sus propiedades adsorbentes, tales como porosidad, área superficial y sitios activos disponibles. Un tratamiento químico adicional con hidróxido de sodio y ácido cítrico mejora la capacidad de adsorción de Cu(II) debido a la interacción de los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente y el catión metálico en solución. Los resultados indican que es posible conseguir altas capacidades de adsorción en flujo continuo empleando columnas de lecho fijo (52.48 mg g^{-1}) y es posible tratar 1 litro de agua residual con 24 g de adsorbente. Por tanto estos adsorbentes son factibles de ser utilizados en procesos de tratamiento de aguas residuales.

Referencias.

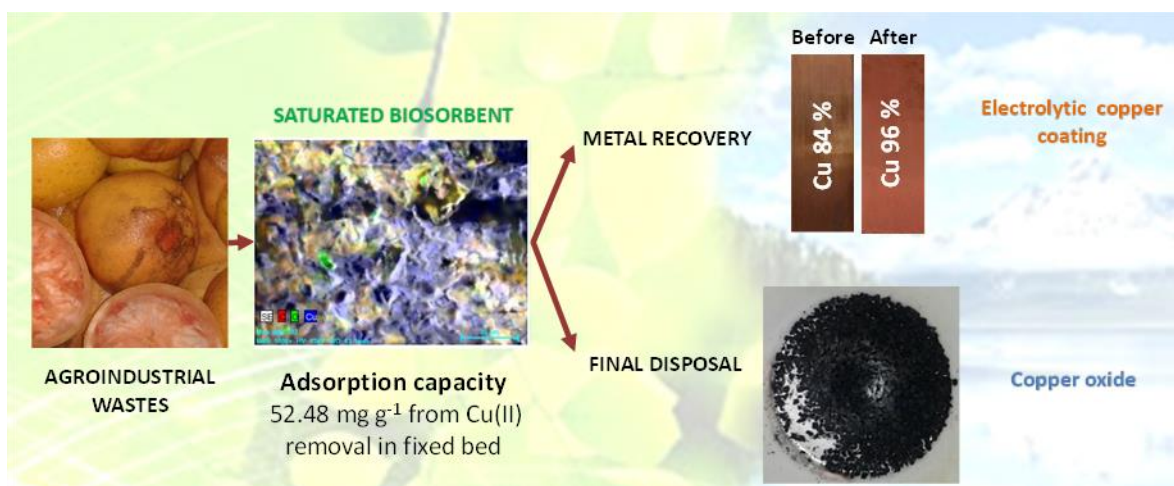
1. Derrame de sulfato de cobre en el río Bacanuchi, afluente del río Sonora. SEMARNAT, 2014. (2014). Available at: http://www.semarnat.gob.mx/sites/default/files/documentos/presentacion_conferencia_derrame.pdf.
2. Bilal, M. *et al.* Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *J. Hazard. Mater.* **263**, 322–333 (2013).
3. Vijayaraghavan, K. & Balasubramanian, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *J. Environ. Manage.* **160**, 283–96 (2015).
4. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* **97**, 219–243 (2003).
5. Chen, J. P., Wu, S. & Chong, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon N. Y.* **41**, 1979–1986 (2003).
6. Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y. & Luo, F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 69–75 (2007).

7. Li, X. *et al.* Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 512–521 (2008).
8. Lu, D. *et al.* Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **95**, 145–152 (2009).
9. Izquierdo, M., Marzal, P. & Lens, P. N. L. Effect of Organic Ligands on Copper(II) Removal from Metal Plating Wastewater by Orange Peel-based Biosorbents. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**, (2013).
10. Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A. & Carrasco-Marín, F. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **162**, 195–204 (2017).
11. Romero-Cano, L. A., Gonzalez-Gutierrez, L. V. & Baldenegro-Pérez, L. A. Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and Phenol removal. *Ind. Crops Prod.* (2016).
12. Errokh, A. *et al.* Controlled growth of Cu₂O nanoparticles bound to cotton fibres. *Carbohydr. Polym.* **141**, 229–237 (2016).
13. Hao, L., Liss, S. N. & Liao, B. Q. Influence of COD:N ratio on sludge properties and their role in membrane fouling of a submerged membrane bioreactor. *Water Res.* **89**, 132–141 (2015).
14. Barth, G., Linder, R. & Bryson, C. Advances in charge neutralization for XPS measurements of nonconducting materials. *Surf. Interface Anal.* **11**, 307–311 (1988).
15. Biniak, S., Pakuła, M., Szymański, G. S. & Świątkowski, A. Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution. *Langmuir* **15**, 6117–6122 (1999).
16. Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G. & Calero, M. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1741–1750 (2012).
17. McKay, G. & Bino, M. Simplified optimisation procedure for fixed bed adsorption systems. *Water, Air, Soil Pollut.* **51**, 33–41 (1990).

18. Ko, D. C. K., Porter, J. F. & McKay, G. Correlation-based approach to the optimization of fixed-bed sorption units. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4868–4877 (1999).
19. Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G. & Martín-Lara, M. A. Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **30**, 576–585 (2010).
20. Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G. & Martín-Lara, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **171**, 886–893 (2009).
21. Bai, S. R. & Abraham, T. E. Continuous adsorption and recovery of Cr(VI) in different types of reactors. *Biotechnol. Prog.* **21**, 1692–1699 (2005).
22. Deepa, K. K. *et al.* Sorption of Cr(VI) from dilute solutions and wastewater by live and pretreated biomass of *Aspergillus flavus*. *Chemosphere* **62**, 833–840 (2006).
23. Chao, H. P., Chang, C. C. & Nieva, A. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 3408–3414 (2014).
24. Ronda, A., Calero, M., Blázquez, G., Pérez, A. & Martín-Lara, M. A. Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **51**, 109–118 (2015).
25. Ronda, A., Martín-Lara, M. A., Dionisio, E., Blázquez, G. & Calero, M. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **44**, 466–473 (2013).
26. Almendros, A. I. *et al.* Physico-chemical characterization of pine cone shell and its use as biosorbent and fuel. *Bioresour. Technol.* **196**, 406–412 (2015).
27. Crini, G. & Badot, P. M. *Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters.* (2011).

Capítulo VI

“Recuperación de cobre a partir de un adsorbente saturado mediante un proceso electroquímico y/o degradación térmica”



Recuperación de cobre a partir de un adsorbente saturado mediante un proceso electroquímico y/o degradación térmica

Una vez demostrado que es posible emplear cáscaras de frutas como materiales adsorbentes alternativos en procesos de tratamiento de aguas residuales en flujo continuo, es necesario evaluar el uso sostenible de estos materiales en procesos de adsorción de iones metálicos, para lo cual se estudió la recuperación del metal adsorbido como un recubrimiento de cobre electrolizado de alta pureza, así como la disposición final del adsorbente empleando un proceso de degradación térmica. Los resultados mostraron que es posible reutilizar el adsorbente en repetidos ciclos de adsorción – desorción. Así también, fue posible la recuperación del metal empleando dos etapas: primeramente se realizó la desorción del metal empleando HCl 0.1 M, logrando concentrar el metal en una solución de menor volumen, a partir de la cual se evaluó como segunda etapa estudios de electrólisis, los cuales mostraron que es factible la recuperación del metal hasta en un 65% como un recubrimiento de cobre electrolizado con una pureza cercana al 99% empleando un gasto energético de 0.6 kWh kg^{-1} . Mediante esta práctica es posible utilizar el adsorbente en repetidos ciclos de adsorción – desorción obteniendo un efluente de agua tratado y subproductos con valor comercial. Finalmente, la disposición final del adsorbente saturado se realizó empleando una degradación térmica, en este proceso el cobre adsorbido al material actúo como catalizador, de tal forma que fue posible reducir el consumo energético de la disposición final del material. Así también, mediante esta técnica de disposición fue posible obtener como subproducto óxido de cobre con un porcentaje de pureza del 54% de cobre. Los resultados mostraron que el proceso de adsorción que emplea estos adsorbentes alternativos puede ser considerado sostenible, ya que empleando un residuo agroindustrial, es posible dar soluciones ambientales y obtener subproductos con alto valor comercial.

6.1 Introducción.

Los procesos de adsorción que emplean adsorbentes preparados a partir de desechos agroindustriales han ganado gran aceptación en los últimos años ¹. A partir de ellos es posible la remoción de metales en solución, como es el caso del cobre, obteniendo capacidades de adsorción muy superiores a las alcanzadas por los carbones activados comerciales ^{2,3}. Debido a esto, recientemente se han estudiado distintos tipos de biomásas inactivas para la remoción de cobre ⁴⁻⁹, el cual se encuentra presente en aguas residuales debido a numerosas actividades antropogénicas.

Numerosos grupos de investigación muestran que los residuos de cáscaras de cítricos son los que otorgan mejores porcentajes de remoción de cobre en solución, los estudios muestran que realizando distintas modificaciones físicas y/o químicas es posible alcanzar elevadas capacidades de adsorción ^{2,10-18}. Así también, el empleo de estos materiales como adsorbentes ha sido estudiado en columnas de lecho fijo, mostrando que es factible su uso en sistemas en flujo continuo, de tal forma que pudieran ser empleados en procesos de tratamiento de aguas ¹⁹, sin embargo para que este proceso pueda considerarse como sustentable aún deben abordarse dos problemáticas importantes: La primera de ellas es la recuperación del cobre adsorbido, el cual tiene un alto valor económico, ya que su uso industrial es muy elevado. Debido a sus características, el cobre de alta pureza es utilizado para la fabricación de aleaciones y principalmente en la industrial de electricidad, electrónica y telecomunicaciones. No obstante, la mayoría de los trabajos publicados a la fecha no abordan alternativas de recuperación, únicamente muestran que es posible realizar la desorción del metal empleando distintos tipos de agentes químicos ¹, sin embargo, esta práctica no soluciona la problemática ambiental, ya que solamente se reduce el volumen de agua en el cual está contenido el metal, pero sigue permaneciendo el contaminante en solución. Como segunda problemática a resolver se encuentra la disposición final del material adsorbente agotado.

En los capítulos anteriores se evaluaron cáscaras de toronja modificadas mediante Descompresión Instantánea Controlada y posterior tratamiento químico, obteniendo altas capacidades de adsorción de cobre en estudios en flujo continuo ²⁰. El presente capítulo es una continuación del trabajo presentado en el capítulo anterior, en el cual se pretende dar

alternativas de solución a las dos problemáticas mencionadas anteriormente, para lo cual como primera etapa se estudió la recuperación del metal a partir del adsorbente saturado realizando estudios de electrólisis, para obtener un recubrimiento de cobre electrolítico de alta pureza. La segunda etapa consistió en evaluar como alternativa de disposición final la degradación térmica del adsorbente. En ambos casos se obtuvieron subproductos con valor comercial: cobre electrolizado de alta pureza y óxido de cobre, respectivamente. De tal forma que este estudio presenta el proceso de adsorción empleando adsorbentes alternativos como un proceso sustentable y amigable con el ambiente, en el cual es posible emplear residuos agroindustriales para dar solución a problemáticas ambientales y obtener subproductos con alto valor comercial.

6.2 Experimental (materiales y métodos).

Todos los estudios realizados en el presente Capítulo se realizaron con el adsorbente utilizado en el Capítulo anterior (*GP-DIC-AC*), el cual se saturó de Cu(II) en un proceso de flujo continuo obteniendo una capacidad de adsorción de 40 mg g^{-1} .

Se estudió la desorción química del metal empleando HCl 0.1 M con la finalidad de concentrar el metal en una solución de menor volumen y evaluar el uso del material adsorbente en repetidos ciclos de adsorción - desorción. La desorción se realizó directamente en la columna de lecho fijo, utilizando una solución de HCl 0.1 M con un caudal de 1.5 ml min^{-1} , de forma similar a lo reportado por Blázquez y col.,⁵. Se eligió emplear HCl como eluyente debido a la aplicación subsiguiente en la que se pretende recuperar el cobre desorbido. Para recuperar el Cu(II) como cobre metálico es necesario llevar a cabo estudios de electrólisis en los que se utiliza una solución ácida como electrolito soporte para favorecer la migración del catión al electrodo donde se depositará. Se tiene conocimiento que los mejores electrolitos para este proceso son el HCl, H₂SO₄ y HNO₃, sin embargo, el H₂SO₄ y HNO₃ son ácidos fuertes que dañan la estructura del adsorbente, lo cual conlleva a que se vean alteradas las propiedades texturales del adsorbente, inclusive llegando a su desnaturalización, lo cual no es favorable cuando se pretende realizar la regeneración de un adsorbente, es por esta razón que se empleó HCl a una baja concentración durante la etapa de desorción. Se midió la cantidad de Cu(II) a la salida de la columna por espectroscopia

UV-VIS, determinando la absorbancia a 611 nm de un complejo amoniacal de cobre y se determinaron las curvas de elución correspondientes. Previo y posterior a la desorción del metal se caracterizó el adsorbente por microscopia electrónica de barrido y espectroscopia EDX (Capítulo 2, sección 2.5.3) y espectroscopia infrarroja (Capítulo 2, sección 2.6.4)

Con la finalidad de estudiar la factibilidad de recuperación del metal como un recubrimiento de cobre electrolizado, se realizaron estudios electroquímicos empleando la solución concentrada de cobre obtenida posterior al proceso de desorción con HCl 0.1 M. Primeramente se estudió el sistema electroquímico del cobre en el agua en una celda estándar de tres electrodos, para lo cual se utilizó un alambre de platino en espiral como contra electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como referencia. Se realizaron estudios de voltamperometría empleando como electrodo de trabajo carbón vítreo y cobre, para determinar el potencial al cual se realiza el depósito. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y pH 2 en un potenciostato *Autolab PGSTAT 101* empleando el software *NOVA 2.0*. Habiendo obtenido el potencial en el cual ocurre el depósito de cobre sobre el electrodo, se realizaron pruebas de cronoamperometría a distintos intervalos de tiempo. Se registró el paso de corriente en dicho lapso y se determinó el porcentaje de recuperación del metal (ecuación 6-1) y la energía consumida durante el proceso (ecuación 6-2).

Ecuación 6-1:

$$\% \text{ Recuperación de cobre como depósito} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

Dónde: C_o y C_f son las concentraciones iniciales y final de cobre en mg L^{-1}

Ecuación 6-2:

$$\text{Energía consumida} = \frac{E \times I \times t \times 0.001}{(C_o - C_f) \times Vol \times 0.000001}$$

Dónde: E es el potencial aplicado a la celda en volts, I es la corriente aplicada en Amperes, t es el tiempo de operación en horas, C_o y C_f son las concentraciones inicial y final de cobre en mg L^{-1} y V es el volumen de la celda en litros.

Para los estudios de la disposición final del adsorbente saturado mediante degradación térmica, primeramente se evaluó la degradación térmica del adsorbente saturado y no saturado en un analizador termogravimétrico (TGA) marca *SHIMADZU* mod. *TGA-50H* (Capítulo 2, sección 2.5.2). A partir de los estudios termogravimétricos se eligió la temperatura para realizar la degradación térmica del adsorbente saturado, para lo cual se colocaron 1.5 gr del adsorbente en un horno eléctrico por 2 horas en atmósfera de aire. Concluida la incineración se determinó el porcentaje de cenizas del material y se analizaron por espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICPOES) para evaluar su contenido de cobre. Finalmente se determinó el porcentaje de recuperación, de acuerdo a la ecuación 6-3:

Ecuación 6-3:

$$\% \text{ Recuperación de Cu por incineración} = \frac{\text{Peso del cobre en cenizas (mg)}}{\text{Peso del cobre adsorbido (mg)}} \times 100$$

6.3 Resultados y discusión.

6.3.1 Estudios de adsorción – desorción de Cu(II) en flujo continuo.

En los Capítulos anteriores se realizó un amplio estudio de la caracterización del adsorbente *GP-DIC-AC*, así como los estudios de adsorción de Cu(II) en modo estático y flujo continuo ^{2,20,21}. Este adsorbente preparado a partir de cáscaras de toronja es esencialmente macroporoso con un área total de poros de $6.96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, su superficie presenta principalmente sitios activos ácidos ($10.04 \text{ mmol g}^{-1}$) debidos a grupos carboxilo y un punto de carga cero de 2.1. Se observó que el modelo cinético de pseudo segundo orden puede describir la adsorción de Cu(II) en modo estático, obteniendo una máxima capacidad de adsorción de 106.95 mg g^{-1} , la cual puede considerarse competitiva contra otros adsorbentes alternativos e incluso carbones activos comerciales. Se observó que el fenómeno de adsorción depende de la temperatura con un calor de adsorción asociado de $-15.59 \text{ kJ mol}^{-1}$. A partir de estos resultados y de la caracterización del material se determinó que el mecanismo de adsorción del metal se debe a una fisorción entre los grupos carboxilo desprotonados sobre la superficie del adsorbente y el catión Cu(II) en solución. Finalmente, se realizaron estudios de adsorción en flujo continuo a diferentes alturas de lecho y se obtuvieron los parámetros de ingeniería con los que es posible escalar el proceso.

Posterior a estos estudios, se tomó el adsorbente saturado y se realizaron estudios para determinar la máxima capacidad de adsorción del lecho fijo, determinar el número de ciclos de adsorción – desorción que puede realizar el material y evaluar la recuperación del metal adsorbido, así como estudiar la disposición final del adsorbente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6-1. Una vez que se construyeron las curvas de ruptura a diferentes concentraciones iniciales, se obtuvieron las capacidades de adsorción del lecho fijo y la concentración en el equilibrio. Una manera de determinar la capacidad máxima de adsorción del lecho fijo es graficar estos resultados y ajustarlos al modelo de Langmuir, de tal forma que se puede obtener una aproximación de la isoterma que describe la adsorción del metal en flujo continuo ²², Figura 6-1. El ajuste se realizó a los datos experimentales y se obtuvo una máxima capacidad de adsorción del lecho de 52.48 mg g^{-1} .

Tabla 6-1. Parámetros de las etapas de adsorción y desorción de Cu(II) en estudios de adsorción en flujo continuo.

Co, mg L ⁻¹	Etapa de adsorción (0.9)		Etapa de desorción		% Cu Recuperado
	Vol, L	q _{ads} , mg g ⁻¹	Vol, L	q _{des} , mg g ⁻¹	
98	4.286	41.49	0.330	37.61	90.62
148	3.357	44.19	0.336	41.05	92.89
210	2.748	48.00	0.340	43.27	90.08
266	2.668	48.54	0.298	45.87	94.49

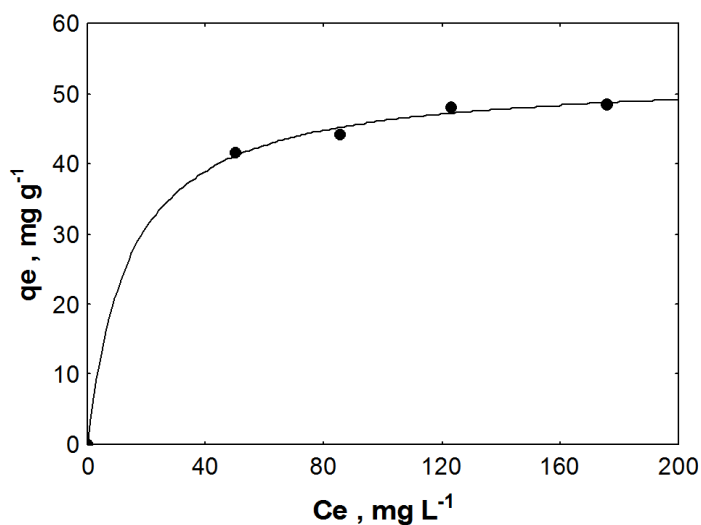


Fig. 6-1. Aproximación a la isoterma de Langmuir para los datos experimentales obtenidos en flujo continuo.

Una vez concluida la etapa de adsorción, se estudió la desorción del adsorbente cargado con distintas concentraciones de Cu(II) adsorbido. Todas las curvas de elución obtenidas presentan una forma típica, con un máximo inicial seguido de una disminución en la concentración del metal, Figura 6-2²². A partir de estas curvas se determinó el volumen de ácido utilizado en la desorción, así como la cantidad de cobre desorbido, los resultados se presentan en la Tabla 1. Se puede observar que para todos los casos se consiguieron recuperaciones del metal elevadas, superiores al 90%, demostrándose la reversibilidad del

proceso. Así también, se consiguió concentrar el metal en una solución de menor volumen, 300 mL en promedio, lográndose una disminución de hasta en un 92%.

Posterior a los estudios de desorción química se evaluó el número de ciclos de adsorción – desorción que puede realizar el material adsorbente hasta quedar completamente agotado. Una forma de predecir este comportamiento es evaluando la capacidad de adsorción del metal en ciclos repetidos de adsorción – desorción y realizar un ajuste de los datos experimentales obtenidos al modelo propuesto por Volesky y col.,²³ para evaluar la vida útil de un material adsorbente (ecuación 6-4).

Ecuación 6-4:

$$q_e = q_o + k_l \times n$$

Donde q_o (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción inicial en la columna, n es el número de ciclos de adsorción – desorción que puede tener el material adsorbente y k_l es el factor de la vida útil del adsorbente por ciclo.

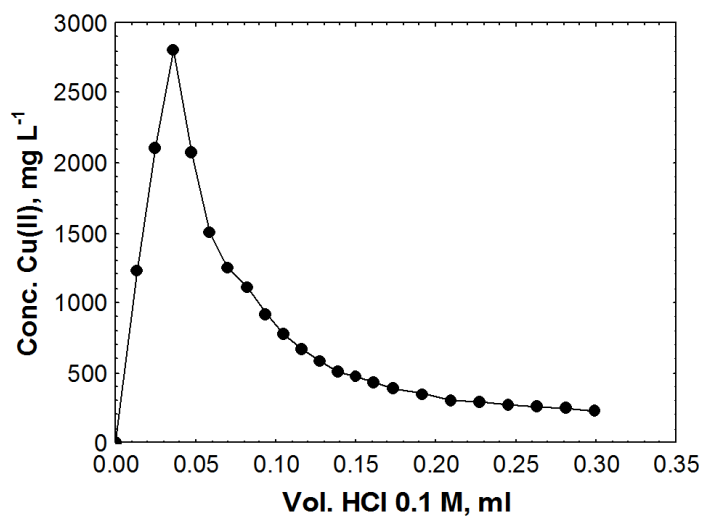


Fig. 6-2. Curva de elución empleando HCl 0.1 M para el adsorbente saturado a una $C_o = 266 \text{ mg L}^{-1}$

Se evaluó el reúso del adsorbente en flujo continuo y las curvas de ruptura obtenidas se presentan en la Figura 6-3, mientras que los parámetros que describen las curvas se presentan en la Tabla 6-2. A partir de los resultados obtenidos y mediante regresión lineal se obtuvieron los parámetros que representan el modelo de vida útil del adsorbente, concluyendo que el número de ciclos que tiene el adsorbente hasta quedar completamente agotado (capacidad de adsorción de igual a cero) es de 17 ciclos.

Tabla 6-2. Parámetros de operación de las curvas de ruptura para la adsorción de Cu(II) sobre columnas empacadas a distintos ciclos de adsorción – desorción.

Ciclo	Co, mg g ⁻¹	Vol. (0.02), L	Vol. (0.9), L	% R (0.9)	qe, mg g ⁻¹	Ce, mg L ⁻¹
1	210	0.043	2.748	41.55	48.03	122.97
2	210	0.046	2.765	43.67	50.80	118.48
3	210	0.045	2.699	42.87	42.88	120.16
4	210	0.042	2.538	40.03	40.03	126.14

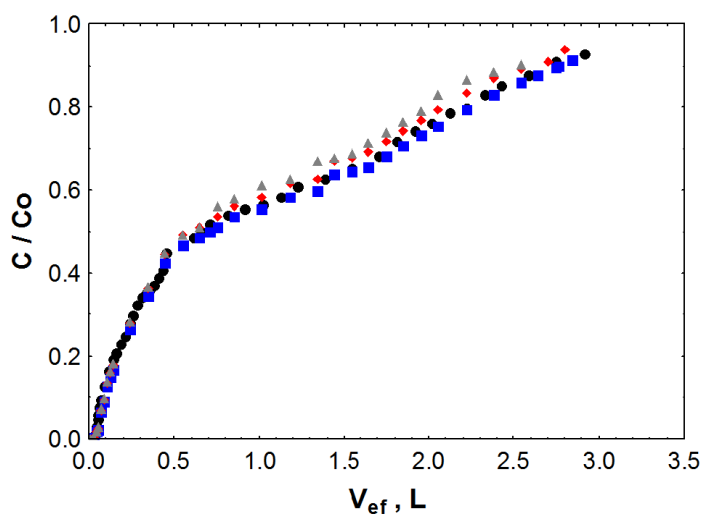


Fig. 6-3. Curva de ruptura de Cu(II) sobre GP-DIC-AC. Condiciones experimentales: Co = 210 ppm, altura de lecho = 16 cm. ● 1er ciclo, ■ 2do ciclo, ◆ 3er ciclo, ▲ 4to ciclo.

Previo y posterior a los estudios de adsorción se realizó la caracterización del adsorbente. La Figura 6-4 presenta las micrografías SEM y mapeos SEM – EDX del adsorbente saturado y regenerados posterior al proceso de desorción con HCl. En las Figuras 6-4c y 6-4d, puede apreciarse la señal debida al metal adsorbido al adsorbente, la cual desaparece posterior al proceso de desorción, mostrando que el adsorbente ha sido regenerado casi por completo. Además, es posible apreciar que la morfología del adsorbente permanece inalterada, Figura 6-4a y 6-4b.

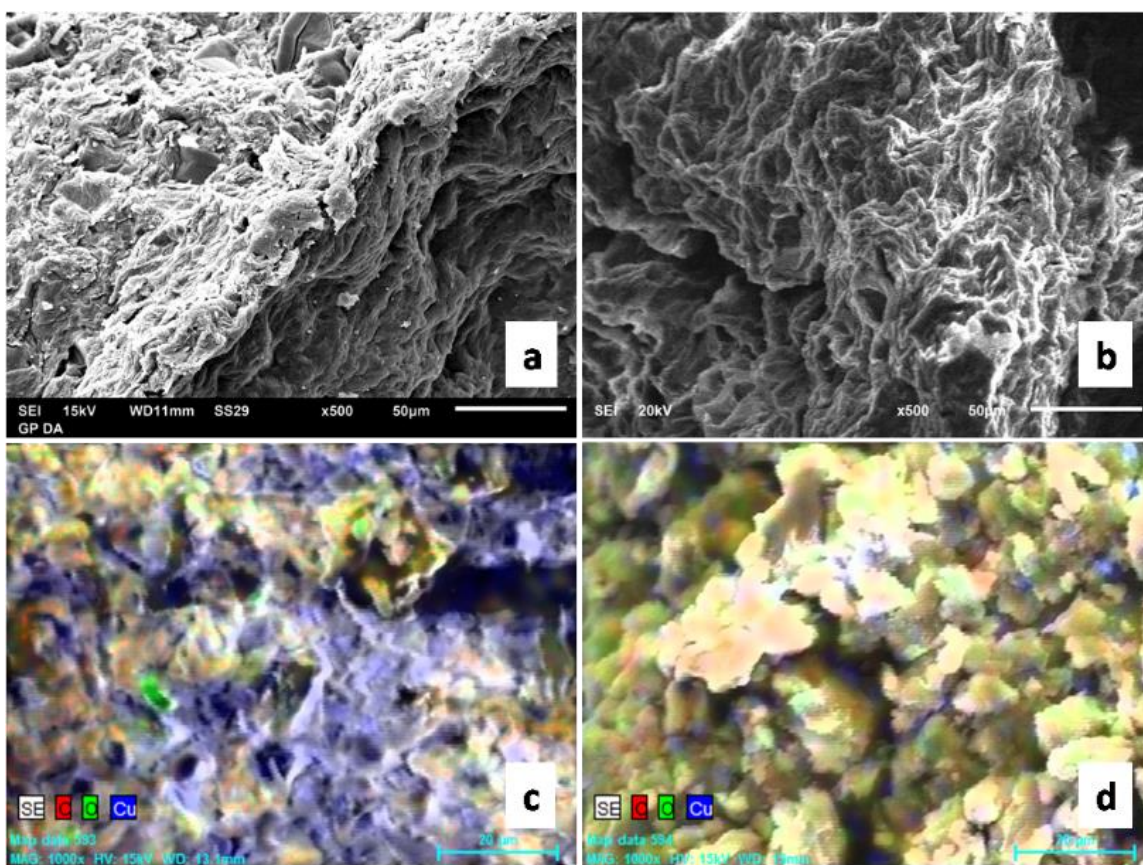


Fig. 6-4. Micrografías: a) SEM adsorbente saturado, b) SEM adsorbente saturado posterior a recuperación del metal por electrólisis, c) Mapeo SEM-EDS adsorbente saturado, d) Mapeo SEM-EDX adsorbente posterior a recuperación del metal por electrólisis.

Así también, los estudios de espectroscopia infrarroja, Figura 6-5, muestran que el proceso de desorción no daña los grupos funcionales presentes en la superficie del

adsorbente. Estas dos características son deseables para que el adsorbente pueda ser utilizado en repetidos ciclos de adsorción-desorción.

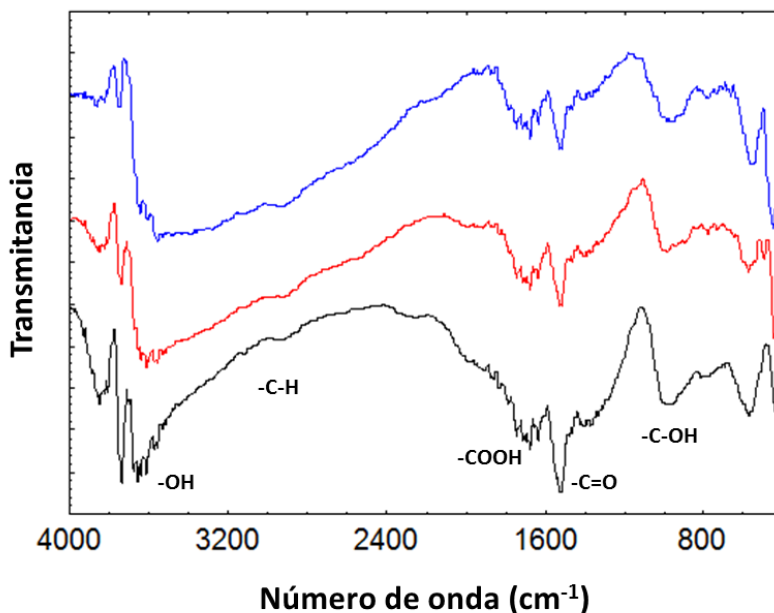
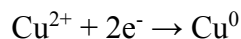


Fig. 6-5. Espectros FTIR de: --- adsorbente, --- adsorbente saturado con Cu(II), --- adsorbente regenerado.

6.3.2 Recuperación de cobre por electrólisis.

Para los estudios de recuperación del metal a partir del adsorbente saturado ($q = 43.39 \pm 2.41 \text{ mg g}^{-1}$) se partió de la solución enriquecida con cobre posterior al proceso de desorción empleando HCl 0.1 M. Se tomó una alícuota de 40 mL y se realizaron los estudios electroquímicos correspondientes. Primeramente se estudió la factibilidad de recuperación como un recubrimiento de cobre electrolítico, para lo cual se estudió el sistema electroquímico empleado como electrodo de trabajo carbón vítreo ($A = 0.0079 \text{ cm}^2$). Los experimentos fueron realizados a 1 mA durante 6 ciclos de barrido de potencial de 0.5 a -0.7 V, con respecto al electrodo de referencia, comenzando desde el potencial de circuito abierto (OCP) de la celda. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Fig. 4a. en ella se observan dos señales características debidas a la reacción:

Ecuación 6-5:



La caída de la corriente catódica que se observa a -2.9 V (pico P1) representa la ecuación 3 ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^0$) en régimen de control difusional. Tras la inversión del barrido, la corriente catódica disminuye gradualmente hasta que cruza por 0 y se convierte en corriente anódica, en esta dirección es posible apreciar una segunda señal (Pico P2) que corresponde a la ecuación 3 en dirección inversa ($\text{Cu}^0 - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$). La corriente más allá del pico máximo es 0, lo que indica la finalización de la disolución oxidativa de cobre metálico en la superficie del electrodo ²⁴. De tal forma que estos estudios muestran la factibilidad de recuperación del metal como depósito a partir de una solución enriquecida de cobre posterior al proceso de desorción del metal.

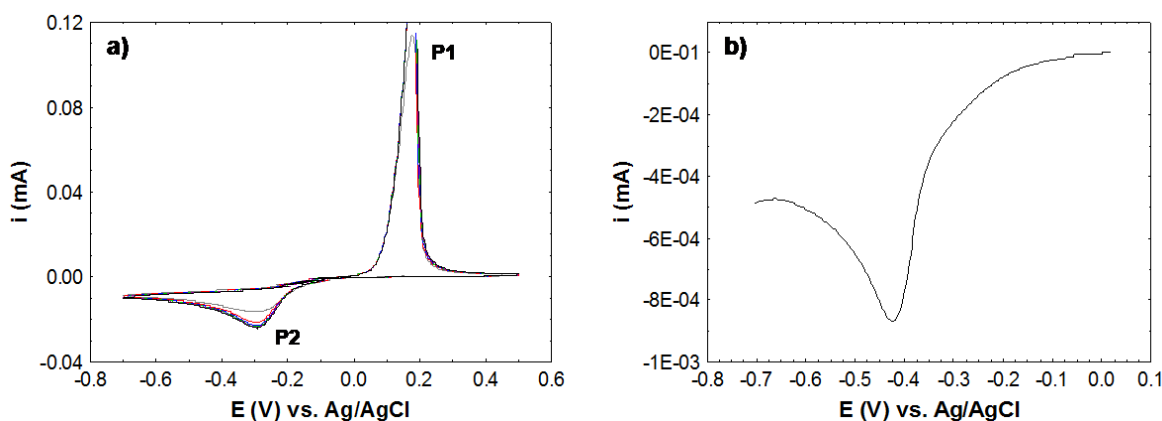


Fig. 6-6. Estudios electroquímicos para evaluar recuperación de cobre por electrólisis: a) Voltamperometría cíclica empleando carbón vítreo como electrodo de trabajo; b) voltamperometría lineal empleando placa de cobre como electrodo de trabajo.

La finalidad del estudio es recuperar el metal como un recubrimiento de cobre electrolizado para enriquecer laminas de cobre de baja pureza, por tal motivo se estudió la deposición del metal sobre una placa de cobre metálico empleada como electrodo de trabajo. Debido a la naturaleza del electrodo no es posible realizar estudios de voltamperometria

cíclica, ya que durante el barrido en la región anódica se observa la oxidación del cobre depositado, así como la oxidación del mismo electrodo. Por tal razón, para determinar el potencial en el cual se realiza el depósito de cobre se empleó una técnica de voltamperometría lineal. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6-6b. Los experimentos fueron realizados empleando una lámina de cobre con un área de 0.1 cm^2 , se aplicó 1 mA y se realizó un barrido de potencial, desde el potencial de circuito abierto (OCP) de la celda, hasta -0.7 V con respecto al electrodo de referencia. Se observa que la reacción de reducción de Cu(II) a cobre metálico (ecuación 6-5), se lleva a cabo sobre la placa de cobre a un potencial de -0.42 V . Habiendo obtenido este potencial se realizaron estudios de cronoamperometría a -0.5 V a distintos intervalos de tiempo para estudiar la recuperación del metal como un recubrimiento de cobre electroлитico. Los estudios se realizaron sobre una placa de cobre metálico de 4 cm^2 , los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6-7.

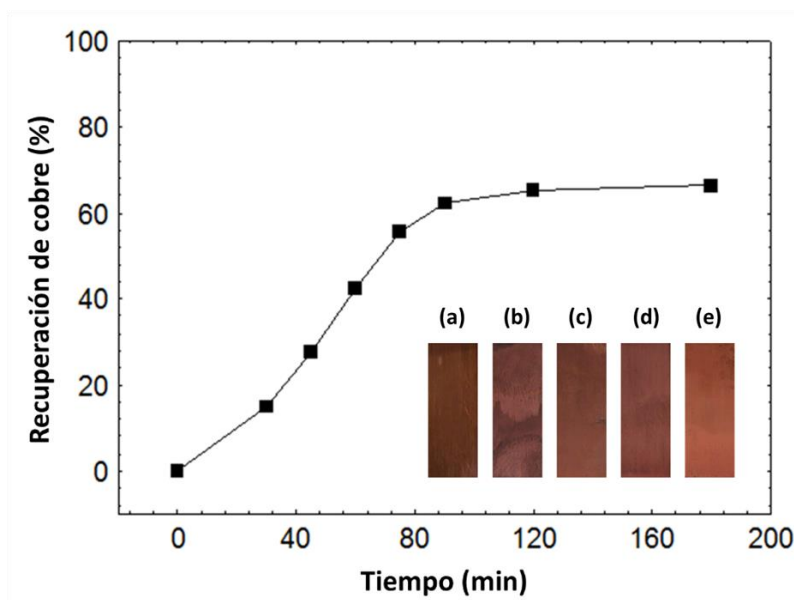


Fig. 6-7. Efecto del tiempo en la recuperación del cobre por electrólisis. Las fotografías corresponden a la apariencia del recubrimiento de cobre electroлитico en función del tiempo de proceso: (a) inicial, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 180 min.

Puede apreciarse que la recuperación del metal es dependiente del tiempo de aplicación de corriente, obteniéndose una recuperación de hasta 65% aplicando corriente a la celda durante 90 minutos, lo cual corresponde un gasto energético de 0.6 kWh Kg^{-1} .

Previo y posterior a los estudios de electrólisis se realizó la caracterización de las placas de cobre utilizadas como cátodo mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia EDX. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 6-8. La diferencia de color de la placa posterior a la electrólisis manifiesta una primera señal de la distribución del depósito, la cual puede evaluarse a detalle mediante las micrografías SEM. Se aprecia que previo al proceso de electrólisis la superficie de la lámina es lisa con algunas grietas debidas al pre-tratamiento de la superficie. Posterior al proceso se aprecia la distribución del depósito de cobre, el cual puede considerarse homogéneo en la mayoría de la superficie, indicando que el potencial electroquímico requerido para la electrodeposición ha sido el adecuado; los huecos que pueden apreciarse pueden ser atribuidos a las grietas presentes en la lámina inicial. Finalmente, mediante espectroscopia EDX es posible determinar la pureza del cobre. Para la lámina previo al proceso de electrolisis se observa un 84% de pureza de cobre, la cual incrementa en función del cobre que ha sido depositado, alcanzando hasta un 96% posterior al proceso de electrolítico aplicado durante 90 minutos.

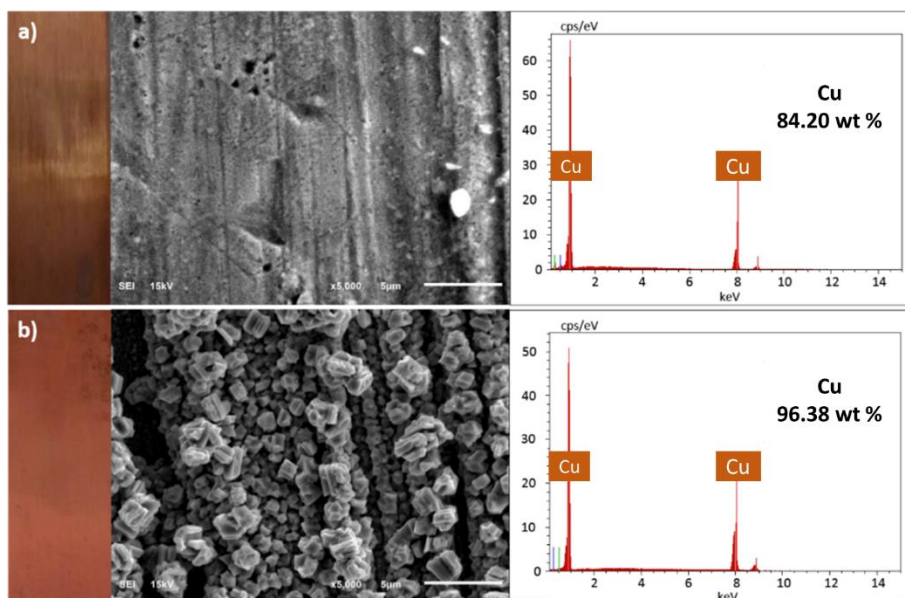


Fig. 6-8. Fotografía, micrografía SEM y espectro EDX de la placa de cobre: a) previo y b) posterior a la recuperación de Cu(II) por electrólisis.

6.3.3 Estudios de disposición final del adsorbente saturado por incineración

Para los estudios de incineración se partió de un adsorbente saturado con una capacidad de adsorción de 41.50 mg g^{-1} . La Figura 6-9 muestra los termogramas para el adsorbente no saturado y saturado con Cu(II). Se pueden observar cuatro etapas durante la combustión del material, de forma similar a lo obtenido para otros desechos agroindustriales²⁵. La primer etapa, en un rango entre 40 a 120 °C, representa la pérdida de agua del material. La segunda etapa se produce cerca de 200 °C, la cual puede atribuirse a la degradación de la hemicelulosa. En esta etapa, el adsorbente pierde aproximadamente el 13% de su peso inicial, mientras que el adsorbente saturado pierde el 31%. La tercera etapa de la descomposición termica ocurre entre los 250 a 400 °C, en esta etapa es donde ocurre la mayor pérdida de peso (aproximadamente 78% para el adsorbente y el 90% para el adsorbente saturado), debido a la oxidación de celulosa de los materiales. Finalmente, la cuarta etapa ocurre por encima de los 400 °C, donde ocurre la degradación de la lignina y el resto de las especies de la celulosa, los cuales se degradan a una velocidad relativamente lenta, en esta etapa se degrada el 97% del adsorbente y el 92% del adsorbente saturado.

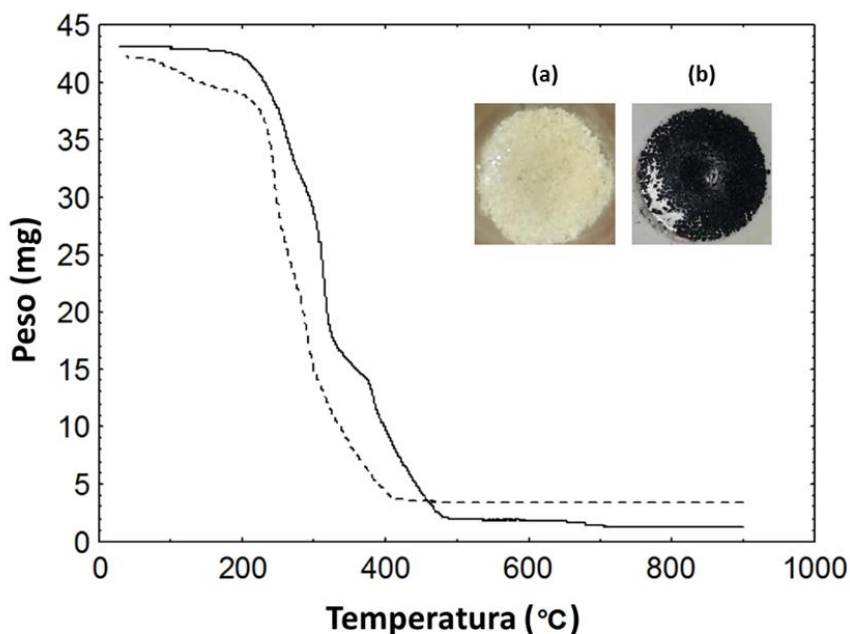
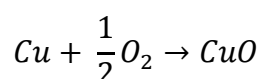


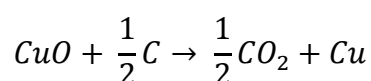
Fig. 6-9. Termogramas de adsorbentes: GP-DIC-AC, adsorbente no saturado (línea continua) y GP-DIC-AC + Cu(II), adsorbente saturado con cobre (línea discontinua). Las fotografías corresponden a la aparición de las cenizas una vez concluido el análisis: (a) GP-DIC-AC y (b) GP-DIC-AC + Cu(II).

El efecto de observar cambios significativos en los termogramas del adsorbente saturado puede ser atribuido a que el cobre adsorbido al material actúa como catalizador en la degradación térmica. Esta reacción se produce a través de dos pasos: La oxidación del cobre desde un estado de oxidación bajo a uno más alto debido al oxígeno y la reducción de nuevo al estado de oxidación más bajo debido al carbono presente en el adsorbente. Por lo tanto, el efecto catalítico del cobre durante la reacción puede ser descrita de forma similar a lo reportado por Moreno-Castilla y col.²⁶ quienes propusieron las siguientes reacciones (ecuaciones 5 y 6) para describir el efecto catalítico del cobre presente en carbones de origen lignítico:

Ecuación 6-6:



Ecuación 6-7:



Estas dos reacciones son termodinámicamente posibles en las temperaturas estudiadas, por lo que este mecanismo explicaría la degradación térmica a temperaturas menores del adsorbente saturado con cobre.

A partir de los resultados anteriores, se eligió una temperatura de 500 °C para llevar a cabo la degradación térmica del adsorbente, la cual se realizó durante 1 hora en atmósfera de aire. Se registró el peso inicial, así como el peso final de las muestras para determinar el porcentaje de cenizas de cada material, obteniéndose un 1.82% para el adsorbente no saturado y un 7.16% para el adsorbente saturado. Posteriormente se analizó la composición de las cenizas empleando ICPOES (Tabla 6-3). A partir de los resultados anteriores se puede concluir que es posible la disposición final del adsorbente obteniendo como subproducto una

recuperación del metal del 95.61% como óxido de cobre con un porcentaje de pureza de 54% de cobre.

Un detalle importante a tomar en consideración es que este proceso de degradación térmica para la disposición final del adsorbente saturado es considerado amigable con el ambiente debido a que las emisiones de CO₂ que se producen pueden considerarse neutras al proceder de biomasa que ha sido retirada de la atmósfera en el mismo ciclo biológico, de tal forma que no alteran el equilibrio de la concentración de carbono atmosférico, y por tanto no incrementan el efecto invernadero. Inclusive, se podría contribuir a reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera si esta combustión propuesta sustituyera la de un combustible fósil.

Tabla 6-3. Análisis de composición de cenizas mediante ICPOES.

Muestra	Al	Ca	Cu	K	Mg	Na
	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso	%peso
Adsorbente	0.403	44.02	0.061	0.076	0.786	1.382
Adsorbente saturado	0.052	5.32	54.51	0.021	0.005	0.362

6.3.4 Alternativa de recuperación de cobre y disposición final de adsorbentes saturados empleados en la remoción de Cu(II) en solución acuosa.

A partir de los resultados obtenidos se propone el siguiente proceso para recuperación de cobre en solución (Figura 6-10). Como primera etapa se propone el empleo de una columna de adsorción empacada con adsorbentes preparados a partir de residuos agroindustriales, cáscaras de toronja modificadas. Posterior a la saturación del adsorbente, es posible realizar una desorción química del metal haciendo pasar a través de la columna una solución de HCl 0.1 M, la solución enriquecida con cobre se recolecta en una tina de recuperación. Mediante esta práctica es posible reducir el volumen de agua con presencia de cobre hasta en un 90%. Mediante esta práctica el adsorbente ha sido regenerado y es posible su uso en repetidos ciclos de adsorción – desorción. Una vez saturado el adsorbente es necesario realizar la disposición final del material, la cuál se propone realizar antes de su

último ciclo de reuso, mediante una incineración a 400 °C de tal forma que el cobre adsorbido al material funcione como catalizador para llevar a cabo la incineración del material a una temperatura más baja, y el gasto energético utilizado sea menor. Mediante esta práctica es posible realizar la disposición final del material y obtener como subproductos óxidos con una pureza de 54% de cobre que pudieran tener un valor comercial.

Como segunda etapa se propone emplear el agua enriquecida con cobre, proveniente del proceso de desorción, para recuperar el metal como un recubrimiento de cobre electrolytico sobre placas de cobre de baja pureza. Mediante esta práctica es posible recuperar hasta un 65% del metal como un recubrimiento de cobre electrolytico con una pureza superior al 96%, con alto valor comercial.

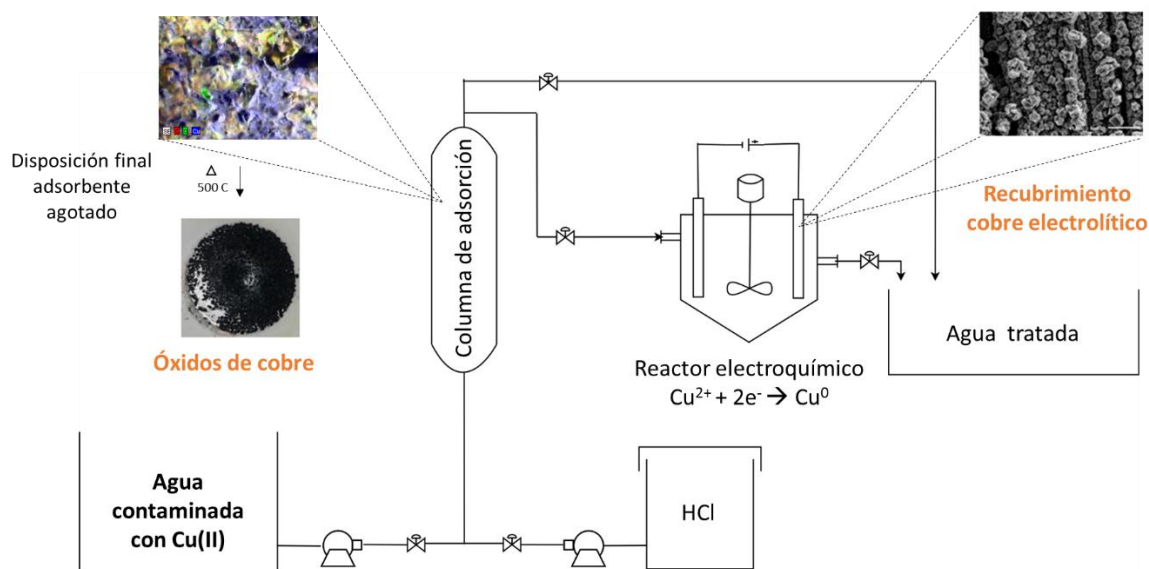


Fig. 6-10. Proceso de recuperación de cobre y disposición final de adsorbentes saturados empleados en la remoción de Cu(II) en solución acuosa.

6.4. Conclusiones.

Es posible realizar la remoción y recuperación de cobre en solución empleando materiales adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja, de tal forma que el proceso puede ser considerado sustentable y amigable con el medio ambiente. Como primera etapa es posible realizar la remoción del metal presente en aguas residuales obteniéndose altas capacidades de adsorción. Mediante una segunda etapa es posible realizar la desorción del metal empleando HCl 0.1 M, de tal forma que se reduce considerablemente el volumen de efluente que contiene el metal. En una tercera etapa, es posible realizar la recuperación del metal mediante el uso de una celda electrolítica obteniendo un recubrimiento de cobre electrolizado, que pudiera tener valor comercial. Finalmente como alternativa de disposición final del adsorbente saturado, se propone el uso de un proceso de incineración, el cual puede realizarse a una temperatura menor, debido a la presencia del cobre que actúa como catalizador, obteniendo como subproducto óxidos de cobre con una pureza del 54% que pudieran tener valor comercial.

Referencias.

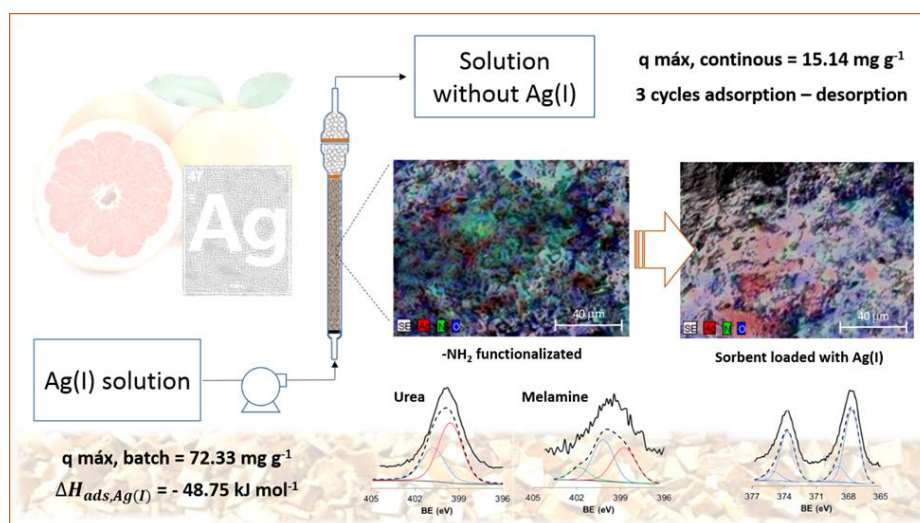
1. Vijayaraghavan, K. & Balasubramanian, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *J. Environ. Manage.* **160**, 283–96 (2015).
2. Romero-Cano, L. A., Gonzalez-Gutierrez, L. V. & Baldenegro-Pérez, L. A. 'Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and Phenol removal'. *Ind. Crops Prod.* (2016).
3. Chen, J. P., Wu, S. & Chong, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon N. Y.* **41**, 1979–1986 (2003).
4. Castro, R. S. D. *et al.* Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water : Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.* 3446–3451 (2011).
5. Blázquez, G., Martín-Lara, M. a., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G. & Calero, M. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent.

- J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1741–1750 (2012).
6. Ronda, a., Martín-Lara, M. a., Dionisio, E., Blázquez, G. & Calero, M. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **44**, 466–473 (2013).
 7. Bilal, M. *et al.* Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *J. Hazard. Mater.* **263**, 322–333 (2013).
 8. De Oliveira Sousa Neto, V. *et al.* Evaluation of new chemically modified coconut shell adsorbents with tannic acid for Cu(II) removal from wastewater. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 9087–9097 (2014).
 9. Stanković, M. N. *et al.* Biosorption of copper(II) ions by methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *New J. Chem.* 2126–2134 (2015).
 10. Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M. & Eslamzadeh, T. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *J. Hazard. Mater.* **149**, 269–274 (2007).
 11. Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F. & Qinghua, T. Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **73**, 10–14 (2009).
 12. Feng, N., Guo, X. & Liang, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* **164**, 1286–1292 (2009).
 13. Lu, D. *et al.* Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy* **95**, 145–152 (2009).
 14. Feng, N. C., Guo, X. Y. & Liang, S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **20**, s146–s152 (2010).
 15. Feng, N. C. & Guo, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **22**, 1224–1231 (2012).
 16. Liang, S., Guo, X., Feng, N. & Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **174**, 756–762 (2010).
 17. Lasheen, M. R., Ammar, N. S. & Ibrahim, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sci.*

- 14**, 202–210 (2012).
18. Izquierdo, M., Marzal, P. & Lens, P. N. L. Effect of Organic Ligands on Copper(II) Removal from Metal Plating Wastewater by Orange Peel-based Biosorbents. *Water, Air, Soil Pollut.* **224**, (2013).
 19. Chao, H. P., Chang, C. C. & Nieva, A. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 3408–3414 (2014).
 20. Romero-Cano, L. A., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A. & Marín, F. C. Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in estático and fixed bed column for Cu(II) uptake from wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2016).
 21. Romero-Cano, L. A., Garcia-Rosero, H., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A. & Carrasco-Marin, F. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **162**, 195–204 (2017).
 22. Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G. & Martin-Lara, M. Estático and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **30**, 576–585 (2010).
 23. Volesky, B., Weber, J. & Park, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. *Water Res.* **37**, 297–306 (2003).
 24. Grujicic, D. & Pesic, B. Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta* **47**, 2901–2912 (2002).
 25. Ronda, a., Della Zassa, M., Martín-Lara, M. a., Calero, M. & Canu, P. Combustion of a Pb(II)-loaded olive tree pruning used as biosorbent. *J. Hazard. Mater.* **308**, 285–293 (2016).
 26. Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., López-Peinado, A., Fernández-Morales, I. & López-Garzón, F. Gasification reaction of a lignite char catalysed by Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in dry and wet air. *Fuel* **64**, 1220–1223 (1985).

Capítulo VII

“Valorización de residuos de cáscaras de toronja como un nuevo adsorbente verde para la recuperación de plata en solución acuosa: Estudios de adsorción en modo estático y flujo continuo”



Valorización de residuos de cáscaras de toronja como un nuevo adsorbente verde para la recuperación de plata en solución acuosa: Estudios de adsorción en modo estático y flujo continuo

Una vez que ha sido probada la factibilidad de uso de estos materiales adsorbentes en remediación de aguas residuales en flujo continuo, resulta de interés su estudio para recuperar metales preciosos, como la plata presente en efluentes de la industria minera. Los estudios de los Capítulos anteriores mostraron que un aspecto importante para garantizar la eficacia de este proceso es elegir adecuadamente el material adsorbente. Se tiene conocimiento que la capacidad de adsorción del material se encuentra directamente ligada a la interacción que tenga su superficie con el adsorbato a retener, de tal forma que es posible sintetizar materiales específicos, a un bajo costo, que presenten altas capacidades de adsorción en la recuperación de plata. Se realizó la preparación de adsorbentes alternativos empleando cáscaras de toronja funcionalizadas con urea y melamina, con la finalidad de que el nitrógeno presente en la superficie de los materiales otorgue una afinidad al catión Ag(I) debido al par de electrones no compartido que poseen. Se realizó la caracterización de los materiales y los estudios de adsorción en modo estático y flujo continuo. Los estudios de cinética mostraron que la adsorción es rápida, alcanzando el 90% de la capacidad de adsorción del material en los primeros 10 minutos del proceso. A partir de los estudios de equilibrio se determinó la máxima capacidad de adsorción en lotes, la cual fue de 65 mg g^{-1} . El calor de adsorción del proceso fue de -40 kJ mol^{-1} de tal forma que la adsorción es debida a fenómenos de quimisorción. Una vez elegido el adsorbente con la mayor capacidad de adsorción, se realizaron estudios en flujo continuo, y se obtuvo la máxima capacidad de adsorción del lecho ($q_{\text{máx}} = 15 \text{ mg g}^{-1}$). Los resultados muestran que es posible acondicionar materiales de bajo costo selectivos al metal de interés que se desee recuperar.

7-1 Introducción.

Debido a la toxicidad y el alto valor económico de la plata, es importante disponer de tratamientos de recuperación del metal presente en aguas residuales, de forma que se evite la contaminación del ecosistema y se obtengan ventajas económicas en el proceso. Los métodos tradicionales evaluados para este fin, como la precipitación química, la coagulación química, las tecnologías electroquímicas y el intercambio iónico presentan muchas desventajas, como lo son la necesidad de grandes cantidades de reactivos químicos, la formación de subproductos tóxicos, altos costos y su baja eficiencia en concentraciones muy bajas del metal en solución ¹. Por tal razón, recientemente ha ganado gran aceptación el uso de procesos de adsorción para llevar a cabo la remoción y recuperación de metales en solución debido a su eficiencia y viabilidad económica ¹⁻⁵. Un aspecto importante para garantizar la eficacia de este proceso es elegir adecuadamente el material adsorbente. De todos es conocido que la capacidad de adsorción de un material se encuentra directamente ligada a la interacción que tenga su superficie con el adsorbato a retener, de tal forma que es posible sintetizar materiales específicos, a un bajo costo, que presenten altas capacidades de adsorción en la recuperación de plata. Investigaciones recientes muestran que tanto el nitrógeno como el azufre presentan una alta afinidad por el catión Ag^+ debido al par de electrones no compartido que poseen ⁶ por lo que es de esperar que realizando una funcionalización para agregar grupos amino a la superficie de un material adsorbente se obtengan buenas capacidades de adsorción de plata. Tomando esto en consideración, el presente trabajo tiene como objetivo sintetizar nuevos adsorbentes biodegradables para ser utilizados en columnas de lecho fijo como tecnología sostenible y amigable con el ambiente para la remoción y recuperación de plata en solución.

El presente estudio muestra una síntesis sencilla y económica de preparar estos materiales a partir de cáscaras de toronja, las cuales son un residuo abundante en la industria alimentaria que tiene poco o nulo valor en el mercado. Mediante un tratamiento térmico a baja temperatura (200 °C) es posible agregar grupos nitrogenado a la superficie de estos materiales empleando urea y melamina. Los resultados obtenidos mostraron altas capacidades de adsorción en modo estático y modo continuo. Además, a partir de los estudios de caracterización de los adsorbentes saturados y no saturados se obtuvo información de

interés que servirá para dilucidar los mecanismos de adsorción del metal sobre estos nuevos adsorbentes.

7-2 Experimental (materiales y métodos).

Se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de toronja (*Citrus x Paradisi*) siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, sección 2.1.1 (muestras **GP**, **GP-DIC**), las cuales posteriormente fueron funcionalizadas empleando urea (muestras **GP-U1**, **GP-D-U1** y **GP-U2**, **GP-D-U2**) y melamina (muestras **GP-M** y **GP-D-M**).

Las propiedades texturales de los materiales se estudiaron mediante fisisorción de nitrógeno (Capítulo 2, sección 2.5.1), porosimetría de intrusión de mercurio (Capítulo 2, sección 2.5.2) y microscopia electrónica de barrido (Capítulo 2, sección 2.5.3). La caracterización química de los adsorbentes consistió en el análisis cuantitativo de nitrógeno, carbono, hidrogeno y azufre empleando un analizador elemental modelo *FLASH EA1112 CHNS-O* de *Thermo Finnigan*. Se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja (Capítulo 2, sección 2.6.4), espectroscopia de energía dispersiva (Capítulo 2, sección 2.5.3) y espectroscopia de fotoemisión de rayos X (Capítulo 2, sección 2.6.6).

Los estudios de adsorción en modo estático se realizaron a partir de soluciones de AgNO_3 , a distintas concentraciones iniciales de Ag(I) en solución siguiendo la metodología presentada en el Capítulo 2, sección 2.6. Para determinar el calor de adsorción del proceso se realizaron estudios de micro calorimetría de inmersión (Capítulo 2, sección 2.6.3). Una vez definido el adsorbente que mayor capacidad de adsorción otorgó en modo estático, se realizaron estudios de adsorción en flujo continuo (Capítulo 2, sección 2.7).

A partir de las curvas de ruptura obtenidas, se caracterizó la zona de transferencia de masa (**MTZ**). Los cálculos realizados incluyeron el tiempo de formación de la **MTZ** (T_z), la altura de la **MTZ** (H_{MzT}) y la velocidad de desplazamiento de la **MTZ** (U_z)⁷.

El tiempo de formación de la **MTZ** (T_z), representa el tiempo requerido para la formación y movimiento de la **MTZ** a lo largo del lecho fijo. Este parámetro indica la velocidad de transferencia de masa y la longitud del lecho sobre el cual tiene lugar la

adsorción dentro del sistema. Esta se calculó en base al caudal del influente (Q) y el volumen del efluente tratado (V_e), mediante la ecuación 7-1:

Ecuación 7-1:
$$T_z = \frac{V_e}{Q_f}$$

La altura de MTZ (H_{MZZ}) mide la porción del lecho donde tiene lugar la mayor parte del fenómeno de transferencia de masa. El valor de H_z indica la velocidad de eliminación del adsorbato por el adsorbente y puede usarse para cuantificar la cinética de adsorción global dentro del sistema. El valor de H_{MZZ} se calculó usando la ecuación 7-2:

Ecuación 7-2:
$$H_{MZZ} = \left[1 - \frac{\int_{t_0}^{t_s} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt} \right] \times H$$

Donde H es la altura del lecho, t_s el tiempo de saturación del lecho y t_b el tiempo de ruptura.

Finalmente, se calculó la velocidad MTZ (U_{MZZ}), la cual está directamente relacionada con la capacidad de adsorción y puede usarse para calcular la tasa de saturación del lecho. El valor de U_{MZZ} se calculó a partir de la ecuación 7-3:

Ecuación 7-3:
$$U_{MZZ} = \frac{H_{MZZ}}{(t_s - t_b)}$$

Finalmente, se realizó el estudio de cinética de adsorción ajustando las curvas de ruptura obtenidas a los modelos de Adams – Bohart (Capítulo 2, sección 2.7.2.1) y Thomas (Capítulo 2, sección 2.7.2.2).

Con la finalidad de obtener información adicional sobre el mecanismo de adsorción del metal, se prepararon electrodos de pastas de carbono siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II, sección 2.2 y se realizaron estudios electroquímicos en los cuales el electrodo se colocó en una celda convencional de tres electrodos que contenía una solución de 100 ppm de Ag^+ . Se utilizó como electrodo contador un alambre de platino y como referencia un electrodo estándar de mercurio / sulfato mercurioso [MSE]. Se evaluó la variación del OCP y cuando este fue estable se consideró que la superficie del electrodo estaba saturada de plata. Posteriormente, se retiró, se enjuago y se colocó en otra celda electroquímica que contenía NaNO_3 0.1 M, el cual actuó como electrolito soporte. El tiempo de inmersión en la solución de NaNO_3 , se realizó hasta obtener un valor de OCP constante para cada uno de los electrodos y posteriormente se realizaron estudios de voltamperometría cíclica en sentido catódico en un rango de potencial de -0.3 a 0.5 V con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

7-3 Resultados y discusión.

7.3.1 Caracterización de los adsorbentes.

Las propiedades texturales de los adsorbentes se muestran en la Tabla 7-1. Todos los materiales pueden considerarse como meso y macroporosos. Se puede apreciar que estas propiedades se ven alteradas debido al tratamiento. El proceso DIC modifica la estructura de los adsorbentes incrementando el área de las cáscaras de toronja de 5.24 a $9.55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, este efecto ha sido discutido a detalle en los capítulos previos ⁸⁻¹⁰. Puede apreciarse que este fenómeno es debido a la formación de mesoporosidad en la superficie, ya que es el volumen de mesoporos el que incrementa considerablemente posterior al tratamiento DIC.

Tabla 7-1. Propiedades texturales de los adsorbentes preparados.

Adsorbente	S_{BET}	Área superficial total	Diámetro medio de poro (Volumen)	Diámetro medio de poro (Área)	Vol. mesoporos	Vol. macroporos
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	μm	μm	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
GP	5.2	5.8	25.18	0.04	0.025	0.197
GP-U1	6.0	6.2	26.62	0.04	0.081	0.351
GP-U2	6.2	5.6	27.09	0.06	0.024	0.279
GP-M	4.0	3.6	27.24	0.07	0.018	0.319
GP-D	9.6	10.0	40.00	0.05	0.050	0.207
GP-D-U1	7.6	6.1	26.66	0.04	0.026	0.266
GP-D-U2	6.8	4.9	28.04	0.06	0.019	0.194
GP-D-M	8.7	7.4	37.12	0.06	0.032	0.212

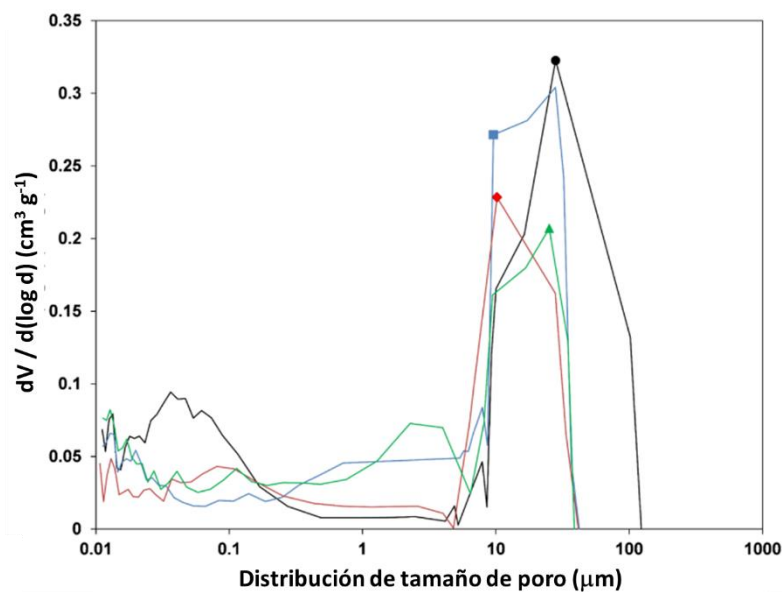


Fig. 7- 1. Distribución de tamaño de poro para los adsorbentes: ● GP-D, ■ GP-D-U1, ◆ GP-D-U2, ▲ GP-D-M.

Posterior a la modificación con urea y melamina se aprecia una disminución del área superficial, así como un estrechamiento de la porosidad, tal como puede apreciarse en la distribución de tamaño de poro (Figura 7-1). Para el caso de los adsorbentes modificados con urea se aprecia que este efecto es proporcional a la cantidad de urea introducida en la superficie de los adsorbentes. A partir de las micrografías SEM obtenidas para cada uno de los adsorbentes (Figura 7-2), es posible visualizar su morfología, haciendo evidente los resultados que han sido obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio y fisisorción de nitrógeno. Al comparar a los adsorbentes preparados con las cáscaras crudas contra aquellos que han recibido previamente el tratamiento DIC, se observa que posterior a los tratamientos químicos estos siguen conservando en mayor medida la porosidad desarrollada durante la Descompresión Instantánea Controlada.

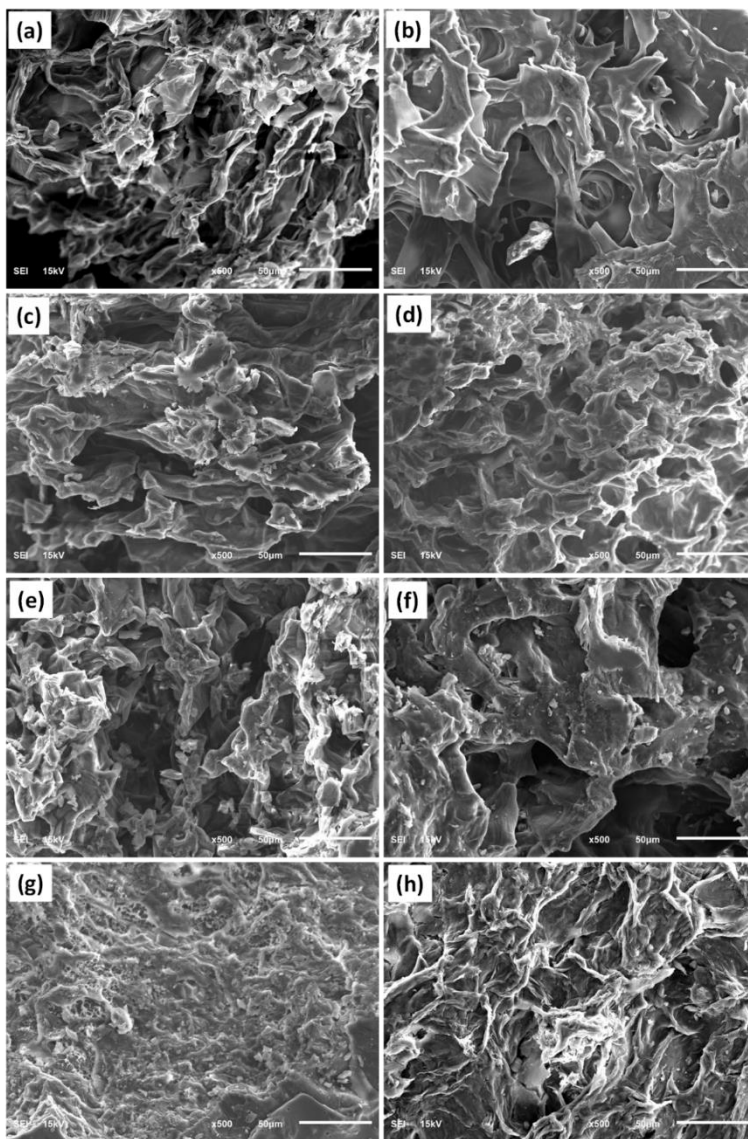


Fig. 7-2. Micrografías SEM de los adsorbentes preparados: (a) GP, (b) GP-D, (c) GP-U1, (d) GP-D-U1, (e) GP-U2, (f) GP-D-U2, (g) GP-M, (h) GP-D-M.

El análisis químico de la superficie de los adsorbentes se realizó mediante un análisis elemental del contenido de N, C, H y S (Tabla 7-2), se puede observar que el contenido de Nitrógeno presente en los adsorbentes se encuentra en función del tipo de preparación del material, de tal forma que se puede considerar que la funcionalización ha sido correctamente realizada. Así también, el contenido de Carbón es inferior al 50% para todos los casos, por lo que este tipo de materiales pueden considerarse como adsorbentes alternativos al carbón activado.

Tabla 7-2. Análisis elemental de los adsorbentes preparados (%).

Adsorbente	Análisis elemental			
	N	C	H	S
GP	1.48	44.97	5.89	0.02
GP-U1	18.65	42.53	4.77	0.00
GP-U2	25.52	38.24	4.65	0.00
GP-M	7.75	47.34	5.20	0.00
GP-D	0.62	41.37	5.98	0.03
GP-D-U1	22.68	38.02	4.29	0.00
GP-D-U2	26.35	38.25	4.42	0.00
GP-D-M	7.41	48.72	5.09	0.01

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales introducidos en la superficie de los materiales se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja. La Figura 7-3a muestra los espectros infrarrojos (FTIR) de los adsorbentes funcionalizados con urea previo y posterior a los estudios de adsorción de plata. Al comparar el espectro FTIR de las cáscaras de toronja contra las cáscaras funcionalizadas se puede notar la aparición de cuatro señales características. La primera de ellas a 760 cm^{-1} puede asociarse a las vibraciones de flexión de los enlaces -NH_2 y -NH características en aminas primarias y secundarias ^{11 12}. Las señales a 1400 , 1450 y 1580 cm^{-1} corresponden a la vibración de flexión del enlace -NH- ^{11 13}. Finalmente la señal, prominente y bien definida a 1700 cm^{-1} puede asociarse al grupo C=O de amidas asociadas. Los espectros FTIR de los adsorbentes modificados empleando melamina, previo y posterior a los estudios de adsorción de plata, se presentan en la Figura 7-3b, se puede apreciar que posterior a la modificación se presentan cambios significativos en el espectro de las cáscaras de toronja. Los más importantes son: la señal a 783 cm^{-1} , atribuida a la vibración de los grupos N-H o C-N, y los picos a 1616 y 1316 cm^{-1} , los cuales pueden asociarse directamente a la introducción de la melamina en la superficie de los adsorbentes, la primera señal debida a la vibración de corte en el plano de todos los enlaces N-H de la melamina y la segunda asociada a una especie de vibración combinatoria compleja que está asociada con la vibración de flexión en el plano de todos los enlaces N-H y dos de los enlaces C-N fuera del anillo, la vibración de estiramiento de la unión fuera del anillo de grupos C-N y los enlaces C-N presentes en el anillo de la melamina cristalina ¹⁴.

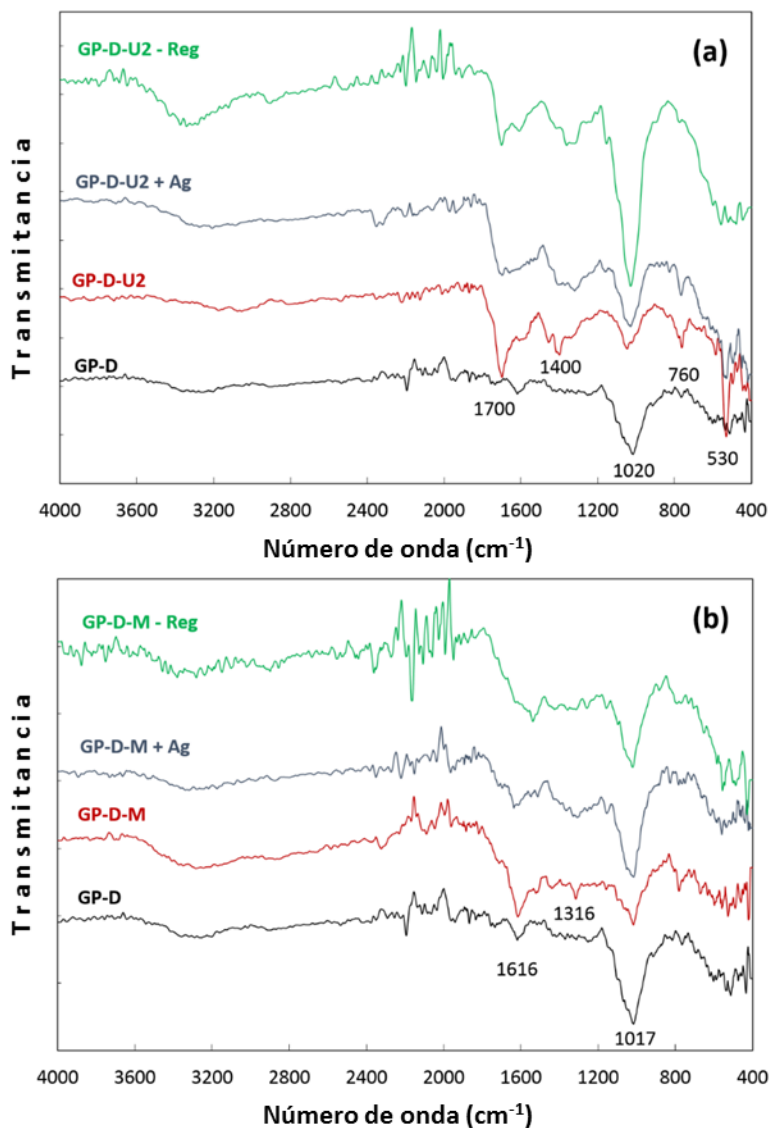


Fig. 7-3. Espectros FTIR de los adsorbentes preparados previo y posterior a los estudios de adsorción, así como posterior a su regeneración química. (a) Serie modificada con Urea, (b) Serie modificada con Melamina.

Para corroborar los datos anteriores y obtener información sobre el mecanismo por el cual se modifica la estructura de los materiales se realizaron estudios de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) en los adsorbentes. Los resultados obtenidos después de la deconvolución de cada una de las regiones de los espectros XP en alta resolución se muestran en la Figura 7-4, 7-5 y 7-6.

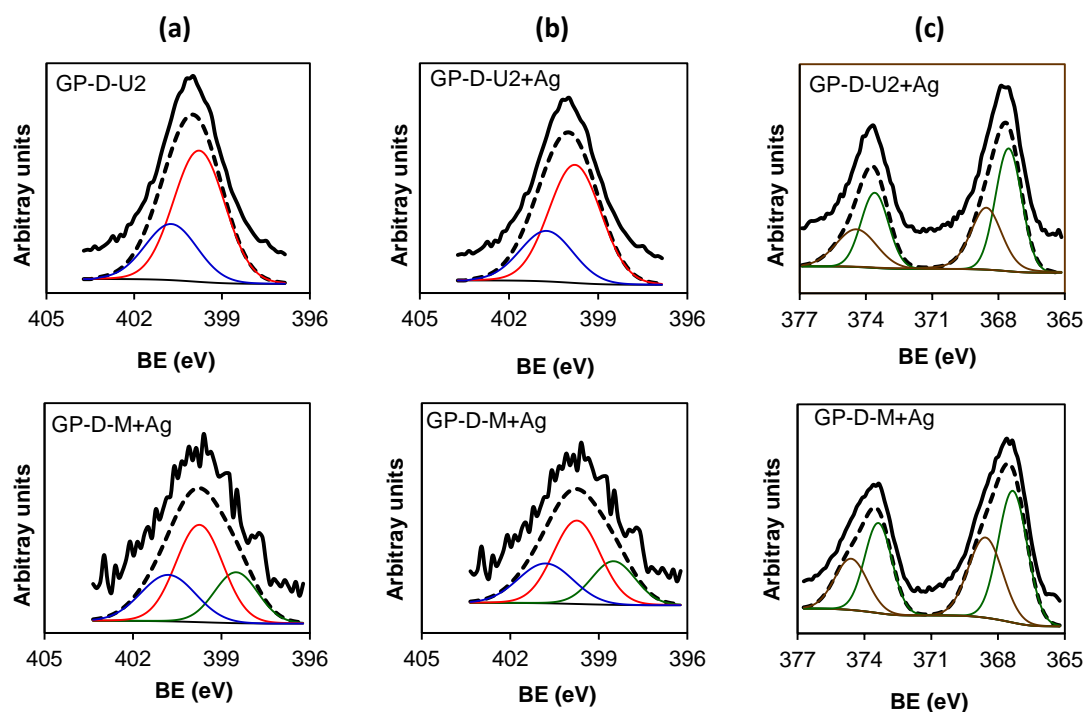


Fig. 7-4. Descomposición de los espectros XP de alta resolución correspondientes a las regiones: (a) N_{1s} previo a los estudios de adsorción, (b) N_{1s} posterior a los estudios de adsorción, (c) Ag_{3d} posterior a los estudios de adsorción.

El análisis cuantitativo se presenta en la Tabla 7-3, el cual se realizó utilizando como factores de sensibilidad: 0.205 para C_{1s} , 0.66 para O_{1s} , 0.42 para N_{1s} y 3.1 para Ag_{3d} . El espectro correspondiente al carbono en los adsorbentes preparados puede descomponerse en cuatro especies diferentes, tomando en consideración su naturaleza celulósica¹⁵⁻¹⁷. La primera señal centrada a 284.6 ± 0.2 eV, es atribuida a enlaces C-C y C-H presentes en la celulosa, la cual es la señal más intensa del espectro y disminuye posterior a la adición de grupos nitrogenados, de forma similar a lo reportado por Alila y col.,¹⁸ quienes han estudiado la introducción de grupos amino a fibras de celulosa. La segunda señal a 285.6 eV es correspondiente a enlaces entre C-OH, mientras que la señal a 287.3 eV, correspondiente a especies O=C-OH y COO-. Finalmente, la señal a 288.79 eV posterior a la funcionalización con urea, la cual es correspondiente a grupos carbonilo unidos a un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno (R-NH-COO-R)⁹.

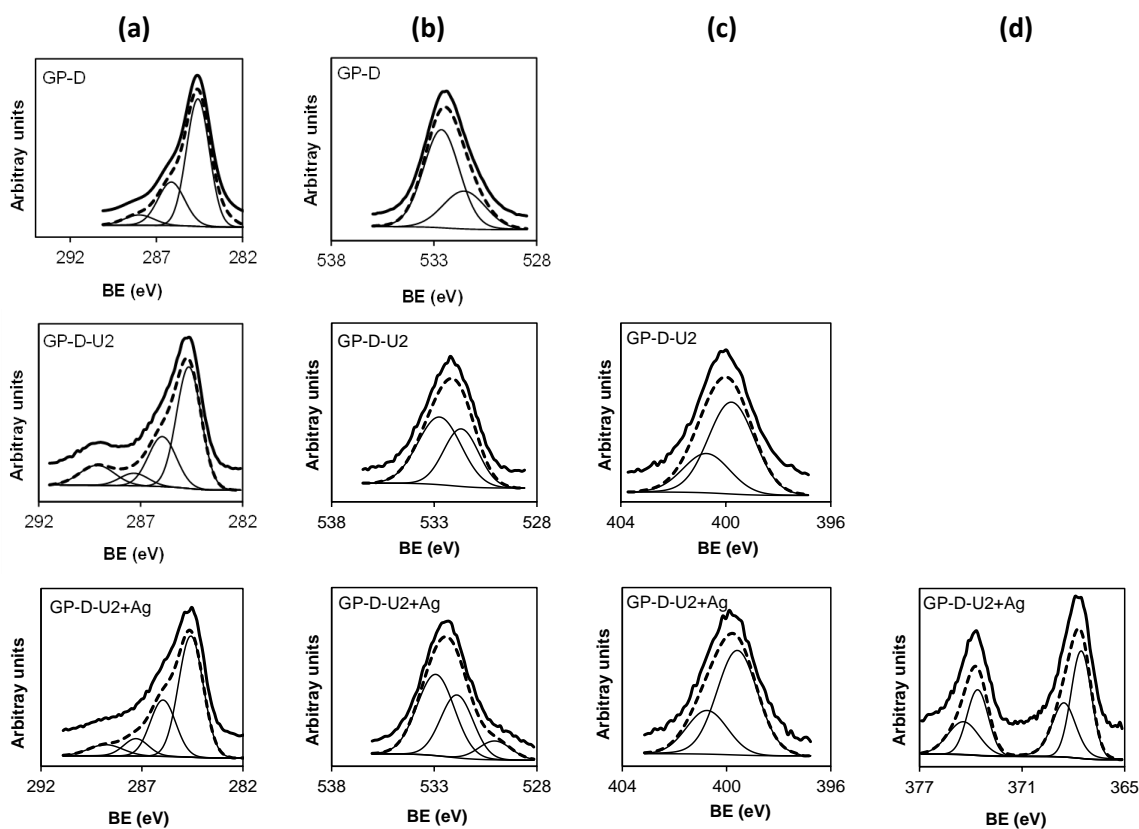


Fig. 7-5. Descomposición de los espectros XP de alta resolución de la muestra GP-D y de los adsorbentes funcionalizados con urea para las regiones: a) C_{1s} , b) O_{1s} , c) N_{1s} y d) Ag_{3d} .

Por otra parte, el espectro correspondiente al oxígeno puede descomponerse en dos señales a 531.5 ± 0.2 y 532.8 ± 0.2 eV atribuibles a átomos de carbono orgánico enlazados a C-O y C=O respectivamente⁹. Finalmente, la región correspondiente al nitrógeno, la cual es de mayor interés, ya que con ella se corrobora la funcionalización de los materiales, puede descomponerse en dos picos centrados en 399.8 ± 0.1 y 400.7 ± 0.1 eV^{19,20}. El primero de ellos puede ser asignado a enlaces N-C=O y NH_2 , mientras que el segundo es atribuido a grupos amino en forma de amonio NH_3^+ disponibles en la superficie del material. Para la serie de adsorbentes funcionalizados con melamina se realizó el mismo tratamiento de los espectros, sin embargo la región correspondiente al nitrógeno mostró diferencias significativas con respecto a los adsorbentes funcionalizados con urea, por lo cual se realizó la descomposición del espectro en esta región en tres picos.

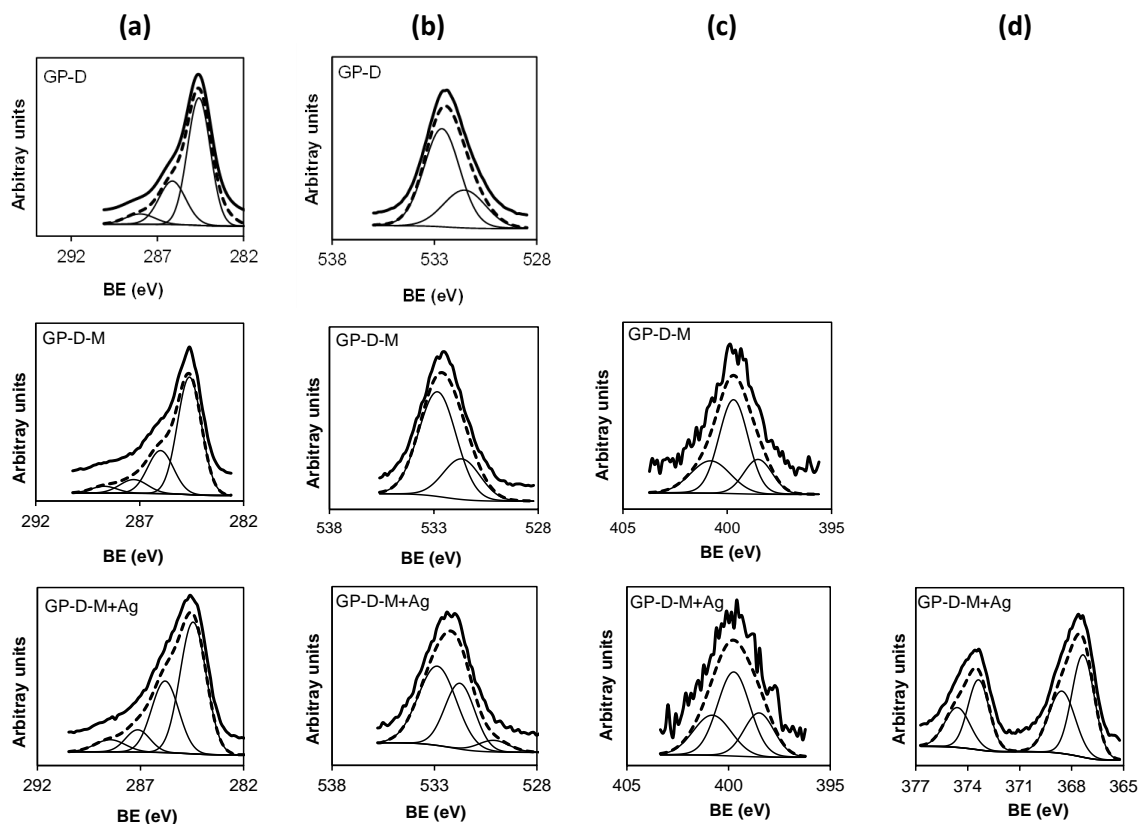


Fig. 7-6. Descomposición de los espectros XP para los adsorbentes funcionalizados con melamina para las regiones: a) $C1s$, b) $O1s$, c) $N1s$ y d) $Ag3d$.

El primero de ellos a 398.5 eV se atribuye a átomos de N aromático con hibridación sp^2 unidos a átomos de C^{21} , mientras que el pico a 399.7 eV es atribuido a átomos de N terciario unidos a átomos de carbono en forma de $N-(C)_3/H-N-(C)_2$ ²². Finalmente el pico a 400.8 eV puede ser atribuido a la presencia de grupos amino en la superficie del adsorbente²². Es esperable observar la contribución de la melamina en la región correspondiente al carbón, sin embargo es imposible de distinguir debido a que la contribución de la celulosa es mucho mayor en proporción. De esta información se propone que la introducción de la urea y la melamina en los adsorbentes es a través de un grupo amino que se enlaza con la superficie de los materiales, dejando el resto de la molécula disponible en la superficie para que pueda interactuar con el metal presente en solución.

Tabla 7-3. Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} y Ag_{3d} de los adsorbentes funcionalizados previo y posterior a los estudios de adsorción de plata.

Muestra	C_{1s}	FWHM (eV)	% pico	O_{1s}	% pico	% O	N_{1s}	% pico	% N	$Ag_{3d5/2}$	FWHM (eV)	% pico	% Ag
GP-D	284.8	1.36	7	531.5	30	10.1							
	286.0		61	532.6	70								
	287.6		25										
GP-D-M	284.6	1.36	63	531.7	27	8.6	398.5	19	1.13				
	286.0		25	532.8	73		399.7	55					
	287.3		8				400.8	25					
	288.7		4										
GP-D-U2	284.6	1.43	55	531.7	41	10.1	399.8	70	2.28				
	285.9		25	532.7	59		400.7	30					
	287.3		7										
	289.1		13										
GP-D Ag	284.5	1.44	56	529.6	18	11.5	399.7	81	0.14	367.6	1.4	76	0.3
	286.0		30	531.9	36		400.8	19		368.6	1.6	24	
	287.4		9	532.8	47								
	288.5		6										
GP-D-M Ag	284.4	1.49	55	530.1	7	8.6	398.5	24	4.10	367.3	1.5	58	0.7
	285.8		31	531.8	37		399.7	49		368.6	1.8	42	
	287.1		9	532.9	57		400.8	27					
	288.5		6										
GP-D-U2 Ag	284.6	1.44	57	530.1	11	10.6	399.6	71	2.51	367.5	1.4	60	0.4
	286.0		27	531.9	36		400.8	29		368.6	1.7	40	
	287.3		8	532.9	54								
	288.8		7										

7.3.2 Estudios de adsorción en modo estático.

Las cinéticas que describe la adsorción de Ag (I) sobre los adsorbentes preparados se muestran en la Figura 7-7. Se realizó el ajuste de los datos experimentales a los modelos de cinética descritos en la sección anterior obteniendo un mejor ajuste para el modelo de pseudo segundo orden (Tabla 7-4), de tal forma que la velocidad de adsorción puede describirse como un proceso de quimisorción.

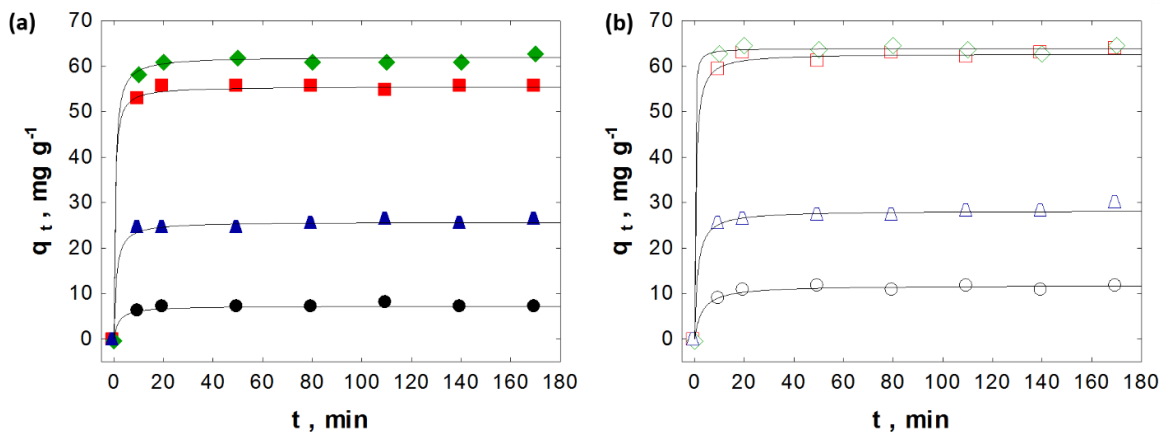


Fig. 7-7. Ajuste de cinéticas de adsorción de Ag(I) al modelo de pseudo segundo orden. (a) Serie con tratamiento DIC: ● GP-D, ▲ GP-D-M, ■ GP-D-U1, ◆ GP-D-U2, (b) Serie sin pre-tratamiento DIC: ○ GP, △ GP-M, □ GP-U1.

Se puede observar que la adsorción del metal es rápida al inicio del proceso, alcanzándose el 90% de la capacidad máxima de adsorción en los primeros 10 minutos de iniciado el proceso.

Una vez alcanzado el equilibrio se construyeron las isoterma de adsorción correspondientes para cada adsorbente, Figura 7-8. Se realizó el ajuste a los modelos de isoterma descritos en la sección anterior obteniendo un mejor ajuste para el modelo de Langmuir (Tabla 7-5), de tal forma que predomina el proceso de cobertura de la superficie en monocapa,

Tabla 7-4. Constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden que describen el proceso de adsorción de Ag(I) sobre los adsorbentes preparados.

Adsorbente	$q_{e, \text{exp}}$ (mg g^{-1})	Pseudo Segundo orden		
		K_2 (min^{-1})	$q_{e, \text{cal}}$ (mg g^{-1})	R^2
GP	11.97	0.02	11.81	0.99
GP-U1	55.66	0.04	55.53	0.99
GP-U2	61.35	0.03	61.13	0.99
GP-M	26.58	0.04	25.76	0.99
GP-D	7.07	0.07	7.26	0.99
GP-D-U1	63.43	0.03	62.78	0.99
GP-D-U2	64.67	0.14	63.93	0.99
GP-D-M	29.51	0.03	28.22	0.99

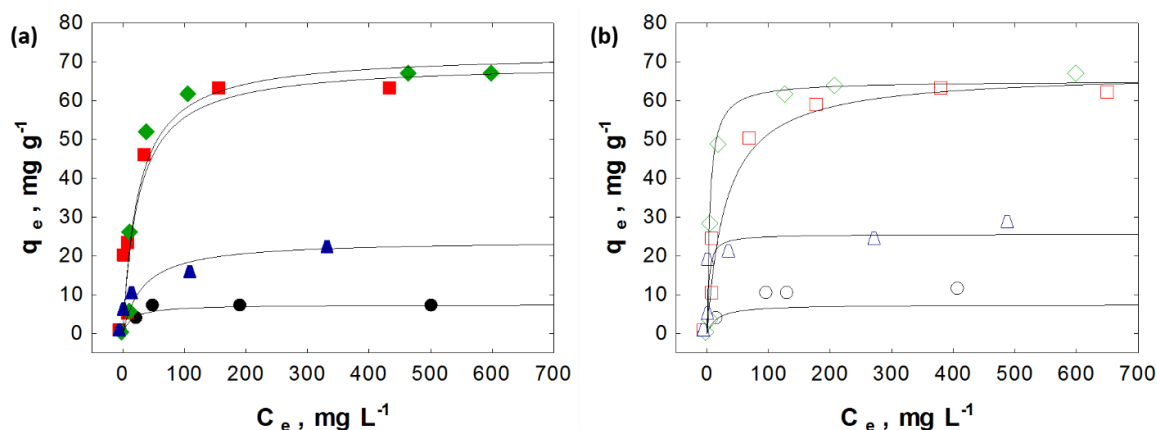


Fig. 7-8. Ajuste de las isothermas de adsorción de Ag(I) al modelo de Langmuir. (a) Serie con tratamiento DIC: ● GP-D, ▲ GP-D-M, ■ GP-D-U1, ◆ GP-D-U2, (b) Serie sin pre-tratamiento DIC: ○ GP, △ GP-M, □ GP-U1, ◇ GP-U2.

A partir del modelo de Langmuir se obtuvieron las máximas capacidades de adsorción para cada uno de los adsorbentes y estas fueron analizadas en función del contenido de nitrógeno determinado por el análisis elemental, observándose que existe una dependencia lineal (Figura 7-9), de tal forma que el mecanismo de adsorción puede asociarse a la

interacción de la plata con los grupos amino introducidos en el material. Este efecto puede apreciarse en los espectros FTIR del adsorbente saturado con el metal, Figura 2, posterior a la adsorción de plata, se observan cambios significativos en los espectros infrarrojos de los adsorbentes *GP-D-U2* y *GP-D-M*. Las señales a 530 y 760 cm^{-1} , disminuyen considerablemente, mientras que las señales a 1400 y 1700 cm^{-1} , debidas a los grupos nitrogenados, desaparecen casi por completo, este efecto puede ser debido a la formación de un complejo entre los grupos amino y el Ag(I).

Tabla 7-5. Parámetros obtenidos para el modelo de Langmuir que describen la adsorción de Ag(I) sobre los adsorbentes preparados.

<i>Adsorbente</i>	$Q_{m\acute{a}x. exp}$ (mg g^{-1})	<i>Parámetros Langmuir</i>			$\Delta H_{ads, Ag(I)}$ (kJ mol^{-1})
		$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R	
GP	10.92	12.78	0.025	0.989	-40.27
GP-U1	62.72	69.66	0.039	0.946	-45.24
GP-U2	66.83	72.33	0.039	0.965	-41.14
GP-M	25.02	24.00	0.030	0.977	-29.27
GP-D	7.08	7.49	0.064	0.971	-14.76
GP-D-U1	62.15	67.31	0.032	0.980	-48.75
GP-D-U2	66.83	65.03	0.221	0.984	-47.25
GP-D-M	28.05	25.60	0.368	0.938	-30.29

Esta información se puede corroborar con los espectros XP de los adsorbentes saturados, en los cuales se aprecian cambios significativos en las señales debidas a los grupos nitrogenados, oxigenados, y se detecta el metal adherido a la superficie. Es posible apreciar el doblete de Ag_{3d} (Figura 7-3c) correspondiente a la interacción de la plata con los adsorbentes, el cual puede descomponerse en dos señales a 367.6 ± 0.3 eV y 368.6 eV atribuibles a grupos oxigenados (AgO , Ag_2CO_3)^{23,24} y a grupos nitrogenados

($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$), $\text{R-NH}_2\text{Ag}^+$ ^{25,20,26}, respectivamente. Las cantidades de Ag detectadas, en todos los casos, fueron menores que el total de Ag eliminado debido a que la espectroscopía XP detecta solo la Ag superficial, hasta aproximadamente 3 nm de profundidad. Complementando esta información con la descomposición de los espectros de los adsorbentes saturados en las otras regiones de interés, podemos encontrar la aparición de una nueva señal a 529 ± 0.5 eV para todos los adsorbentes, de tal forma que es posible corroborar la presencia de Ag_2CO_3 en los adsorbentes ²³. Se puede concluir que para el caso de los adsorbentes funcionalizados, los grupos amino proporcionan los sitios de unión primarios para el ion plata, indicando la formación de complejos $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ y $\text{R-NH}_2\text{Ag}^+$, así como la formación de Ag_2CO_3 debido a los grupos oxigenados.

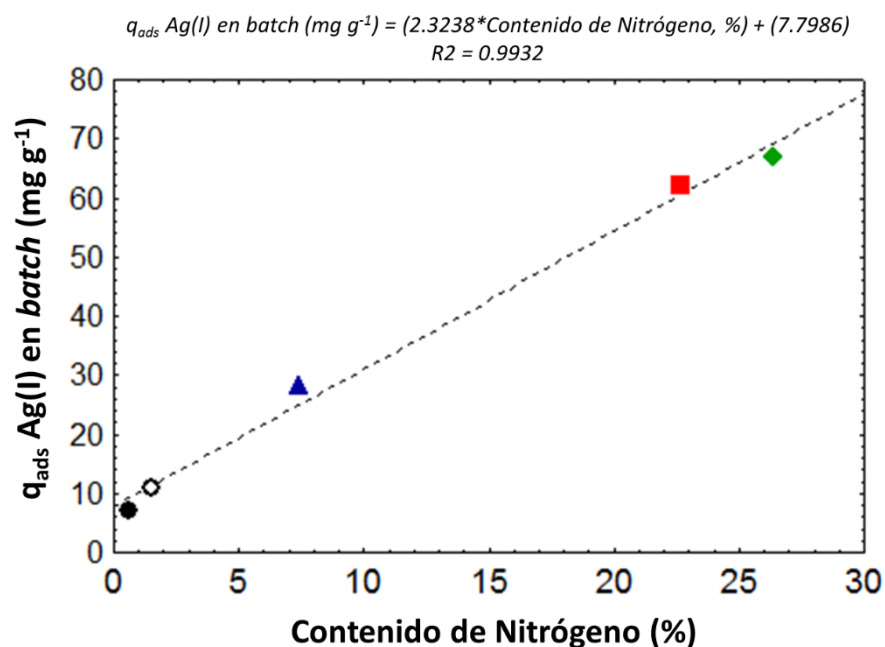


Fig. 7-9. Relación entre el contenido de nitrógeno presente en los adsorbentes preparados contra su capacidad de adsorción de Ag(I). ● GP-D, ○ GP-D, ▲ GP-D-M, ■ GP-D-U1, ◆ GP-D-U2.

Con el fin de obtener mayor información sobre el mecanismo de adsorción del metal, se determinaron los calores de adsorción asociados para cada uno de los adsorbentes. Todos los experimentos mostraron un comportamiento similar en el cambio del flujo de calor con

respecto al tiempo, Figura 7-10. Los resultados se presentan en la Tabla 7.5, en todos los casos se obtuvieron calores de adsorción negativos, indicando la naturaleza exotérmica del proceso. Todos los adsorbentes presentan calores de adsorción cercanos a -20 kJ mol^{-1} , de tal forma que el proceso de adsorción se puede asociar a una quimisorción entre el metal y los grupos amino presentes en la superficie de los materiales²⁷. Un caso especial ocurre para los adsorbentes preparados con melamina, ya que al compararlos con los adsorbentes funcionalizados con urea, estos presentan un calor de adsorción menor, este efecto puede ser debido a que para el caso específico de estos materiales durante el proceso de adsorción exista la participación de más de un sitio de adsorción, en lo cual explicaría su inferior capacidad de adsorción.

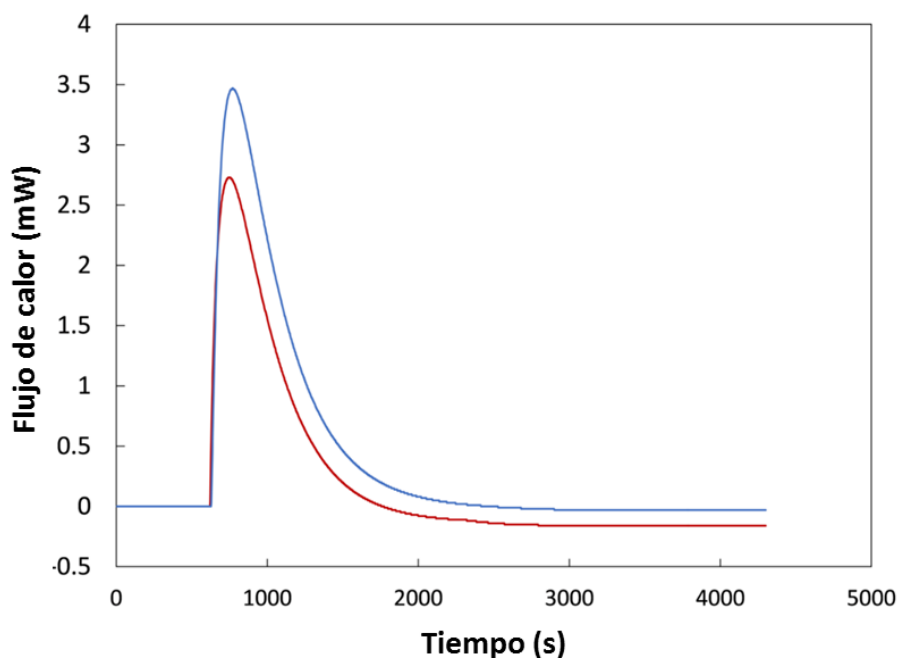


Fig. 7-10. Comportamiento del flujo de calor durante la inmersión del adsorbente GP-D-U2 en: (a) agua destilada (línea roja) y (b) una solución de Ag(I) a 1000 mg L^{-1} (línea azul).

Para completar el estudio de caracterización de la superficie de los adsorbentes, se obtuvieron micrografías SEM-EDX y el espectro EDX de los adsorbentes saturados y no saturados. En la Figura 7-11a se muestran los resultados obtenidos para el adsorbente GP-D-U2. Se puede

apreciar que el nitrógeno agregado durante la funcionalización se encuentra uniforme en la superficie del material; Los grupos nitrogenados agregados durante la funcionalización se aprecian uniformes en la superficie del material, sin embargo, también se observan pequeñas regiones en donde se detecta la presencia de grupos oxigenados en color morado, los cuales son debidos a que durante la funcionalización empleando urea se agregan al material grupos NH_2 (mayor proporción) y grupos $\text{C}=\text{O}$ (menor proporción); posterior a los estudios de adsorción, se observa una señal asociada al metal adherido y una disminución del contenido de nitrógeno, confirmando así los resultados observados por XPS. Finalmente, se puede observar que el Ag^+ se adhiere uniformemente al adsorbente, mostrando una cobertura homogénea de la superficie.

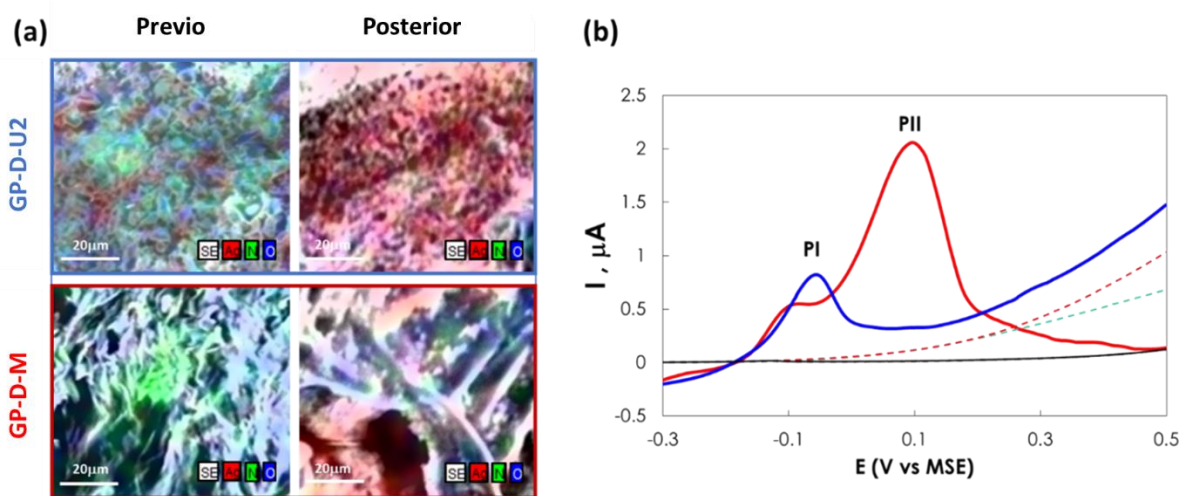


Fig. 7-11. (a) Mapeo SEM-EDX de los adsorbentes GP-D-U2 y GP-D-M previo y posterior al proceso de adsorción de Ag(I) . (b) Señales de oxidación detectadas durante los estudios de voltamperometría cíclica realizados en los electrodos de pasta de carbono preparados con los adsorbentes GP-D-U2 (línea azul) y GP-D-M (línea roja) empleando una solución de 1000 mg L^{-1} de Ag(I) .

La información recabada a partir de los estudios electroquímicos empleando electrodos de pasta de carbono se muestra en la Figura 7-11b y 7-12. Se puede observar que los voltamperogramas obtenidos para los electrodos no saturados de plata (Figura 7-12a) no presentan ninguna señal, por lo que es posible descartar cualquier oxidación de la materia orgánica u otro contenido en las muestras. Una vez saturados los electrodos se realizaron

estudios de voltamperometría cíclica en sentido catódico, con la finalidad de reducir los cationes Ag^+ adsorbidos en la superficie de los adsorbentes. Se puede observar que para la muestra *CP-GPU* la señal de reducción de Ag^+ a Ag^0 se encuentra a -0.48 V vs MSE (Figura 7-12b), mientras que para la muestra *CP-GPM* se observan dos señales, a 0.01 V vs MSE y -0.38 V vs MSE (Figura 7-12c). Como se discutió anteriormente, es posible descartar la oxidación o reducción de la materia orgánica u otro elemento contenido en las muestras, lo que hace suponer que estas señales son debidas a la oxidación de Ag^+ adsorbida en los materiales.

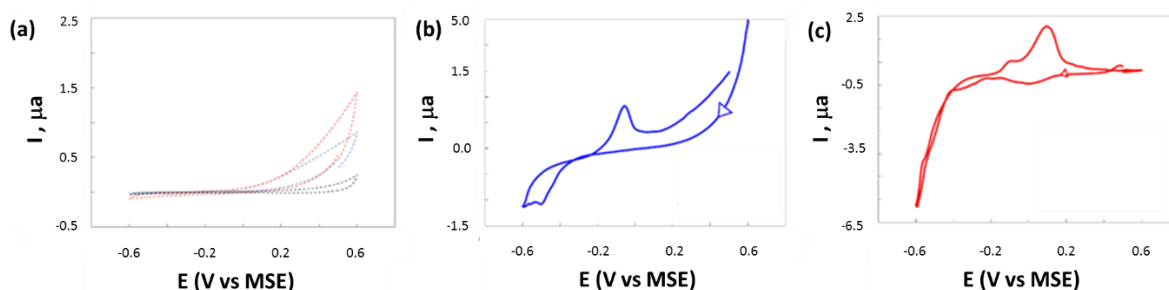


Fig. 7-12 a) Voltamperometría cíclica de los electrodos de pasta de carbono no saturados Ag^+ , en una solución $0,1$ M de NaNO_3 . (b) Voltamperometría cíclica del electrodo *CP-GPU* saturado de Ag^+ . (c) Voltamperometría cíclica del electrodo *CP-GPM* saturado de Ag^+ en solución de NaNO_3 $0,1$ M. Velocidad de escaneo 0.02 V s^{-1} (reducción).

Una vez que inicia el barrido de potencial en sentido anódico (Figura 7-11b) se puede apreciar que para el electrodo *CP-GPU* solamente se observa un pico de corriente (PI) a $\sim 0,0$ V que corresponde a la corriente de oxidación de Ag^0 a Ag^+ ²⁸. Un caso especial ocurre para la muestra *CP-GPM*, en cuyo voltamperograma se observan dos picos de oxidación, el primero de ellos (PI) al mismo potencial que ocurre para *CP-GPU*, mientras que el segundo pico de oxidación (PII) a $0,1$ V pudiera indicar: a) la oxidación de Ag(I) a Ag(II) , lo cual puede considerarse altamente improbable debido a que es un estado de oxidación poco común, ó b) Que en la superficie del material existen dos sitios de adsorción energéticamente diferentes²⁹, donde se encuentran adsorbidos los iones de plata.

A partir de toda la información recabada se puede concluir lo siguiente: Los estudios electroquímicos para el adsorbente *GP-D-U2* muestran solamente una señal de oxidación (pico PI), la cual puede ser atribuida a la oxidación de plata presente en el grupo $\text{R-NH}_2\text{Ag}^+$,

tomando en cuenta que las técnicas electroquímicas estudian las reacciones interfaciales que ocurren en la doble capa eléctrica (grosor 10 – 100 Å), se puede considerar que en la capa más externa del material solamente se encuentran presentes grupos amino que interaccionan de esta forma con el metal. Los estudios por espectroscopia XP, muestran información del material hasta a 3 nm de profundidad, es aquí donde se muestra una participación en la adsorción del metal debida a la formación de carbonato de plata, lo cual indicaría que este fenómeno ocurre en el interior de la estructura porosa del material adsorbente. Finalmente, esta información se corrobora al observar esta especie en el mapeo EDX, el cual es información obtenida en el material a una profundidad de 0.5 a 1 µm. Este mecanismo de adsorción sería completamente debido a fenómenos de quimisorción. El mecanismo de adsorción anteriormente descrito es consistente con los resultados obtenidos por micro calorimetría de inmersión ($\Delta H_{\text{ads}} = -47.25 \text{ kJ mol}^{-1}$) tomando en cuenta los estudios de micro calorimetrías de inmersión, se tiene conocimiento que valores inferiores a -20 kJ mol^{-1} corresponden a procesos de fisisorción y valores superiores a procesos de quimisorción ³⁰.

Por otra parte, el mecanismo de adsorción del adsorbente *GPM* puede definirse como la interacción del metal con dos sitios de adsorción diferentes presentes en su capa más externa. El primero de ellos, es aquel al que corresponde el pico PI en el voltamperograma, el cual como ya se discutió corresponde a los grupos $-\text{NH}_2$, presentes en la superficie del adsorbente. Un efecto importante a destacar del adsorbente *GPM*, es la cantidad de nitrógeno que presenta posterior a su funcionalización, la cual es muy inferior al adsorbente *GPU*. Como consecuencia, la funcionalización del material no es homogénea. Como se puede apreciar en los mapeos SEM-EDX de los adsorbentes, la funcionalización con urea permite una cobertura casi por completo de la superficie (Figura 7-11a superior), es decir, se ha logrado saturar la mayoría de los sitios de anclaje del material con grupos amino. Lo cual conlleva a que posterior a la adsorción, el ion Ag^+ se adhiera uniformemente en la superficie del adsorbente (Figura 7-11a inferior). Sin embargo, para el adsorbente funcionalizado con melamina la funcionalización se realiza de forma irregular en la superficie, teniendo la presencia de grupos nitrogenado solo en zonas específicas del material, las cuales se pueden apreciar como agregados de nitrógeno que durante el mapeo SEM-EDX resaltan con un color verde más brillante (Figura 8.7c). El resto de la superficie permanece inalterada, permaneciendo en gran proporción sitios de anclaje debidos a grupos carboxilo ($\text{R}-\text{COOH}$) en la superficie del

adsorbente ⁹, los cuales resaltan en el mapeo SEM-EDX como zonas coloreadas de color morado intenso. Posterior a la adsorción, se puede observar en los mapeos SEM-EDX que el metal se adhiere principalmente en las zonas donde se realizó la funcionalización, pero también lo realiza en aquellos grupos R-COOH que permanecieron disponibles, lo cual se puede observar en coloraciones rojo intenso y zonas marcadas con un rojo tenue sobre la superficie coloreada de azul (Figura 8.7d). De tal forma que al momento en que se realizan los estudios electroquímicos empleando los electrodos de pasta de carbono se puede apreciar una segunda señal (PII) la cual se propone es debido a la oxidación de la Ag⁰ que se encuentra adherida a grupos carboxilos desprotonados (R-COO⁻), formando Ag₂CO₃, tal como se observa por espectroscopia XP. Por lo tanto, existen dos fenómenos que describen el mecanismo de adsorción del metal en la capa más externa del adsorbente: el primero, al cual se puede asociar el pico PI del voltamperograma, es la interacción de los grupos amino con el metal en solución; y el segundo, al cual se adjudica el pico PII del voltamperograma, es una interacción entre los grupos carboxilo del adsorbente y el catión metálico, siendo este segundo el fenómeno predominante. De acuerdo con el mecanismo de adsorción propuesto, la energía de adsorción del proceso sería debida a fenómenos de quimisorción, lo cual concuerda con los estudios de micro calorimetría de inmersión ($\Delta H_{ads} = -29.27 \text{ kJ mol}^{-1}$).

La Tabla 7-6 muestra una revisión de los últimos trabajos publicados en los que se emplean adsorbentes alternativos para la remoción de Ag(I) en solución acuosa. Se puede apreciar que el adsorbente *GP-D-U2* (67 mg g⁻¹), presenta capacidades de adsorción competitivas comparada con materiales como ion-imprinted chitosan gel beads (89 mg g⁻¹) ²⁰, carbones activos a partir de: cáscaras de coco (55 mg g⁻¹) ³¹, cáscaras de almendras (59 mg g⁻¹) ³² o quitosano/bambú (59 mg g⁻¹) ³³, entre otros, de tal forma que lo coloca como un adsorbente eficiente y prometedor para la recuperación de plata.

Tabla 7-6. Comparación de las capacidades de adsorción de Ag(I) en modo estático sobre adsorbentes alternativos.

Adsorbente	Capacidad adsorción (mg g⁻¹)	Referencia
Cáscaras de toronja modificadas	66.83	Presente estudio
Perlas de quitosano	89.20	20
Vermiculita modificada con óxido de manganeso	69.2	34
Arcilla de bentonita	61.18	35
Carbón activado de cascaras de almendra	59.52	32
Celulosa modificada	55.00	36
Carbón activado de cascaras de coco	55.00	31
Carbón de quitosano/bambú	52.91	33
Granos de café	46.20	37
Biosólidos	43.90	38
Cascarilla de arroz	29.23	39
Residuos de vinazas	23.00	40

Sin embargo, para considerar que es viable el uso de estos materiales como tecnología para remoción y recuperación del metal es necesario realizar estudios de adsorción en modo continuo en columnas de lecho empacado. A la fecha no existen estudios reportados que muestren estos estudios, es por esta razón que se eligió el adsorbente *GP-D-U2* para realizar los estudios de adsorción en modo continuo.

7.3 Estudios de adsorción en flujo continuo.

Las curvas de ruptura obtenidas para las diferentes concentraciones iniciales se realizaron a una altura de lecho de 14 cm y a temperatura ambiente (28 °C), Figura 7-12. Los experimentos se realizaron durante el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la columna, para lo cual se eligió el punto cuando $C/C_0 > 0.9$. Como punto de ruptura se

consideró la condición $C/C_0 > 0.1$. Se determinó el volumen de efluente tratado y la capacidad de adsorción del lecho (Tabla 7-7). A partir de esta información se puede observar que el tiempo de ruptura de la columna disminuye a medida que incrementa la concentración inicial de Ag(I) en el influente.

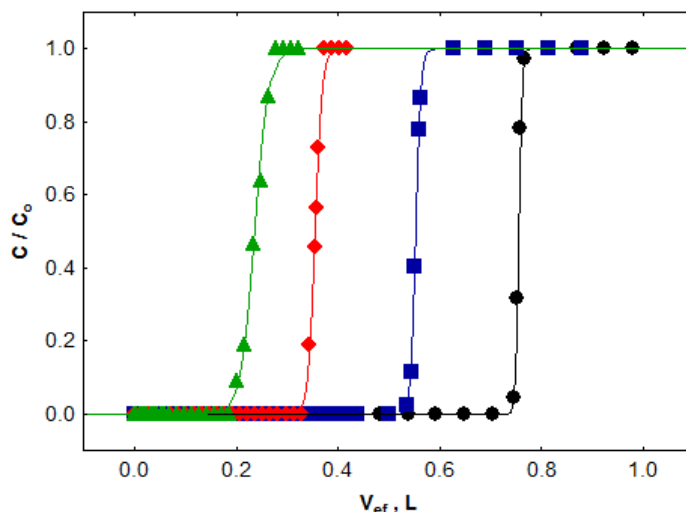


Fig. 7-12. Ajuste al modelo de Thomas para las curvas de ruptura en la adsorción de Ag(I) sobre GP-D-U2 en modo continuo a diferentes concentraciones iniciales: ● 75 mg L⁻¹, ■ 125 mg L⁻¹, ◆ 175 mg L⁻¹, ▲ 250 mg L⁻¹.

Así también, la capacidad de adsorción de la columna incrementa a medida que aumenta la concentración inicial. El hecho de observar una disminución en la capacidad de adsorción en modo continuo comparada con la obtenida en modo estático es debido a que en modo estático las partículas de adsorbente se mueven libremente en el adsorbato lo que proporciona una mejor interacción entre los sitios activos del sólido y los iones de metal, dando lugar a una mayor velocidad de transferencia de materia y por tanto a una retención de los iones metálicos más elevada⁹. A partir de estos datos experimentales, se determinó la máxima capacidad de adsorción del lecho, resultando de 15.14 mg g⁻¹.

Tabla 7-7. *Parámetros de las etapas de adsorción y desorción de Ag(I) en estudios de adsorción en flujo continuo.*

Co, mg L ⁻¹	Etapa de adsorción		Etapa de desorción		% Ag
	Vol, L	q _{ads} , mg g ⁻¹	Vol, L	q _{des} , mg g ⁻¹	Recuperado
75	0.813	12.39	0.087	10.35	83.53
125	0.626	14.80	0.174	12.42	83.91
175	0.373	14.21	0.109	11.85	83.39
225	0.277	14.37	0.101	11.21	78.00

Habiendo obtenido las curvas de ruptura, se estudió la zona de transferencia de masa y los resultados obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos descritos en la sección anterior, Figura 7-13b y Tabla 7-8. El modelo que mejor describe el proceso de adsorción es el modelo de Thomas. A partir de los parámetros del modelo, se puede apreciar que la capacidad de adsorción de la columna incrementa, mientras que la constante cinética disminuye a media que incrementa la concentración inicial del metal. Este efecto puede explicarse debido a que para que el proceso de adsorción se lleve a cabo es necesario que el metal en solución tenga contacto con el material adsorbente.

A concentraciones bajas del metal en solución existe menor posibilidad de contacto con el adsorbente, de tal forma que la adsorción se realiza de forma más lenta ya que es necesario un tiempo mayor para saturar los sitios activos del adsorbente, lo que ocasiona que se obtengan tiempos de ruptura mayores. Por otra parte, si la concentración de metal en solución es elevada, la posibilidad de interacción entre el metal y el adsorbente es mayor, dando como resultado que la adsorción se vuelva más rápida.

Para todas las concentraciones evaluadas, la H_{MZT} fue inferior a 2 cm, de tal forma que el proceso de adsorción en flujo continuo empleando este nuevo material adsorbente puede considerarse viable, ya que es necesario que este parámetro sea lo más pequeño posible, de tal forma que la columna podría estar operando durante un mayor tiempo antes de saturarse por completo.

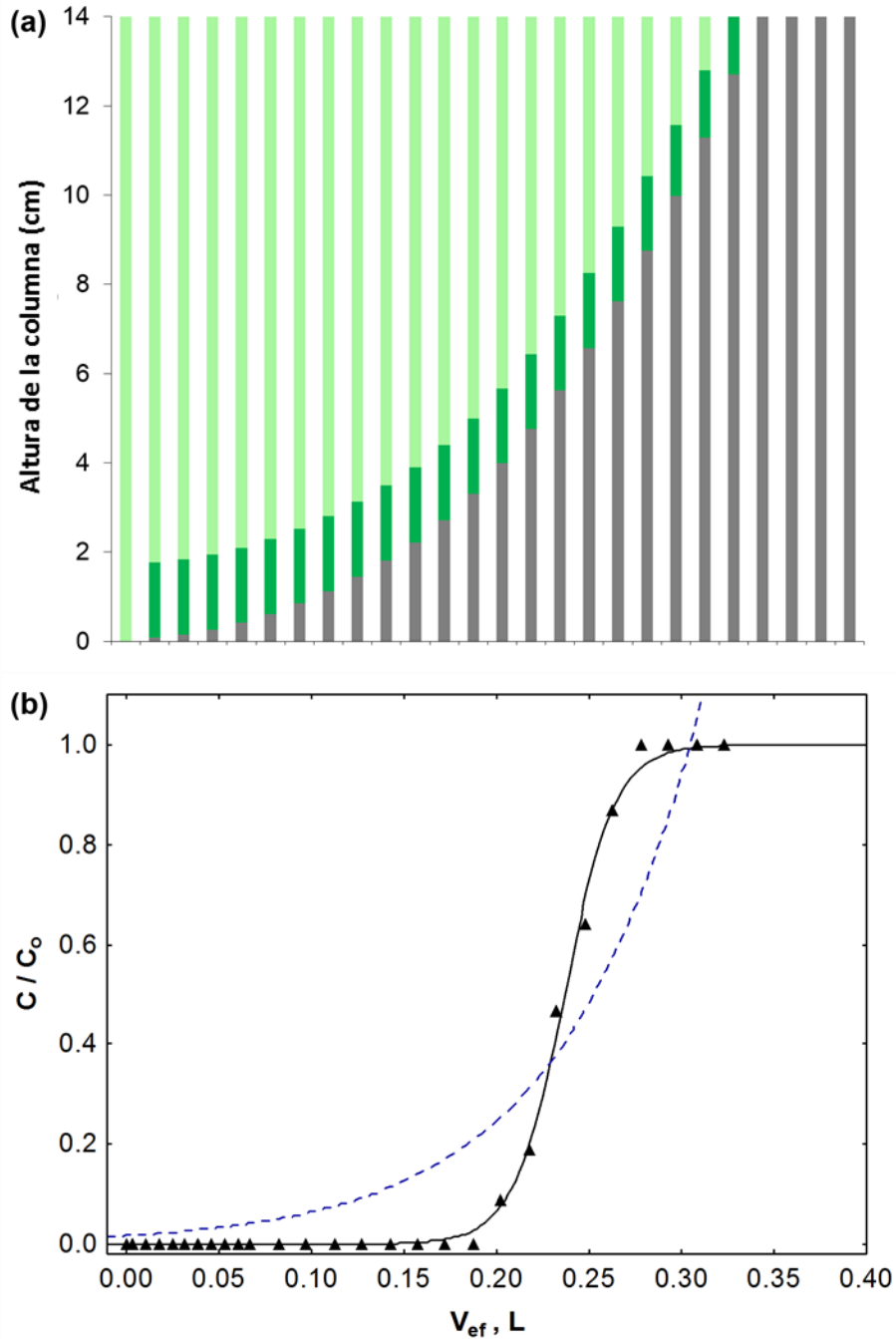


Fig. 7-13. Modelado del proceso de adsorción de Ag(I) sobre G-D-U2 en lecho continuo: a) Desarrollo de la longitud de la zona de transferencia de masa (la zona gris representa el adsorbente saturado, la zona media la longitud de la zona de transferencia de masa y la zona verde claro el adsorbente virgen). b) Ajuste a los modelos cinéticos de Adams-Bohart (línea discontinua) y Thomas (línea continua).

Tabla 7-8. Parámetros de los modelos estudiados para describir las curvas de ruptura para la adsorción de Ag(I) en flujo continuo.

Co	q _{total}	Zona de transferencia de masa			Adams-Bohart			Thomas		
		T _z	H _{MZT}	U _z	K _{AB}	N _o	R	K _{th}	q _o	R
		min	cm	cm min ⁻¹	L mg ⁻¹ min ⁻¹	mg L ⁻¹		mL mg ⁻¹ min ⁻¹	mg g ⁻¹	
75	12.39	1162	0.38	0.0039	0.065	4.437	0.9067	3.115	12.03	1.000
125	14.80	782	0.55	0.0049	0.031	6.420	0.8596	1.937	14.80	1.000
175	14.21	466	0.57	0.0156	0.129	4.392	0.9378	0.665	16.35	0.998
225	14.37	252	1.68	0.0179	0.059	4.364	0.9366	0.257	14.80	0.999

Se observa que a medida que incrementa la concentración inicial aumenta la H_{MZT} de forma consistente con los resultados anteriormente descritos. Habiendo obtenido los parámetros que describen la zona de transferencia de masa del lecho fijo es posible describir el proceso de adsorción en flujo continuo, Fig. 7-13a. Inicialmente la parte inferior de la columna remueve rápidamente el metal en solución, así que el efluente que sale de la columna se encuentra libre del metal. A manera que aumenta el volumen del efluente que atraviesa la columna, la zona de transferencia de masa comienza a desplazarse y comienza a saturarse el lecho. Al momento de alcanzar el punto de ruptura, la concentración del metal a la salida del efluente comienza a aumentar. Finalmente, el proceso de adsorción en la columna concluye al momento en que la zona de transferencia de masa sale de la columna, momento en el cual se considera que el lecho está completamente saturado y la concentración del metal a la salida es la misma que la de entrada.

Tras la etapa de saturación, se llevó a cabo la regeneración del lecho adsorbente para estudiar la reversibilidad del proceso y evaluar la posible recuperación del metal. Las curvas de elución obtenidas, presenta una forma típica, con un máximo inicial seguido de una disminución en la concentración del metal, Figura 7-14. La cantidad de plata desorbida durante la etapa de regeneración (q_{des}) y el volumen de hidróxido de amonio utilizado se presentan en la Tabla 7-7. Se puede observar que se consiguieron recuperaciones de metal elevadas, cercanas al 80%, demostrándose la reversibilidad del proceso.

Además, los volúmenes de hidróxido de amonio utilizados en la regeneración fueron muy inferiores al volumen de agua tratada en la etapa de adsorción, consiguiéndose el objetivo de concentrar el metal en una disolución de menor volumen. Los estudios por espectroscopia infrarroja en el adsorbente (Figura 7-3a y 7-3b) muestran que el material ha sido correctamente regenerado ya que vuelven a apreciarse las bandas de absorción a 1400 y 1700 cm^{-1} , atribuibles a grupos amino.

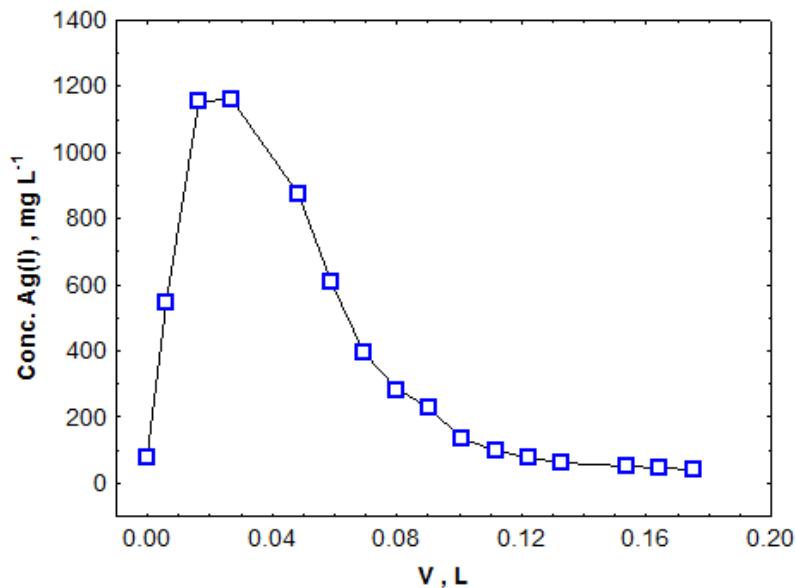


Fig. 7-14. Curva de elución de Ag(I) durante la etapa de desorción empleando una solución de hidróxido de amonio 0.5 M.

Con la finalidad de evaluar el reúso del material adsorbente, se realizaron ciclos de adsorción – desorción para una concentración inicial de 225 ppm. Las curvas de ruptura y los parámetros de operación obtenidos de las mismas se presentan en la Figura 7-15 y Tabla 7-9. Se aprecia que la forma de la curva de ruptura comienza a cambiar gradualmente con el aumento en el número de ciclos de adsorción – desorción, así como la H_{MZT} . Debido a esto, la capacidad de adsorción del lecho disminuye a medida que incrementa el número de ciclos. Este efecto es debido a que durante la etapa de desorción no se logra la regeneración total del material, ya que la energía de enlace entre el metal y la superficie del adsorbente es elevada y por tanto el complejo formado demasiado estable.

Tabla 7-9. Parámetros de operación de las curvas de ruptura para la adsorción de Ag(I) sobre columnas empacadas a distintos ciclos de adsorción – desorción.

Ciclo	Co, mg g ⁻¹	Vol, L	q _{ads} , mg g ⁻¹	q _{des} , mg g ⁻¹
1	225	0.277	14.37	11.21
2	225	0.240	11.17	9.03
3	225	0.164	8.64	5.90

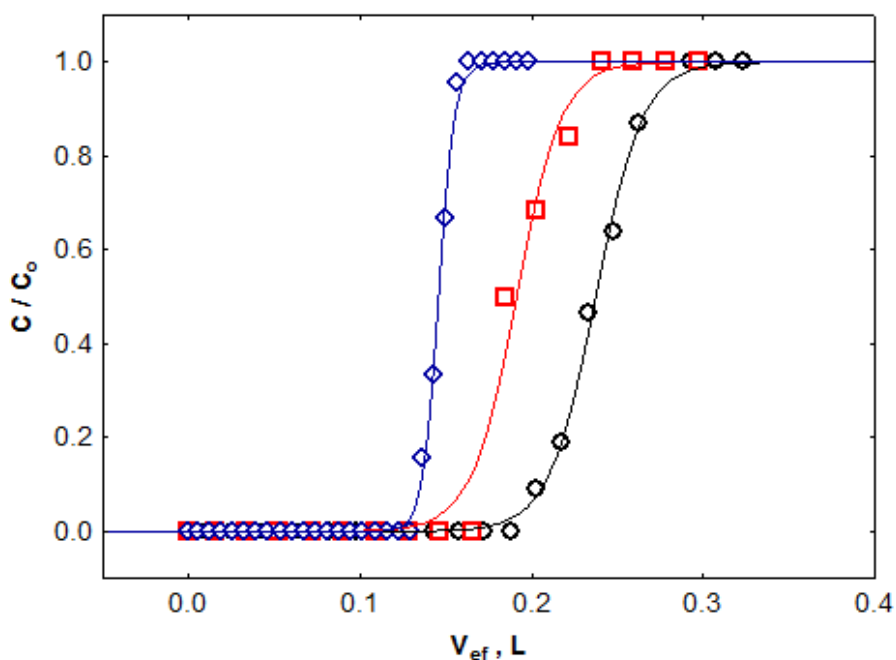


Fig. 7-15. Curvas de ruptura para la adsorción de Ag(I) sobre GP-D-U2 en modo continuo en diferentes ciclos de adsorción – desorción, Co = 175 mg L⁻¹: ○ ciclo 1, □ ciclo 2, ◇ ciclo 3.

7.4 Conclusiones.

Es posible preparar materiales adsorbentes amigables con el ambiente a partir de cáscaras de frutas. Mediante una síntesis sencilla es posible hacer selectivos a los materiales para realizar la adsorción de Ag(I) en solución acuosa. La introducción de grupos amino a la superficie del material incrementa la capacidad de adsorción debido a que el mecanismo de adsorción involucrado en el proceso es la formación de un complejo entre estos grupos y el metal en solución, con una energía de adsorción de -40 kJ mol⁻¹. El proceso de adsorción

puede realizarse en flujo continuo obteniendo elevadas capacidades de adsorción, de tal forma que puede ser factible el uso de esta tecnología.

A partir de los estudios de caracterización de los adsorbentes y los resultados de adsorción, el mecanismo de adsorción propuesto consiste en la formación del complejo $R-NH_2Ag^+$, donde dos electrones desapareados del átomo de N se comparten con el Ag^+ , este proceso ocurre en la capa más externa del adsorbente, mientras que dentro de la estructura porosa del material ocurre también la formación de Ag_2CO_3 debido a la presencia de grupos amino y carboxilo introducidos al material durante su preparación. El estudio electroquímico de adsorbentes empleando electrodos de pasta de carbono proporciona información importante para dilucidar mecanismos de adsorción de iones metálicos en la capa más externa del adsorbente, estos estudios se complementan adecuadamente con técnicas espectroscópicas convencionales, de tal forma que se tiene caracterización muy completa del material. El empleo de esta técnica de análisis brinda una nueva alternativa para estudiar cambios químicos superficiales en materiales adsorbentes.

Referencias.

1. Babel, S. & Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* **97**, 219–243 (2003).
2. Dodson, J. R. *et al.* Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. *Green Chem.* **17**, 1951–1965 (2015).
3. Vijayaraghavan, K. & Balasubramanian, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *J. Environ. Manage.* **160**, 283–96 (2015).
4. Fu, F. & Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 407–418 (2011).
5. Wang, J. & Chen, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol. Adv.* **27**, 195–226 (2009).
6. Lee, S. U. *et al.* Selective silver ion adsorption onto mesoporous graphitic carbon nitride. *Carbon N. Y.* **95**, 58–64 (2015).

7. Kizito, S.; Wu, S.; Wandera, S. M.; Guo, L.; Dong, R. Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: Experimental optimization and modeling. *Sci. Total Environ.* **563–564**, 1095–1104 (2016).
8. Romero-Cano, L. A., Gonzalez-Gutierrez, L. V. & Baldenegro-Pérez, L. A. 'Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and Phenol removal'. *Ind. Crops Prod.* (2016).
9. Romero-Cano, L. A., González-Gutiérrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A. & Carrasco Marín, F. Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in batch and fixed bed column for Cu(II) uptake from wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2016).
10. Romero-Cano, L. A., García-Rosero, H., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Baldenegro-Pérez, L. A. & Carrasco-Marin, F. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **162**, 195–204 (2017).
11. Jerry Workman, J. *The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set NIR, IR, R, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants.* (2000).
12. Li, K. *et al.* Research on Urea Linkages Formation of Amine Functional Adsorbents During CO₂ Capture Process: Two Key Factors Analysis, Temperature and Moisture. *J. Phys. Chem. C* **120**, 25892–25902 (2016).
13. Li, K. *et al.* Research on Urea Linkages Formation of Amine Functional Adsorbents During CO₂ Capture Process: Two Key Factors Analysis, Temperature and Moisture. *J. Phys. Chem. C* **120**, 25892–25902 (2016).
14. Yuan, X. *et al.* Combinatorial vibration-mode assignment for the FTIR spectrum of crystalline melamine: A strategic approach toward theoretical IR vibrational calculations of triazine-based compounds. *J. Phys. Chem. A* **120**, 7427–7433 (2016).
15. Alila, S., Ferraria, A. M., Botelho do Rego, A. M. & Boufi, S. Controlled surface modification of cellulose fibers by amino derivatives using N,N'-carbonyldiimidazole as activator. *Carbohydr. Polym.* **77**, 553–562 (2009).
16. Errokh, a. *et al.* Controlled growth of Cu₂O nanoparticles bound to cotton fibres. *Carbohydr. Polym.* **141**, 229–237 (2016).
17. Hao, L., Liss, S. N. & Liao, B. Q. Influence of COD:N ratio on sludge properties and their

- role in membrane fouling of a submerged membrane bioreactor. *Water Res.* **89**, 132–141 (2015).
18. Alila, S., Ferrara, A. M., Botelho do Rego, A. M. & Boufi, S. Controlled surface modification of cellulose fibers by amino derivatives using N,N'-carbonyldiimidazole as activator. *Carbohydr. Polym.* **77**, 553–562 (2009).
 19. Amaral, I. F., Granja, P. L. & Barbosa, M. a. Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FT-IR and SEM study. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **16**, 1575–1593 (2005).
 20. Zhang, M., Helleur, R. & Zhang, Y. Ion-imprinted chitosan gel beads for selective adsorption of Ag⁺ from aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.* **130**, 206–12 (2015).
 21. Wang, H. *et al.* One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and its application to the detection of uric acid. *Chem. Commun.* **4**, 1166–1169 (2010).
 22. Wang, H. *et al.* One-step electrochemical synthesis of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets and its application to the detection of uric acid. *Chem. Commun.* **4**, 1166–1169 (2010).
 23. Weaver, J. F. & Hoflund, G. B. Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of AgO. *Chem. Mater.* **6**, 8519–8524 (1994).
 24. Hammond, J. S., Gaarenstroom, S. W. & Winograd, N. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Cadmium- and Silver-Oxygen Surfaces. *Anal. Chem.* **47**, 2193–2199 (1975).
 25. Qi, S., Wu, Z., Wu, D. & Jin, R. Controlled formation of optically reflective and electrically conductive silvered surfaces on polyimide film via a direct ion-exchange self-metallization technique using silver ammonia complex cation as the precursor. *J. Phys. Chem. B* **112**, 5575–5584 (2008).
 26. Hareesh, K. *et al.* Bio-green synthesis of Ag–GO, Au–GO and Ag–Au–GO nanocomposites using *Azadirachta indica* : its application in SERS and cell viability. *Mater. Res. Express* **3**, 75010 (2016).
 27. Liang, S., Guo, X., Feng, N. & Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **174**, 756–762 (2010).

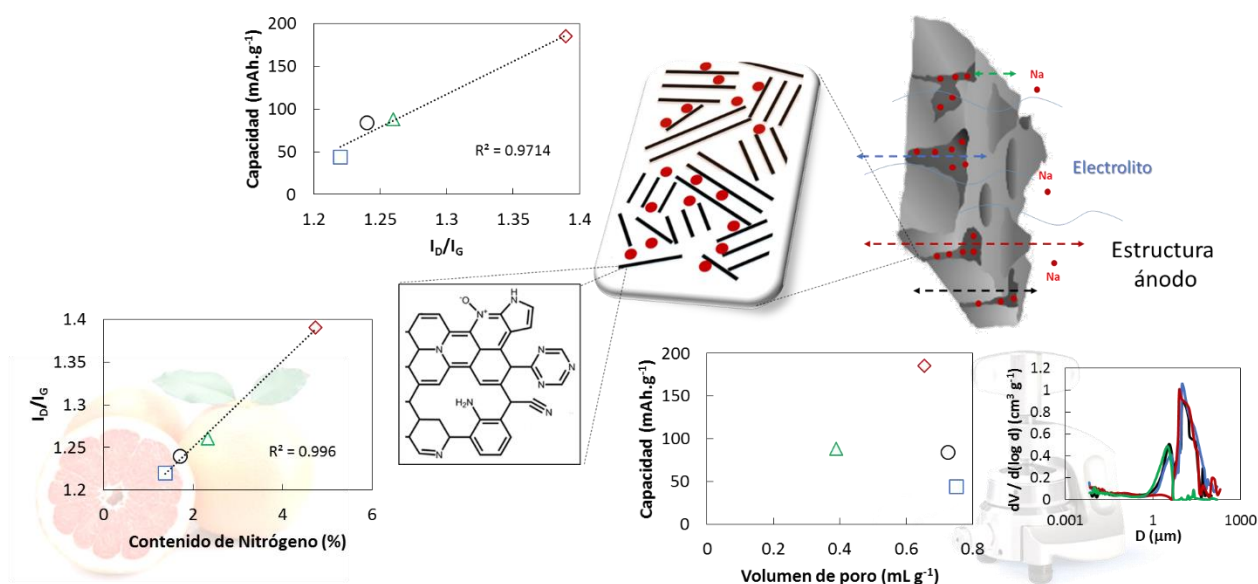
28. Cloake, S. J. *et al.* Anodic stripping voltammetry of silver nanoparticles: Aggregation leads to incomplete stripping. *ChemistryOpen* **4**, 22–26 (2015).
29. Flores-Álvarez, J. M., González, I., García-de la Rosa, L. A., Mancilla-Peña, F. & Reyes-Gómez, J. Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. *J. Environ. Manage.* (2011).
30. Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F. & Qinghua, T. Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **73**, 10–14 (2009).
31. Silva-Medeiros, F. V *et al.* Kinetics and thermodynamics studies of silver ions adsorption onto coconut shell activated carbon. *Environ. Technol.* **37**, 3087–3093 (2016).
32. Omri, A. & Benzina, M. Adsorption characteristics of silver ions onto activated carbon prepared from almond shell. *Desalin. Water Treat.* **51**, 2317–2326 (2013).
33. Nitayaphat, W. & Jintakosol, T. Removal of silver(I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads. *J. Clean. Prod.* **87**, 850–855 (2015).
34. Sari, A. & Tüzen, M. Adsorption of silver from aqueous solution onto raw vermiculite and manganese oxide-modified vermiculite. *Microporous Mesoporous Mater.* **170**, 155–163 (2013).
35. Cantuaria, M. L., De Almeida Neto, A. F., Nascimento, E. S. & Vieira, M. G. A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation. *J. Clean. Prod.* **112**, 1112–1121 (2016).
36. Dwivedi, A. D. *et al.* Distinctive green recovery of silver species from modified cellulose: Mechanism and spectroscopic studies. *Int. J. Biol. Macromol.* **76**, 109–118 (2015).
37. Jeon, C. Adsorption of silver ions from industrial wastewater using waste coffee grounds. *Korean J. Chem. Eng.* **32**, 1–8 (2016).
38. Antunes, E., Jacob, M. V., Brodie, G. & Schneider, P. A. Silver removal from aqueous solution by biochar produced from biosolids via microwave pyrolysis. *J. Environ. Manage.* **203**, 264–272 (2017).
39. Taylor, P., Zafar, S., Khalid, N. & Mirza, M. L. Potential of Rice Husk for the Decontamination of Silver Ions from Aqueous Media. *Sep. Sci. Technol.* **47**, 1793–1801

(2012).

40. Yao, Y., Gao, B., Wu, F., Zhang, C., Yang, L. Engineered biochar from biofuel residue: characterization and its silver removal potential. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 10634–10640 (2015).

Capítulo VIII

“Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su aplicación como materiales de almacenamiento de energía”



Capítulo 8

Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su aplicación como materiales de almacenamiento de energía

Con la finalidad de inspirar futuras investigaciones que logren superar los desafíos existentes en el diseño de baterías ion-Na como dispositivos de almacenamiento de energía, se realizó un estudio de las propiedades texturales y físico-químicas de carbones no grafitizados funcionalizados con nitrógeno. Para este fin, se prepararon carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja empleando la síntesis descrita en los capítulos anteriores. Se realizó un proceso de pirolisis a 600 °C para favorecer la formación de meso y macroporosidad en el material, de tal forma que se facilite la difusión del electrolito. Una vez carbonizado se realizó la funcionalización del carbón empleando urea y melamina. Se realizaron estudios de caracterización de los materiales obtenidos mediante análisis elemental, fisisorción de nitrógeno, porosimetría de intrusión de mercurio, espectroscopia infrarroja y espectroscopia RAMAN. Posterior a esto se prepararon los electrodos, se ensamblaron baterías ion-Na y se realizaron los estudios electroquímicos correspondientes. Los resultados obtenidos mostraron que la incorporación de grupos nitrogenados en la matriz carbonosa mejora las propiedades electroquímicas del material atribuidas a la presencia de defectos estructurales. Así también, el contacto entre el electrolito y la superficie del electrodo aumenta debido a que el carácter esencialmente hidrofóbico del carbón, se ve reducido debido a la inclusión de estos grupos, así como al incremento en el carácter básico de la superficie del material.

Las pruebas electroquímicas presentadas en este Capítulo se desarrollaron durante la estancia de investigación realizada en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-I). Este mini-proyecto de investigación fue adscrito dentro de la Red temática de almacenamiento de Energía de CONACyT bajo la identificación “*Mini-proyecto ENG-13*”.

8.1 Introducción.

Actualmente uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la sociedad es la alta demanda de consumo energético, por lo que numerosos grupos de investigación se encuentran en búsqueda de nuevas alternativas de almacenamiento de energía que puedan aplicarse en la industria automotriz, equipos médicos, aplicaciones aeroespaciales y dispositivos portátiles. Entre los sistemas de almacenamiento de energía, las baterías son los más comercializados. Estos dispositivos están formados por una celda galvánica o un conjunto de ellas unidas en serie para generar altos voltajes ¹. Están compuestos por un electrodo positivo (cátodo), un electrodo negativo (ánodo) y una disolución electrolítica que contiene sales disociadas, permitiendo el intercambio de iones entre las especies que componen el material del electrodo. Entre las baterías recargables disponibles actualmente en el mercado se encuentran las baterías ion-litio, níquel-hidruro metálico y níquel-cadmio, entre las cuales las baterías de ion-litio, presentan las mayores densidades energéticas ². Sin embargo, recientemente han comenzado a ser de interés para su estudio las baterías ion-Na, debido a que podrían ser una alternativa económica y amigable con el ambiente. Estas baterías han sido estudiadas a escala laboratorio mostrando capacidades de almacenamiento de energía aceptables ³. El reto actual de estos dispositivos consiste en el estudio de ánodos que otorguen altas tasas de almacenamiento de sodio lo cual se traduce en altas capacidades de almacenamiento de energía. De entre todos los materiales estudiados para este fin, resulta de gran interés el empleo de carbones no grafitizados, los cuales son económicos y se ha demostrado exhiben capacidades reversibles en un rango de 100 a 300 mAh g⁻¹ ⁴. Estos materiales son preparados a partir de la pirolisis de materiales celulósicos a temperaturas menores a 1500 °C, son estructuras principalmente amorfas con una porosidad definida por la temperatura a la cual se sintetiza el material ⁵. Se ha demostrado que este tipo de materiales exhiben altas capacidades de almacenamiento de energía la cual decae abruptamente posterior a los siguientes ciclos de carga/descarga. Una alternativa para mejorar estos materiales es realizar la incorporación de funcionalidades en la matriz carbonosa, tal como se ha estudiado en otras aplicaciones electroquímicas como celdas de combustible o súper condensadores ⁶⁻⁹, sin embargo aún existe poca información reportada en la literatura para el

caso de baterías ion-Na. Entre las funcionalidades más utilizadas destaca la inclusión de grupos nitrogenados debido a la relativa facilidad para formar compuestos con el carbono ^{10,11}. Por tal razón, en el presente estudio se prepararon carbones no grafitizados a partir de cáscaras de toronja, las cuales son un residuo abundante que presenta problemas para su disposición debido a los grandes volúmenes que representa, a una temperatura de pirolisis de 600 °C, con lo cual es posible desarrollar meso y macroporosidad en el material para facilitar la difusión del electrolito ¹².

El objetivo de este trabajo es presentar un estudio del efecto de las propiedades texturales y fisico-químicas de carbones no grafitizados funcionalizados con nitrógeno en la capacidad de almacenamiento de energía de una batería ion-Na con la finalidad de inspirar futuras investigaciones que logren superar los desafíos existentes al momento en este tema.

8.2 Experimental (materiales y métodos).

Se prepararon carbones no grafitizados a partir de cáscaras de toronja (*Citrus x paradisi*), funcionalizados con grupos nitrogenados, para su uso como ánodos en baterías ion-Na. Las preparaciones se realizaron siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II, sección 2.3. Una vez preparados se caracterizaron mediante fisisorción de nitrógeno (Capítulo II, sección 2.5.1), porosimetría de intrusión de mercurio (Capítulo II, sección 2.5.2), microscopía electrónica de barrido (Capítulo II, sección 2.5.3), espectroscopia infrarroja (Capítulo II, sección 2.6.4), espectroscopia RAMAN (Capítulo II, sección 2.6.5).

Posteriormente se prepararon electrodos, se ensamblaron las baterías ion-Na y se realizaron los estudios electroquímicos siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II, sección 2.4.

8.3 Resultados y Discusión.

8.3.1 Caracterización físico-química de los carbones preparados.

Se realizó el análisis elemental de los materiales preparados para cuantificar la cantidad de nitrógeno que ha sido introducida. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Se

puede observar que dependiendo del tipo de preparación empleado se obtienen distintas cantidades de nitrógeno en la estructura, de tal forma que será posible evaluar la capacidad de almacenamiento de energía en función del contenido de nitrógeno.

Tabla 8-1. Análisis elemental de los carbones funcionalizados preparados.

Material	Análisis Elemental			
	N%	C%	H%	S%
GPC	1.71	76.26	1.74	0.04
GPC-AC	1.38	80.20	1.99	0.06
GPC-AC-U	4.74	81.75	1.82	0.06
GPC-AC-M	2.33	79.17	1.81	0.06

Los espectros FTIR de los materiales preparados proporcionan información sobre los grupos funcionales presentes en la estructura del carbón (Figura 1). Se puede apreciar que para la muestra **GPC** predominan grupos oxigenados debido a grupos $-C=O$, $-COO^-$ ^{13,14,15} y $-NH_3^+$ los cuales son característicos de materiales de origen celulósico. Posterior a la funcionalización del carbón empleando el tratamiento con hidróxido de sodio y ácido cítrico (**GPC-AC**) se aprecia la formación de una nueva banda de absorción debida a grupos carboxilo ($-COOH$) que han sido correctamente introducidos. Durante el tratamiento con hidróxido de sodio se lleva a cabo la desmetilación de grupos de esteres metílicos presentes en el carbón original los cuales incrementan la cantidad de grupos oxigenados. Durante el tratamiento con ácido cítrico se forma como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo del carbón para formar un enlace éster y aumentar la cantidad de grupos carboxilo en la superficie¹⁶. Estos nuevos grupos funcionales se utilizan como sitios de anclaje para la introducción de nitrógeno en la estructura del carbón. La muestra que ha sido funcionalizada empleando urea (**GPC-AC-U**) presenta la aparición de nuevas bandas de absorción características a grupos nitrogenados a 1380, 1230 y 875 cm^{-1} , correspondientes a grupos $-NH$, $-CN$ y $-NH_2$, respectivamente¹⁷. Finalmente, el

carbón que ha sido funcionalizado con melamina (*GPC-AC-M*) presenta predominantemente grupos $-NH$ y $-NH_2$ ¹⁷, sin embargo aún se aprecia la señal de absorción debida al grupo carbonilo, de tal forma que en la estructura del carbón coexisten grupos oxigenados y nitrogenados.

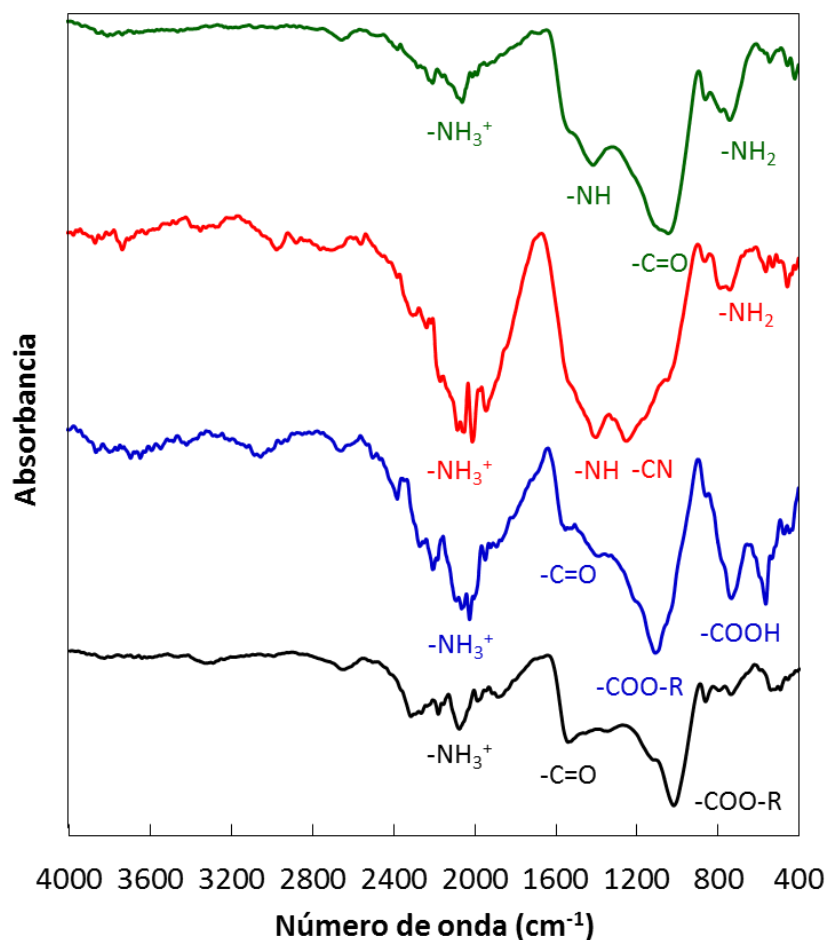


Fig. 8-1. Espectros FTIR para las muestras: \circ *GPC*, \square *GPC-AC*, \diamond *GPC-AC-U*, \triangle *GPC-AC-M*.

Los espectros RAMAN obtenidos para todos los materiales se presentan en la Figura 2, se puede observar que los carbones preparados presentan una gran cantidad de defectos topológicos en las capas de grafeno, de tal forma que la estructura de los carbones es desordenada. Un parámetro para determinar el grado de grafitización del material, y por consiguiente evaluar el grado de desorden de la estructura es obteniendo una relación entre la intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) ^{3,5}. Los resultados experimentales obtenidos

muestran que este parámetro es dependiente de la cantidad de nitrógeno presente en el material, pues se obtienen relaciones de intensidad I_D/I_G en el orden:

$$\mathbf{GPC-AC} (1.22) < \mathbf{GPC} (1.24) < \mathbf{GPC-AC-M} (1.26) < \mathbf{GPC-AC-U} (1.39)$$

De tal forma que los defectos en la estructura del material pudieran ser inducidos por las funcionalidades nitrogenadas agregadas al carbón, las cuales pudieran estar entre las láminas gráficas del material.

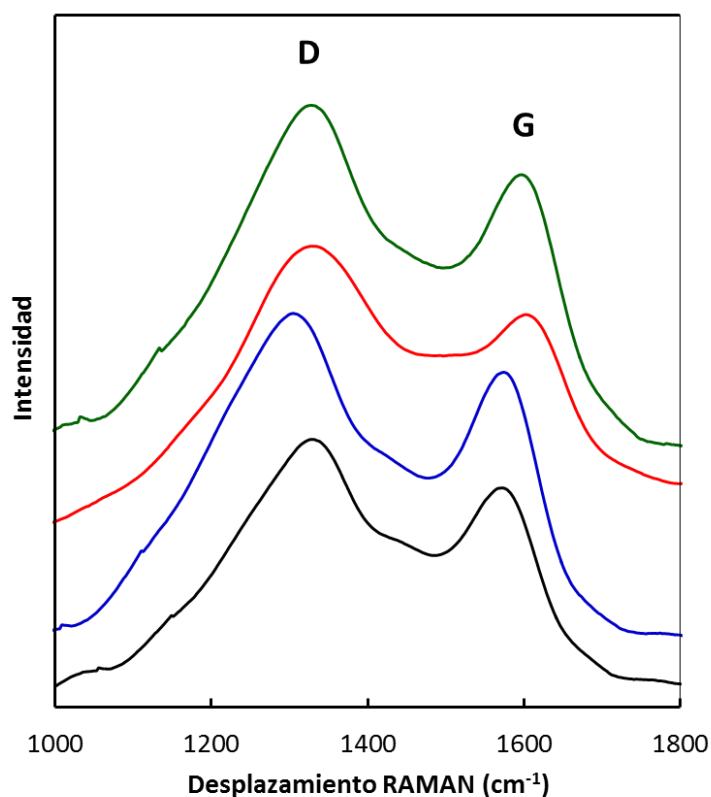


Fig. 8-2. Espectros RAMAN para las muestras: ○ GPC, □ GPC-AC, ◇ GPC-AC-U, ▲ GPC-AC-M.

Con la finalidad de caracterizar las propiedades texturales de los carbones preparados se realizaron estudios de fisisorción de nitrógeno y porosimetría de intrusión de mercurio. La recopilación de la información obtenida se presenta en la Tabla 2. Los materiales preparados presentan un área superficial baja, lo cual es típico de materiales sintetizados a partir de

residuos celulósicos a temperaturas de pirolisis bajas¹⁸. Se puede observar que los materiales son esencialmente meso y macroporosos con un diámetro medio de poro con respecto al área de 0.03 μm . Debido a la funcionalización de los carbones los volúmenes de poros de todas las muestras se ve modificado. El efecto más representativos se pueden observar en el volumen total de poros, el cual disminuye al realizar la funcionalización del carbón con nitrógeno, indicando constricciones en la entrada de los mesoporos haciéndolos menos accesibles a la intrusión de nitrógeno. Este efecto puede analizarse a detalle con la distribución de tamaño de poro (Figura 3) en el cual se puede observar que el tratamiento con melamina colapsa la textura porosa del material.

Tabla 8-2. Características texturales de los carbones preparados a partir de cáscaras de toronja.

Muestra	Porosimetría de intrusión de mercurio					
	S_{BET}	Área superficial Total	Diámetro medio de poro (Volumen)	Diámetro medio de poro (Área)	Vol. mesoporos	Vol. macroporos
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	μm	μm	mL g^{-1}	mL g^{-1}
GPC	10.9	11.0	23.25	0.032	0.048	0.677
GPC-AC	6.5	6.7	32.62	0.030	0.069	0.682
GPC-AC-U	9.7	9.8	37.23	0.032	0.121	0.533
GPC-AC-M	3.2	3.8	27.86	0.031	0.091	0.299

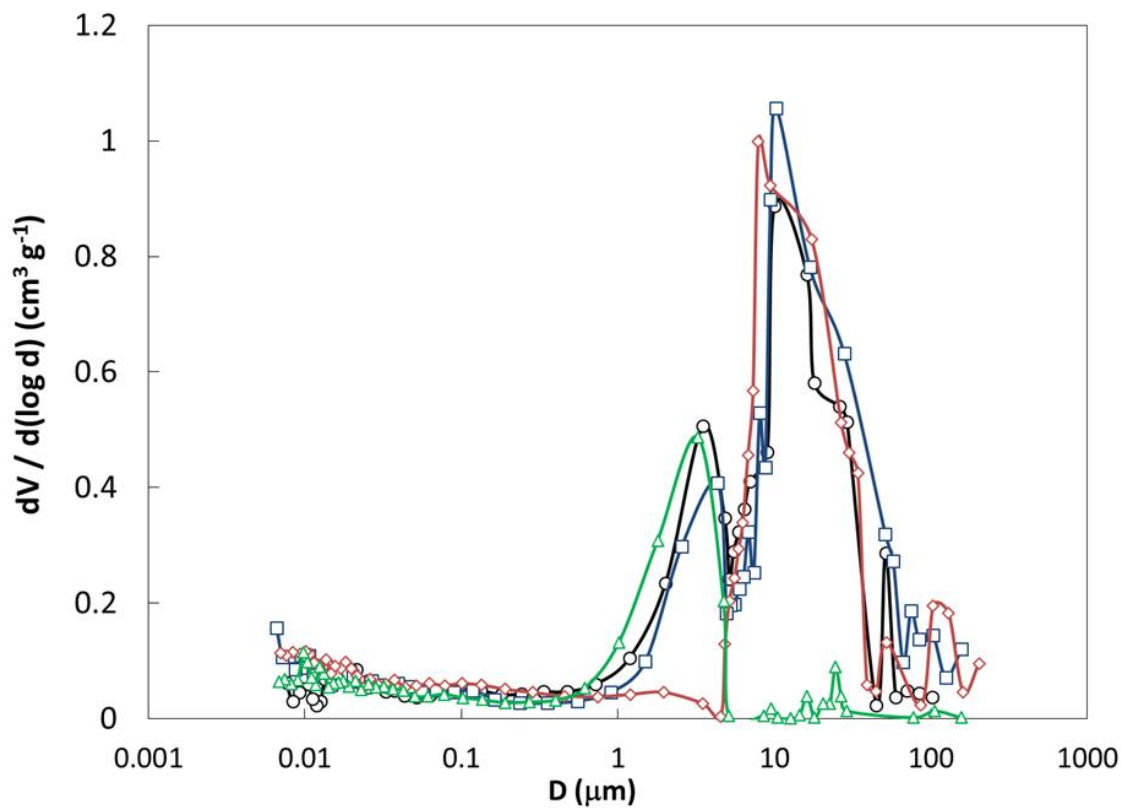


Fig. 8-2. Distribución de tamaño de poro para los carbones: \circ GPC, \square GPC-AC, \diamond GPC-AC-U, \triangle GPC-AC-M.

Para completar la caracterización textural de los carbones se tomaron microfotografías SEM de los materiales preparados (Figura 3). Se observa que los carbones presentan como su característica principal, capas de laminas bien estructuradas sin una dirección definida, pudiéndose identificar claramente la formación de canales desordenados, los cuales para la muestra GPC-AC-M se observan obstruidos debido a agregados formados por la melamina durante la preparación del material.

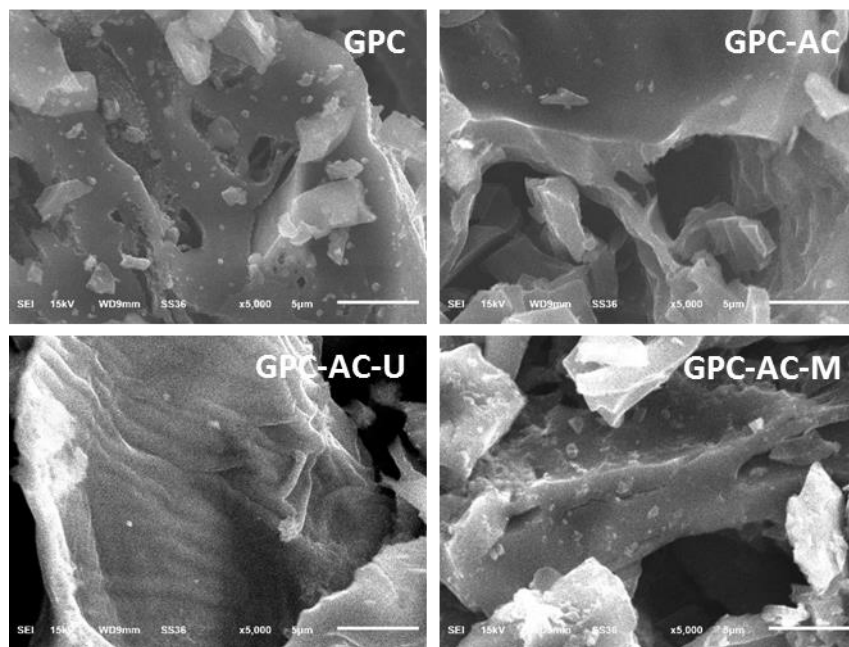


Fig. 8-3. Micrografías SEM de los carbones funcionalizados preparados.

8.3.2 Estudios electroquímicos en batería ion-Na.

La Figura 9-4 se muestran las curvas de carga/descarga obtenidas para la batería ensamblada con el electrodo *GPC-AC-U*, todas las baterías ensambladas muestran el mismo comportamiento típico de carbones no grafitizados ³, obteniéndose un primer ciclo de descarga con una elevada capacidad de almacenamiento de energía, la cual se encuentra en el orden: *GPC-AC-U* (422 mAh g^{-1}) > *GPC-AC-M* (354 mAh g^{-1}) > *GPC* (337 mAh g^{-1}) > *GPC-AC* (67 mAh g^{-1}). Posteriormente comienza a disminuir drásticamente durante los primeros 10 ciclos de carga/descarga siendo este momento donde se estabiliza la mayoría de ellas, como es el caso de la muestra *GPC-AC-U*, la cual al 10mo ciclo muestra una capacidad de 187 mAh g^{-1} , la cual disminuye a 174 mAh g^{-1} al 60mo ciclo.

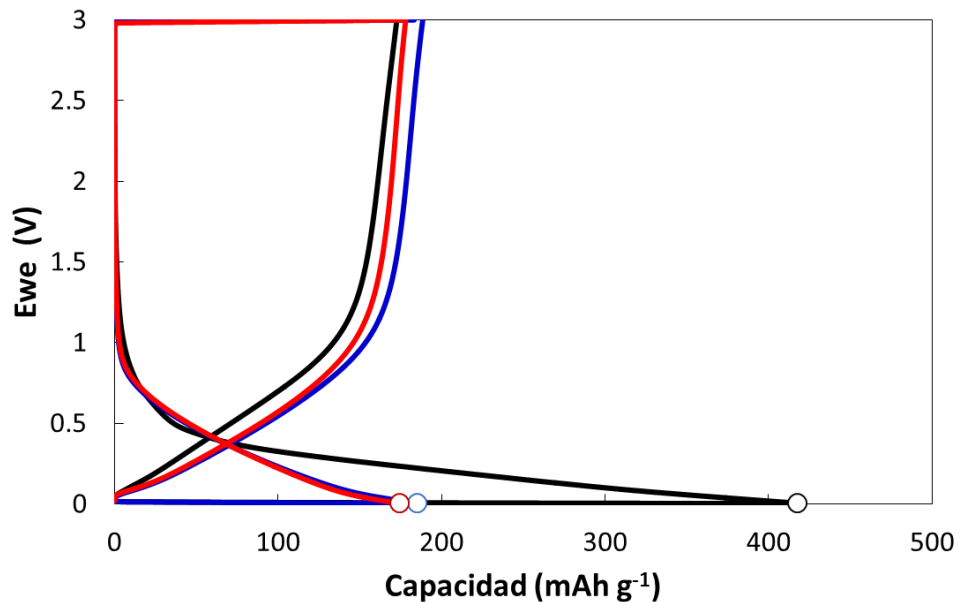


Fig. 8-4. Curvas de carga/descarga para la muestra GPC-U a una densidad de corriente de 37 mA g⁻¹: ○ 1^{er} ciclo, ○ 10^{mo} ciclo, ○ 60^{mo} ciclo.

Las capacidades de almacenamiento de energía de todos los carbones estudiados a distintas densidades de corriente se muestran en la Figura 6. Se puede observar el efecto anteriormente descrito para cada una de las muestras, mostrando un comportamiento más estable para la muestra GPC-AC-U. Este efecto puede ser atribuido a que en un primer ciclo algunos cationes Na⁺ queden atrapados en la estructura desordenada de estos carbones no grafitizados, los cuales presentan estructuras desordenadas en sus planos grafiticos, debido a este desorden existen distintas distancias entre los planos grafiticos de los materiales, se propone que durante los primeros ciclos de carga/descarga algunos iones Na⁺ son atrapados en aquellos sitios donde las placas grafiticas presentan una menor distancia de separación, dando como resultado capacidades de almacenamiento no reversibles. Una vez que esos sitios de almacenamiento han sido cubiertos comienzan a obtenerse ciclos de carga/descarga reversibles como lo muestra la descarga al 10mo ciclo (187 mAh g⁻¹) comparada con el 60mo ciclo (174 mAh g⁻¹, debido a que en la estructura del carbón ahora existen predominantemente distancias entre placas de grafiticas lo suficientemente grandes garantizando el transporte y almacenamiento de Na⁺.

Las bajas capacidades de almacenamiento de energía para la muestra *GPC-AC* puede estar asociada a la deposición de Na^+ sobre la superficie del ánodo. Este material presenta un alto contenido de grupos oxigenados, mayoritariamente grupos carboxílicos, los cuales pudieran estar adsorbiendo el sodio formando carboxilato de sodio haciendo ineficiente su uso. Esta información deberá corroborarse con la caracterización del electrodo posterior a los estudios electroquímicos, para lo cual se propone el uso de espectroscopia de energía dispersiva (EDX) para estudiar distintas zonas del electrodo y obtener un dato semi cuantitativo de la posible presencia del catión.

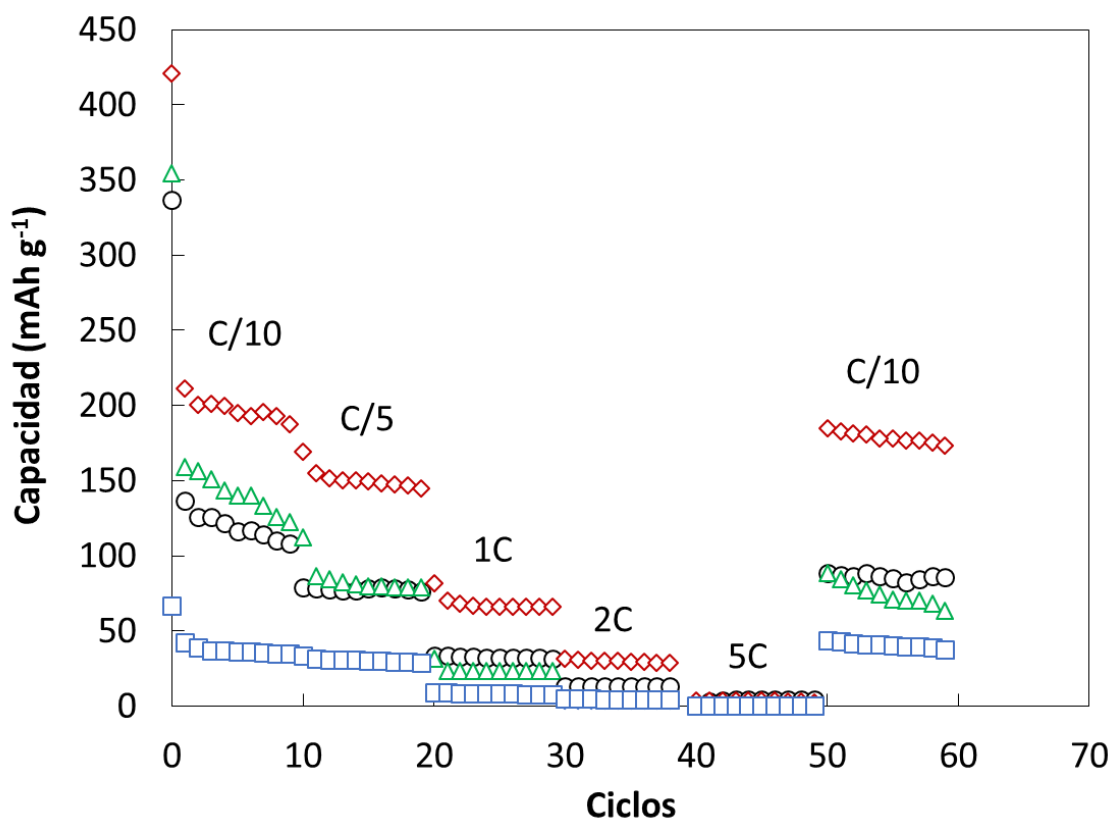


Fig. 8-5. Capacidad de almacenamiento de energía de los carbones preparados a distintas densidades de corrientes y ciclos: ○ *GPC*, □ *GPC-AC*, ◇ *GPC-AC-U*, △ *GPC-AC-M*.

Para completar la caracterización electroquímica de las baterías ensambladas, se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia previo y posterior a cada uno de los ciclos de carga/descarga. En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos posteriores al

1er y 50mo ciclo. Se puede apreciar que en los primeros ciclos de carga/descarga los espectros de impedancia pueden asociarse a tres procesos, tal como lo reportado por Liu y col., quienes han propuesto un circuito equivalente que describe los espectros de impedancia para carbones mesoporosos empleados como ánodos en baterías ion-Na¹⁹. El primero de ellos es la resistencia óhmica, correspondiente a la intersección con el eje X en altas frecuencias, la cual incluye la resistencia intrínseca del material activo y el electrolito, así como la resistencia de contacto en la interfaz entre los sitios activos del material y el colector actual. Posteriormente se aprecia un semicírculo en el rango de medias frecuencias el cual se puede asociar a la resistencia de transferencia de carga. Finalmente, la línea inclinada en altas frecuencias puede ser asociada a una impedancia de Warburg, relacionada con la difusión del ion Na en los electrodos. El circuito propuesto se cierra con una capacitancia para películas de doble capa y de pasivación. Al comparar todos los materiales se observa que los electrodos funcionalizados con nitrógeno (*GPC-AC-U* y *GPC-AC-M*) exhiben un rango lineal inclinado más corto y pronunciado, lo que implica una menor resistencia a la difusión. Es decir, las propiedades texturales de estos materiales proporcionan vías más rápidas para el transporte de iones de sodio y acortan la longitud de difusión de iones, dando como resultado una capacidad de velocidad mejorada.

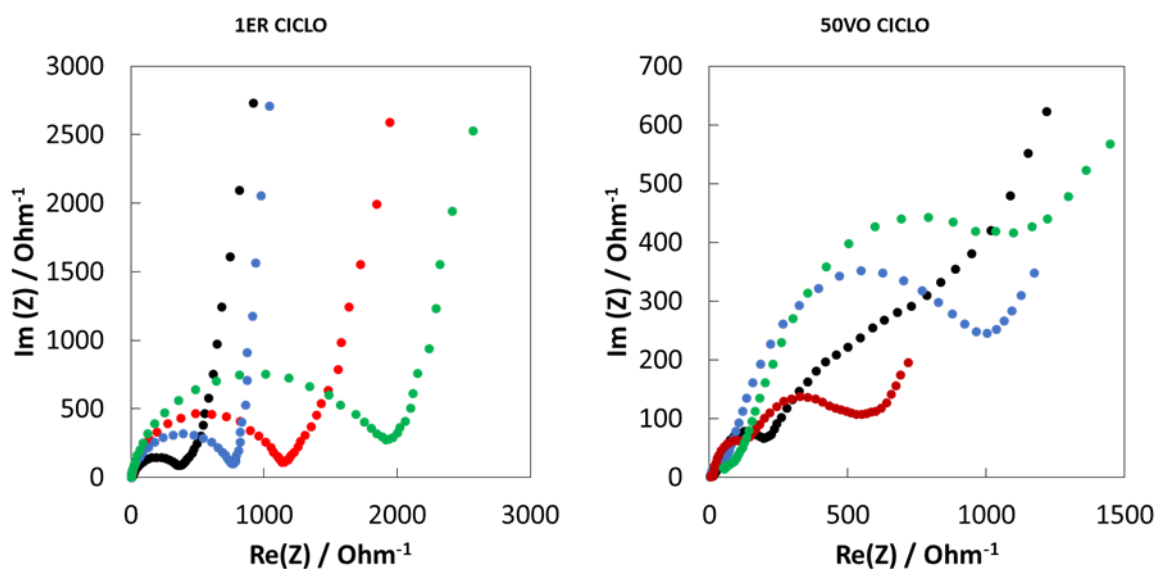


Fig. 8-6. Espectros de impedancia electroquímica obtenidos previo al 1er y 50mo ciclo de carga/descarga: \circ *GPC*, \square *GPC-AC*, \diamond *GPC-AC-U*, \triangle *GPC-AC-M*.

La Tabla 4 presenta una comparación de las capacidades de almacenamiento de energía obtenidas para distintos tipos de carbones no grafitizados empleados como ánodos en baterías ion-Na utilizando como electrolito NaPF₆, como se puede apreciar, existe muy poca información reportada en la literatura a la fecha. Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran que la capacidad de almacenamiento de energía empleando este tipo de materiales es dependiente del grado de deformación de las placas gráficas del material, las cuales pueden ser inducidas mediante por la funcionalización del carbón con nitrógeno, por lo que es posible sintetizar materiales a menores temperaturas, reduciendo considerablemente los costos de operación. El presente trabajo otorga información de interés para diseñar carbones económicos que puedan ser utilizados como ánodos en baterías ion-Na, tratando de inspirar futuras investigaciones que logren superar los desafíos existentes al momento en este tema.

Tabla 8-4. Comparación de capacidades obtenidas contra distintos tipos de carbones no grafitizados empleados como ánodos en baterías ion-Na empleando NaPF₆ como electrolito.

Precursor	T_{pirolisis} °C	S_{BET} m² g⁻¹	C₁ mAh g⁻¹	C_n mAh g⁻¹	n ciclos	Referencia
Comercial	---	5.0	230	90	100	20
Polvo de sucrosa con óxidos de grafeno	1100	137.0	280	270	200	21
Azúcar	1100	70.0	265	265	40	22
Comercial	1600	10.0	321	289	50	23
GPC	600	11.0	337	86	60	Presente estudio
GPC-AC-U	600	9.7	421	174	60	Presente estudio
GPC-AC-M	600	3.8	354	64	60	Presente estudio

8.3.3 Propuesta de mecanismo de almacenamiento de sodio en carbones mesoporosos no grafitizados funcionalizados con nitrógeno.

Una forma de describir el mecanismo de almacenamiento de sodio en los carbones preparados es relacionando las propiedades físico-químicas de cada uno de los materiales con las capacidades de almacenamiento de energía obtenidas. Para describirlo se ha preparado la Figura 8-7, la cual debe leerse de derecha a izquierda, relacionando cada uno de los procesos ahí descritos con la Figura 9-8.

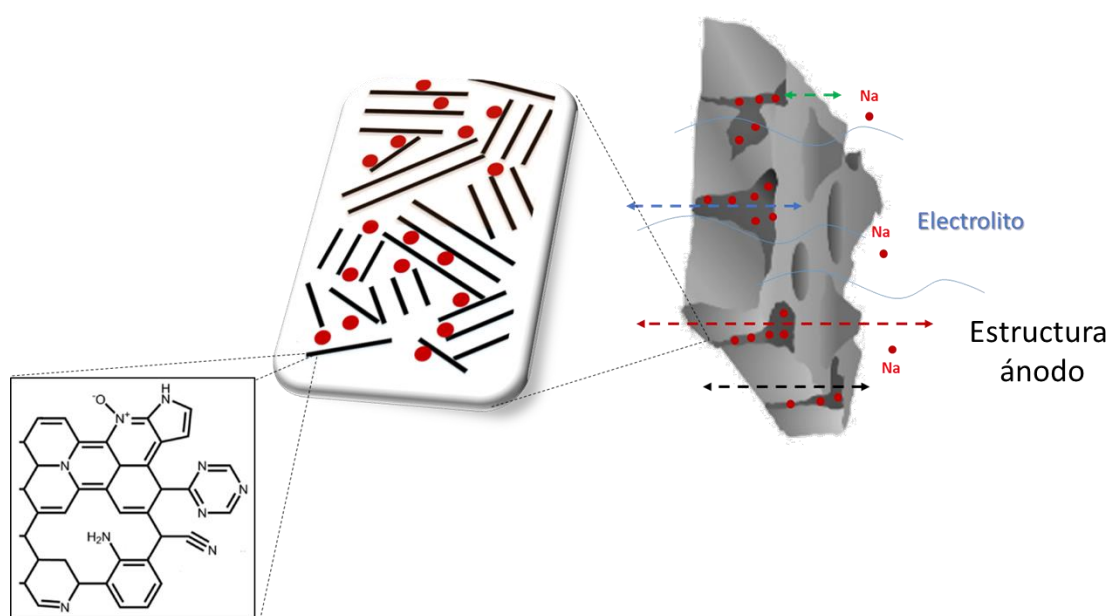


Fig. 8-7. Propuesta de mecanismo de almacenamiento de sodio en carbones mesoporosos no grafitizados funcionalizados con nitrógeno.

El almacenamiento de sodio comienza con un proceso de difusión del electrolito en la red porosa del carbón empleado como ánodo, de acuerdo con la Figura 9-8a se puede relacionar una mejora en la capacidad de almacenamiento con la disminución del volumen de poro, existiendo un punto atípico para la muestra *GPC-AC-M*. Es posible discutir esta información tomando en cuenta la ley de Fick, ya que para una distancia más pequeña entre las paredes de los canales presentes en la textura del carbón, el material se saturaría más rápido, mejorando sus eficiencias de almacenamiento de iones Na⁺, la existencia de canales

más estrechos proporciona un mejor acceso del electrolito a los sitios activos de la superficie del carbón. Para el caso de la muestra *GPC-AC-M* sería esperable que continuará la tendencia descrita, sin embargo presenta capacidades de almacenamiento menores, lo cual es debido a que la incorporación de nitrógeno durante su preparación colapsa la porosidad del material, tal como se observa en la distribución de tamaño de poro (Figura 9-8b), los canales de la textura del material se encuentran obstruidos por lo que el efecto esperado no puede apreciarse.

Una vez que el electrolito ha difundido dentro de los poros comienza el almacenamiento de los iones Na^+ entre las capas grafiticas desordenadas del material, tal como se ha descrito en la sección 9.3.1, la gran distancia entre capas grafiticas desordenadas garantiza el transporte y almacenamiento de Na^+ . Lo anterior es posible corroborarlo al analizar la relación de las intensidades las bandas D y G de los espectros RAMAN y compararlo contra la capacidad de almacenamiento de cada uno de los materiales, esta comparación muestra una relación lineal entre ambas propiedades (Figura 9-8c).

Finalmente es importante destacar que estos defectos topológicos en la estructura del material son debidos a la incorporación de grupos nitrogenados en la matriz carbonosa, tal como se observa en la Figura 9-8d, de tal forma que la funcionalización de carbones no grafitizados con nitrógeno otorga mejores capacidades de almacenamiento de energía debido a que las deformaciones estructurales inducidas mejoran la intercalación del ion-Na entre las capas no grafitizadas del material. Así también, se sospecha que la introducción de estos grupos mejora el contacto entre el electrolito y la superficie del electrodo aumenta debido a que el carácter esencialmente hidrofóbico del carbón se ve reducido debido a la inclusión de estos grupos.

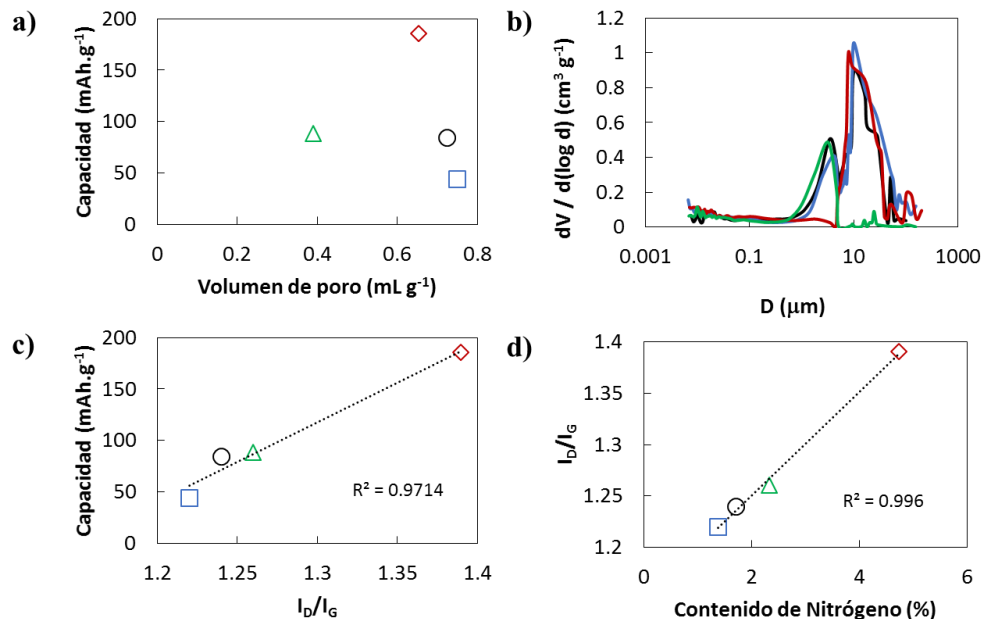


Fig. 8-8. Efecto de las características de los carbones no grafitizados en las propiedades de almacenamiento de energía de las baterías ion-Na: ○ GPC, □ GPC-AC, ◇ GPC-AC-U, △ GPC-AC-M

8.4 Conclusiones.

El presente trabajo otorga información de interés para diseñar carbones económicos que puedan ser utilizados como ánodos en baterías ion-Na, tratando de inspirar futuras investigaciones que logren superar los desafíos existentes al momento en este tema. La mejora en las capacidades de almacenamiento de energía de carbones no grafitizados funcionalizados con nitrógeno es debido a deformaciones estructurales inducidas por la introducción de grupos nitrogenados, lo cual mejora la intercalación del ion-Na entre las capas no grafitizadas del material. Así también, se sospecha que la introducción de estos grupos mejora el contacto entre el electrolito y la superficie del electrodo aumenta debido a que el carácter esencialmente hidrofóbico del carbón se ve reducido debido a la inclusión de estos grupos.

Referencias.

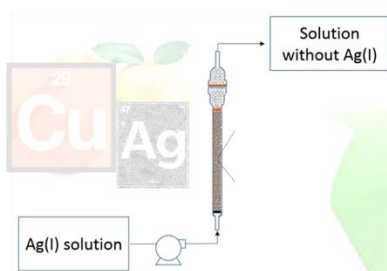
1. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.

- Nature* **414**, 359–67 (2001).
- Winter, M. & Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* **104**, 4245–4269 (2004).
 - Irisarri, E., Ponrouch, A. & Palacin, M. R. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2476–A2482 (2015).
 - Barker, J., Saidi, M. Y. & Swoyer, J. L. A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound NaVPO₄F. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A1 (2003).
 - Jin, J., Shi, Z. Q. & Wang, C. Y. Electrochemical Performance of Electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **141**, 302–310 (2014).
 - Pels, J. R., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Zhu, Q. & Thomas, K. M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon N. Y.* **33**, 1641–1653 (1995).
 - Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* **7**, 845–854 (2008).
 - Ma, F. *et al.* A facile route for nitrogen-doped hollow graphitic carbon spheres with superior performance in supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **22**, 13464 (2012).
 - Ding, J. *et al.* Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes. *ACS Nano* **7**, 11004–11015 (2013).
 - Pérez-Cadenas, M., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F. & Pérez-Cadenas, A. F. Surface chemistry, porous texture, and morphology of N-doped carbon xerogels. *Langmuir* **25**, 466–470 (2009).
 - Paraknowitsch, J. P. & Thomas, A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2839 (2013).
 - Winter, M., Besenhard, O. in *Handbook of Battery Materials* Chapter 15 (2011).
 - Feng, N., Guo, X. & Liang, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* **164**, 1286–1292 (2009).
 - Liang, S., Guo, X., Feng, N. & Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of

- adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **174**, 756–762 (2010).
15. Feng, N. C., Guo, X. Y. & Liang, S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **20**, s146–s152 (2010).
 16. Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y. & Luo, F. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* **55**, 69–75 (2007).
 17. Yuan, X. *et al.* Combinatorial vibration-mode assignment for the FTIR spectrum of crystalline melamine: A strategic approach toward theoretical IR vibrational calculations of triazine-based compounds. *J. Phys. Chem. A* **120**, 7427–7433 (2016).
 18. Franklin, R. E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **209**, 196–218 (1951).
 19. Liu, H. *et al.* Nitrogen-Rich Mesoporous Carbon as Anode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 27124–27130 (2015).
 20. Dahbi, M. *et al.* Sodium carboxymethyl cellulose as a potential binder for hard-carbon negative electrodes in sodium-ion batteries. *Electrochem. commun.* **44**, 66–69 (2014).
 21. Luo, W. *et al.* Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 2626–2631 (2015).
 22. Ponrouch, A. & Palacín, M. R. On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study. *Electrochem. commun.* **54**, 51–54 (2015).
 23. Zhao, J. *et al.* Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries. *J. Power Sources* **244**, 752–757 (2013).

Capítulo IX

Conclusiones Generales



Removal and
recovery of metals



Valorization



Energy storage

Capítulo 9

Conclusiones generales

Se prepararon materiales adsorbentes funcionalizados con grupos oxigenado y nitrogenado a partir de cáscaras de frutas (naranja, toronja y piña) los cuales presentaron altas capacidades de adsorción de Cu(II) y Ag(I) en modo estático ($q_{\text{máx, Cu(II)}} = 106.91 \text{ mg g}^{-1}$; $q_{\text{máx, Ag(I)}} = 65 \text{ mg g}^{-1}$) y en flujo continuo ($q_{\text{máx, Cu(II)}} = 52.48 \text{ mg g}^{-1}$; $q_{\text{máx, Ag(I)}} = 15 \text{ mg g}^{-1}$), de tal forma que es factible su uso para procesos de tratamiento de agua. Además, se prepararon carbones no grafitizados funcionalizados con grupos nitrogenado los cuales se probaron como ánodos en baterías ion-Na, otorgando capacidades de almacenamiento de energía de hasta 174 mAh g^{-1} durante 60 ciclos de carga – descarga.

La tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) se considera una metodología factible para la preparación de materiales adsorbentes alternativos, debido a que aumenta las propiedades adsorbentes de cáscaras de frutas (naranja, piña y toronja), tales como: porosidad, área superficial y sitios activos disponibles. Los parámetros de operación que otorgaron los mejores adsorbentes fueron: Presión 3 bar, 3 ciclos de presión – descompresión cada uno de ellos de 90 seg de duración. Los estudios realizados para evaluar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, utilizando fenol como molécula modelo, mostraron capacidades de adsorción inferiores a las reportadas por en la literatura, sin embargo, para los estudios de adsorción de contaminantes inorgánicos, empleando Cu(II) como catión metálico modelo, las capacidades de adsorción obtenidas fueron muy superiores a las reportadas en la literatura. Por tal razón, los siguientes estudios se centraron en estudios de adsorción de estos contaminantes.

Los estudios de adsorción realizados en modo estático para la remoción de Cu(II) indicaron que es posible conseguir altas capacidades de adsorción, 106.91 mg g^{-1} , siendo inclusive 10 veces más elevadas a las reportadas para distintos materiales adsorbentes comerciales. Las mejoras de la capacidad de adsorción para los adsorbentes funcionalizados fueron debidas a la interacción de los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente y el catión metálico en solución. La cinética de adsorción fue rápida alcanzando el 90 % de la capacidad de adsorción durante los primeros 20 min de iniciado el proceso. La energía de adsorción del metal sobre estos nuevos adsorbentes fue de $-13.78 \pm 2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que el proceso es debido a fenómenos de fisisorción.

Los estudios de adsorción de Cu(II) en flujo continuo empleando una columna de lecho fijo mostraron una máxima capacidad de adsorción de 52.48 mg g^{-1} . Los estudios de ingeniería realizados permitieron establecer modelos matemáticos capaces de describir el proceso de adsorción a distintas alturas del lecho adsorbente y a distintas concentraciones iniciales del efluente contaminado. La cantidad mínima de adsorbente requerida para tratar un litro de agua contaminada fue de 24 g. A partir de los resultados obtenidos se mostró que es factible el empleo de esta tecnología para ser aplicada como filtros para la remoción de Cu(II) presente en el agua empleando un material adsorbente eficiente y de fácil preparación.

La recuperación del metal a partir del adsorbente saturado fue posible empleando dos etapas: primeramente se realizó la desorción del metal empleando HCl 0.1 M, logrando concentrar el metal en una solución de menor volumen, a partir de la cual se evaluó como segunda etapa un proceso de electrólisis, el cual mostro que es factible la recuperación del metal hasta en un 65% como un recubrimiento de cobre electrolizado con una pureza cercana al 99%. Mediante esta práctica fue posible utilizar el material adsorbente en repetidos ciclos de adsorción – desorción obteniendo un efluente de agua tratado y sub-productos con valor comercial. La disposición final del adsorbente saturado se realizó por un proceso de degradación térmica, en este proceso el cobre adherido al material actúo como catalizador en la degradación, de tal forma que fue posible reducir el consumo energético de la disposición final del material. Así también, mediante esta práctica fue posible obtener como sub-producto

óxido de cobre con un porcentaje de pureza del 54% de cobre. Los resultados mostraron que el proceso de adsorción que emplea estos adsorbentes alternativos puede ser considerado sostenible y amigable con el ambiente, ya que empleando un residuo agroindustrial, es posible dar soluciones ambientales y obtener sub-productos con alto valor comercial.

Se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de toronja empleando urea y melamina como agentes químicos para introducir grupos nitrogenado a la superficie de los materiales. La introducción de grupos amino al adsorbente incrementó la capacidad de adsorción en modo estático obteniendo capacidades máximas de adsorción de 65 mg g^{-1} , debido a que el mecanismo de adsorción involucrado en el proceso fue predominantemente la formación de un complejo entre estos grupos y el metal en solución, con una energía de enlace de -40 kJ mol^{-1} . Los estudios de ingeniería evaluando el proceso en flujo continuo permitieron modelar el proceso de adsorción obteniendo elevadas capacidades de adsorción comparadas con las reportadas actualmente en la literatura (15 mg g^{-1}), sin embargo, posterior al primer ciclo de adsorción – desorción se presentaron dificultades para regenerar por completo el material, lo cual fue debido al mecanismo de adsorción del metal. A partir de los estudios de caracterización de los adsorbentes y los resultados de adsorción, el mecanismo de adsorción propuesto consiste en la formación de los complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ y $\text{R-NH}_2\text{Ag}^+$, este proceso ocurre en la capa más externa del adsorbente, mientras que dentro de la estructura porosa del material ocurre también la formación de Ag_2CO_3 . Esta información ha sido obtenida mediante un estudio empleando técnicas espectroscópicas (FTIR, EDX, XPS) y estudios electroquímicos empleando electrodos de pasta de carbono. Los resultados obtenidos mediante esta última técnica proporcionaron información importante para dilucidar los mecanismos de adsorción de iones metálicos en la capa más externa del adsorbente, de tal forma que esta técnica de análisis brinda una nueva alternativa para estudiar cambios químicos superficiales en materiales adsorbentes.

Finalmente, los carbones no grafitizados preparados a partir de cáscaras de toronja funcionalizados con grupos nitrogenado fueron probados como ánodos en baterías ion-Na, otorgando capacidades de almacenamiento de energía de hasta 174 mAh g^{-1} , durante 60

ciclos de carga – descarga. La mejora en las capacidades de almacenamiento de energía de en estos carbones funcionalizados es debido a deformaciones estructurales inducidas por la introducción de las funcionalidades nitrogenadas, lo cual mejora la intercalación del ion Na^+ entre las capas no grafitizadas del material. Así también, se sospecha que el contacto entre el electrolito y la superficie del electrodo aumenta debido a que el carácter esencialmente hidrofóbico del carbón se ve reducido debido a la inclusión grupos nitrogenados, así como al incremento en el carácter básico de la superficie del material.

A manera de perspectivas o trabajo futuro a realizar por el grupo de investigación se encuentran:

Realizar estudios de adsorción competitiva de metales, Cu(II) y Ag(I) , con la finalidad de validar la selectividad de los adsorbentes preparados.

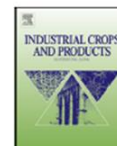
Proponer una metodología de recuperación de Ag(I) a partir del adsorbente saturado, de forma similar al trabajo realizado a partir de los adsorbentes utilizados en la remoción de Cu(II) .

Una vez entendido el proceso por el cual se lleva a cabo el proceso de almacenamiento de energía en carbones no grafitizados, realizar estudios para mejorar las características necesarias de los materiales durante su preparación para mejorar las características físico-químicas que influyen directamente en la capacidad de almacenamiento de energía en ánodos en baterías ion-Na.

ANEXOS



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Short communication

Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and phenol removal



Luis A. Romero-Cano^a, Linda V. Gonzalez-Gutierrez^{a,*}, Leonardo A. Baldenegro-Perez^b

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDEAQ), Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, Mexico

^b Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDEI), Av. Playa Pie de la Cuesta 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro, Qro 76130, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 October 2015

Received in revised form 20 January 2016

Accepted 7 February 2016

Keywords:

Orange peels

Biosorption

Instant Control Pressure Drop (DIC)

Acid–basic sites

Porosity

Surface area

ABSTRACT

In the present study Instant Controlled Pressure Drop (DIC) process, a vacuum drying technology, followed by chemical treatment of surfaces, was evaluated as an alternative in the preparation of biosorbents. The results show that DIC treatment modifies the structure of the peels and the number of active sites. Subsequent chemical treatment led to changes in the ratio between acidic and basic sites for adsorption of phenol and Cu(II) as model compounds. Adsorption studies showed that the biosorbent prepared using DIC and subsequent chemical modification increases the phenol adsorption capacity from 2.24 to 32.51 mg g⁻¹. In the case of Cu(II), increments from 31.79 to 106.91 mg g⁻¹ were observed.

© 2016 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In recent years, there have been numerous studies devoted to employ natural materials and agro-industrial wastes as alternative biosorbents, as these materials are both inexpensive and effective in the removal of metals in solution (Crini, 2005). In this regard, orange peels have been extensively studied, due to their abundance as wastes in the food industry. However, these residues have low adsorption capacity, and therefore physical and chemical modifications are required to increase their adsorption properties (Feng et al., 2009; Izquierdo et al., 2013; Li et al., 2007; Liu et al., 2013). Physical modifications involve suitable sizing of the adsorbents by chopping and grinding, thermal treatment by micro-wave, ultrasonic irradiation, stirring and freeze-drying. On the other hand, chemical modifications include treatment of the adsorbents with an array of chemicals for washing, enhancement of binding groups, elimination of inhibiting groups and graft copolymerization (Patel, 2012). These treatments enhance sorbent properties of the material, including higher porosity, larger surface area and an increase in the number of available active sites.

A newly developed technology that could be used as a treatment in preparing biosorbents is Instant Controlled Pressure Drop,

(known in French as “*Détente Instantanée contrôlée*” and referred to afterwards as DIC). This technology is used for texturing vegetables in the food industry (Louka and Allaf, 2004) and involves a thermo mechanical HTST (High Temperature and Short Time) process that applies an instant pressure-drop to modify the texture of the material. DIC treatment typically starts by creating a vacuum, followed by an increase in the pressure that injects steam to the material and maintains this state for several seconds. Afterwards, a sudden pressure drop toward a vacuum takes place. This last pressure drop creates a rapid self-vaporization of the moisture from the material, that swells it and leads to a texture change resulting in a higher porosity (Setyoprato et al., 2009). This paper discusses the employment of a new methodology to prepare biosorbents from orange peels, using DIC as a pre-treatment to modify the physical structure of the material. This treatment was followed by chemical processes employing sodium hydroxide and citric acid. Following these treatments, the adsorption properties were tested to remove phenol and Cu(II) in solution.

2. Experimental (materials and methods)

2.1. Preparation of orange peels for their use as biosorbents

2.1.1. Untreated orange peels

Raw orange peels, abbreviated as OP, were washed with deionized water and following removal of the pulp, were cut into pieces with an average size of 1–2 mm. These pieces were later washed

* Corresponding author.

E-mail addresses: vicky01@rocketmail.com, lgonzalez@cideaq.mx

(L.V. Gonzalez-Gutierrez), leonardo.baldenegro@cidesi.mx (L.A. Baldenegro-Perez).



PREPARATION OF ORANGE PEELS BY INSTANT CONTROLLED PRESSURE DROP AND CHEMICAL MODIFICATION FOR ITS USE AS BIOSORBENT OF ORGANIC POLLUTANTS

PREPARACIÓN DE CÁSCARAS DE NARANJA MEDIANTE DESCOMPRESIÓN INSTANTÁNEA CONTROLADA Y POSTERIOR MODIFICACIÓN QUÍMICA PARA USO COMO BIOSORBENTE DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

L.A. Romero-Cano¹, L.V. Gonzalez-Gutierrez^{1*}, L.A. Baldenegro-Perez², M.I. Medina-Montes³

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) SC., Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703 México.

²Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Av. Playa Pie de la Cuesta 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro, Qro., 76130 México.

³Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), Unidad Querétaro, Querétaro, Qro., 76001 México.

Received September 4, 2015; Accepted June 5, 2016

Abstract

Some types of inactive biomass have been studied in terms of their adsorption properties as alternatives to the commonly used Activated Carbon (AC) such as orange peel. The present study evaluates a physical-chemical treatment for enhancing the adsorption capacity of raw orange peel for two model organic pollutants (azo dye and phenol). Instant Controlled Pressure Drop ("DIC" by its abbreviations in french), a vacuum drying technology, was applied as a first treatment, prior to chemical surface modification - either basic, using NaOH or acid, using Citric acid-. The use of DIC modifies and improves the structural properties of the material. Consequently, the combination of this technique followed by a chemical treatment shows an enhancement in the adsorption capacity of orange peels. The results showed that R-OH, R-COOH and R-COOCH₃ groups were present on the orange peel surface according to the treatment used. DIC treatment increases the adsorption capacity of raw orange peels 285% for the azo dye and 632% for phenol; DIC treatment plus adding the chemical surface modification, increase the adsorption 640% and 1812% for azo dye and phenol, accordingly. The present research work shows a novel technique for orange peels preparation as an adsorbent material.

Keywords: agroindustrial wastes, orange peels, biosorption, instant controlled pressure drop (DIC), wastewater treatment.

Resumen

Varios tipos de biomasa inactivas han sido estudiadas como material para preparar biosorbentes, un ejemplo son las cáscaras de naranja. El presente estudio evaluó un tratamiento físico y posterior modificación química para incrementar la capacidad de adsorción de cáscaras de naranja para dos compuestos orgánicos modelo (colorante-azo y fenol). Se empleó Descompresión Instantánea Controlada (DIC), una tecnología de secado combinada con descompresión al vacío como primer tratamiento; posteriormente se realizó una modificación empleando NaOH y ácido cítrico. El uso de DIC modifica la estructura del material, incrementando su porosidad y por tanto su área específica. La combinación de esta técnica con una modificación química posterior incrementa la capacidad de adsorción del material. Los resultados muestran la presencia de grupos R-OH, R-COOH y R-COOCH₃ en las cáscaras los cuales pueden incrementarse y modificarse con la preparación. El tratamiento DIC incrementa la capacidad de adsorción de las cáscaras en el orden de 2.1 para el colorante-azo y 7.32 para fenol. Mientras que la modificación química posterior al DIC incrementa la capacidad de adsorción en el orden de 3.65 y 19.12 para colorante-azo y fenol respectivamente. El presente estudio muestra una técnica novedosa para preparación de biosorbentes a partir de cáscaras de naranja.

Palabras clave: residuos agroindustriales, biosorción, descompresión instantánea controlada (DIC), preparación de biosorbente, tratamiento de aguas residuales.

* Corresponding author. E-mail: lgonzalez@cideteq.mx
Tel. +52-442-2116034



Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution



Luis A. Romero-Cano^{a,c}, Helena García-Rosero^c, Linda V. Gonzalez-Gutierrez^{a,*},
Leonardo A. Baldenegro-Pérez^b, Francisco Carrasco-Marín^c

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDEAQ), Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703, Mexico

^b Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDEI), Av. Playa Pie de la Cuesta 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro, Qro., 76130, Mexico

^c Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Av. Fuente Nueva s/n, Granada, C.P. 18071, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2017

Received in revised form

19 April 2017

Accepted 5 June 2017

Available online 6 June 2017

Keywords:

Instant Controlled Pressure Drop (DIC)

Agro-industrial wastes

Biosorption

Copper adsorption mechanism

Microcalorimetry of immersion

ABSTRACT

Biosorbent preparation of agro-industrial wastes (orange and pineapple peels) was studied in order to improve the adsorption capacity for Cu(II). The maximum adsorption capacity (163 mg g^{-1}) was obtained with the biosorbent prepared from orange peels by a physical-chemical process: a vacuum drying process (DIC: Instant Controlled Pressure Drop) followed by a citric acid chemical treatment; these results signify an increase in the order to 4.19 times of adsorption capacity (300%) comparing with the peels without modification. DIC treatment increases the porosity and active sites on the peels surface; FTIR studies after chemical treatment showed only signals attributed to R-OH and R-COOH functional groups, present on the biosorbents surface. Characterization of the biosorbents from fruit peels was carried out before and after adsorption of Cu(II), in order to describe the adsorption mechanism. As a result, Cu(II) adsorption on the modified fruit peels could be associated with the interaction between Cu(II) and R-COO⁻ groups on their surface due to physisorption phenomena with an associated heat of adsorption in the order of $-13.78 \pm 2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Thus, the proposed process enhance the adsorbent properties of the fruit peels; these biosorbents can be prepared in order to be selective for pollutant removal in water treatment processes.

© 2017 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

One of the major environmental problems is the contamination of water bodies by the presence of heavy metals due to their toxic effects on the environment and his accumulation throughout the food chain. The main sources of heavy metal pollution are the mining, milling and surface finishing industries, discharging a variety of toxic metals into the environment (Lu et al., 2009). An example of this environment problem is the worst natural disaster provoked by the mining industry in the modern history of Mexico. According to Mexico's federal environmental protection agency, PROFEPA, on August of 2012, one of the major mining industry in the country spilled 10 million gallons (40,000 cubic meter) of copper sulfate acid into the Sonora and Bacanuchi rivers, affected

the water supply of 24,000 people in seven communities along the rivers (PROFEPA, 2014; Estevez, 2014). In this sense, different treatment technologies have been tested to remove the copper ion from the waste water, such as chemical precipitation, ion exchange, membrane filtration, flotation, electrochemical treatment, coagulation/flocculation and adsorption. Of all the alternatives proposed, adsorption is the most attractive option due to the availability, and it is considered a sustainable and eco-friendly treatment (Bilal et al., 2013), although activated carbon is the most-used adsorbent material but its cost is high, due to this necessary the proposal of adsorbent materials economic and effectiveness in removing these contaminants. In recent years, there have been studies about the use of some types of agro-industrial wastes that could be employed as alternative adsorbents (named as biosorbents) for the removal of organic and inorganic pollutants from water (Shakoor et al., 2016), among them are fruit peels. Previous studies about the use of fruit peels for Cu(II) removal from water reported that the adsorption capacity could be even higher than that obtained when using

* Corresponding author.

E-mail address: lgonzalez@cideaq.mx (L.V. Gonzalez-Gutierrez).

Grapefruit peels as biosorbent: characterization and use in batch and fixed bed column for Cu(II) uptake from wastewater

Luis A Romero-Cano,^{a,b} Linda V González-Gutiérrez,^{a*}
Leonardo A Baldenegro-Pérez^c and Francisco Carrasco-Marín^b



Abstract

BACKGROUND: A study of copper adsorption onto biosorbents prepared from grapefruit peels (GP) is presented. The objectives of the present analysis were: (1) to evaluate the use of Instant Controlled Pressure Drop (DIC) as a treatment of biosorbents preparation; (2) to assay the modified biosorbents in fixed-bed columns; and (3) to elucidate an adsorption mechanism of the metal on the modified biosorbents.

RESULTS: Mercury intrusion porosimetry studies showed that the use of DIC increases the porosity of material 11.3-fold. Adsorption capacity of GP biosorbents indicate that those prepared using a DIC process had an increase of 32% and by using a subsequent chemical treatment, an enhancement of 69%, compared with simple dried GP peel. In fixed bed adsorption studies, the maximum adsorption capacity of the bed and the minimum adsorbent rate were 52.48 mg g⁻¹ and 24 g L⁻¹, respectively.

CONCLUSION: Based on the results from the adsorption and characterization studies performed by SEM-EDS, FTIR and XPS, it is proposed that the adsorption mechanism was a physisorption phenomenon, between oxygen-containing groups and Cu(II) from water. High adsorption capacity can be achieved using modified GP peels in fixed-bed columns; therefore, it is feasible to use it as a non-conventional adsorbent.

© 2016 Society of Chemical Industry

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: adsorption; biosorption; characterization; decontamination; waste treatment and waste minimization; heavy metals

INTRODUCTION

One of the heavy metals with high presence in water is copper, due to the large amounts of Cu(II) released by untreated waste from industries such as mining, smelting, surface finishing, electroplating, electrolysis, etc. An example of this problem is the ecological disaster which occurred in 2014 in northeastern of Mexico, where 40 000 m³ of copper sulphate was spilled by the mining industry, affecting rivers and lakes.¹ It is known that excessive entry of Cu(II) into food chains results in serious health impairments, carcinogenicity, mutagenesis in various living systems and deterioration with severe damage to ecosystems.² Many researchers have studied different types of technologies to remove Cu(II) from wastewater, adsorption being the most attractive option due to the availability of cost effective, sustainable and eco-friendly biosorbents. In the literature, it is reported that different types of inactive biomasses have been used to prepare biosorbents, however, these studies indicated that it is necessary to perform physical and/or chemical treatments during their preparation in order to obtain high adsorption capacities,³ even higher than those reported for commercially available activated carbon.^{4,5}

Fruit peels are among the most widely-studied biomass wastes, due to their abundance as residues in the food industry. Most of the studies of fruit peels are focused on the adsorption

process in batch mode; however, in order that this process could be employed in wastewater treatment technologies, it is necessary that: (a) the biosorbents can be prepared from easily available materials; (b) the adsorptive materials present a high adsorption capacity; (c) the process is feasible in continuous mode (generally in fixed-bed columns); and (d) the adsorption mechanism is understood. Thus, it remains necessary to study material modifications that enhance the adsorption capacity, as well as the design and optimization of the column.

In order to increase the adsorption capacity of these materials, several chemical modifications have been evaluated. For instance, Li,^{6,7} Lu,⁸ Izquierdo⁹ and coworkers proposed a modification with

* Correspondence to: LV González-Gutiérrez, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Pedro Escobedo, Qro, 76703 MEXICO. Email: lgonzalez@cideteq.mx

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Pedro Escobedo, Qro, MEXICO

^b Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Av. Fuente Nueva s/n. Granada, C.P., ESPAÑA

^c Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Av. Playa Pie de la Cuesta 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro, Qro, MEXICO

DOCUMENTO PREPARADO PARA PUBLICACIÓN

JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

ESTATUS: UNDER REVIEW (12-20-2017)

Manuscript Number JEMA-D-17-04940

Adsorption and recovery of copper from water using grapefruit peel biosorbent coupled with an electrochemical process and thermal degradation

Luis A. Romero-Cano ^{a,b}, Helena García-Rosero ^{b,c}, Linda V. González-Gutiérrez ^{a*},
Leonardo A. Baldenegro-Pérez ^d, Francisco Carrasco-Marín ^b

^{a*} Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), 760703. Pedro Escobedo, Qro. MÉXICO

^b Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. 18071, Granada, ESPAÑA

^c Corporación Universitaria del çMeta (UNIMETA), Villavicencio, Meta, COLOMBIA

^d Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), 76130, Querétaro, Qro, MÉXICO

Abstract

The present study shows the removal and recovery of copper from aqueous solution using biosorbents prepared from modified grapefruit peels. The biosorbent adsorption capacity in continuous flow was 52.48 mg g⁻¹ and it was possible to reuse it in repeated adsorption – desorption cycles. The recovery of copper from the saturated biosorbent was possible using two steps: first, desorption was carried out using 0.1 M HCl, obtaining 90% of Cu(II) eluted in a concentrated solution. From this solution, a second stage electrolysis studies, which showed the recovery of the metal up to 65% as an electrolyzed copper coating with a high purity, using an energy expenditure of 0.6 kWh kg⁻¹. In the last alternative step, the final disposal of the saturated biosorbent was performed by thermal degradation, and the copper adhered to the material acts as a catalyst in the thermal degradation, reducing the energy consumption of the final disposal of the material, it is possible to obtain copper oxide with a purity of 54% of copper. Adsorption is presented as a sustainable process, in which it is possible to valorize a waste to prepare a functional material, to solve environmental problems and to obtain by-products with commercial value.

Keywords: Adsorption, Environmental Remediation, Recover, Waste treatment and waste minimization, wastewater, Copper uptake.

1. Introduction

Adsorption process using biosorbents prepared from agro-industrial wastes have gained wide acceptance in recent years (Vijayaraghavan and Balasubramanian, 2015). Due to this process, several types of inactive

DOCUMENTO PREPARADO PARA PUBLICACIÓN

ESTATUS: In Progress (12-20-2017)

Valorization of grapefruit peels as a green adsorbent for silver recovery in aqueous solution: Adsorption studies in batch and fixed bed

Luis A. Romero-Cano ^{a,b}, Helena García-Rosero ^{b,c}, Linda V. González-Gutiérrez ^{a*},
Monsalud del Olmo-Iruela ^d, Francisco Carrasco-Marín ^b

^{a*} Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), 760703. Pedro Escobedo, Qro. MÉXICO

^b Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. 18071, Granada, ESPAÑA

^c Corporación Universitaria del Meta (UNIMETA), Villavicencio, Meta, COLOMBIA.

^d Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. 18071, Granada, ESPAÑA.

Abstract

Grapefruit peels were functionalized with amino groups, employing urea and melamine, for Ag(I) adsorption from water solution as a green process for metal recovery. The kinetic adsorption studies in batch mode were successfully adjusted to the pseudo second order model, indicating that the adsorption speed is ruled by chemisorption phenomena within the surface. Adsorption energy for adsorbents prepared with melamine was -29 kJ mol^{-1} , while the one prepared with urea, -48 kJ mol^{-1} , thus confirming that the metal ion adheres to the material surface due to chemisorption phenomena. Adsorption capacities in batch mode were proportional to the Nitrogen content within the adsorbents, being the maximum the one obtained with the adsorbent functionalized with urea (64.67 mg g^{-1}), which was tested as fixed bed in a column for evaluating the metal adsorption in continuous flow model. The adsorption capacity of the fixed bed was 15.53 mg g^{-1} , and its use was proved for 4 adsorption – desorption cycles. From the characterization studies of the adsorbents, the proposed adsorption mechanism consists on the formation of the complex $\text{R-NH}_2\text{Ag}^+$, where two unpaired electrons from two N atom are shared with Ag^+ , which occurs in the outermost layer of the adsorbent and the formation of Ag_2CO_3 and $\text{AgO}(\text{O})\text{CCH}_3$ in the pore network of the material.

Keywords: Green Adsorbent, Environmental Remediation, Recover, Waste treatment and waste minimization, wastewater, Silver uptake.

1. Introduction

Due to the toxicity and the high economic value of silver, it is important to have metal recovery treatments from waste water, so that ecosystem pollution is avoided and some economic benefits are gained. Traditional methods evaluated for this purpose, such as chemical precipitation, chemical coagulation, electrochemical techniques and ion exchange, present several disadvantages: the need of great amounts of chemical reagents, the formation of toxic by-products, high costs and low efficiency in very low metal concentrations in solution ¹.

DOCUMENTO PREPARADO PARA PUBLICACIÓN

ESTATUS: In Progress (12-20-2017)

Study of the effect of the physical-chemical properties of non-graphitized carbons functionalized with nitrogen in their energy storage capacity of an ion-Na battery

Luis A. Romero-Cano ^{a,b}, Helena García-Rosero ^{b,c}, Linda V. González-Gutiérrez ^{a*},
Guadalupe Ramos-Sánchez ^d, Francisco Carrasco-Marín ^b

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), 760703. Pedro Escobedo, Qro. MÉXICO

^b Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. 18071, Granada, ESPAÑA

^c Corporación Universitaria del Meta (UNIMETA), Villavicencio, Meta, COLOMBIA.

^d Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México. MÉXICO

Abstract

In order to inspire future research that overcome the challenges in the design of ion-Na batteries as energy storage devices, a study of the textural and physico-chemical properties of non-graphitized carbons functionalized with nitrogen was carried out. For this purpose, functionalized carbons were prepared from grapefruit peels. A pyrolysis process was carried out at 600 °C to favor the formation of meso and macroporosity in the material, in such a way that the diffusion of the electrolyte is facilitated. Once carbonized, the functionalization of the carbon was carried out using urea and melamine. Characterization studies were carried out on the materials obtained through elemental analysis, nitrogen adsorption, mercury intrusion porosimetry, FTIR, RAMAN and XPS spectroscopy. After this the electrodes were prepared, ion-Na batteries were assembled and the corresponding electrochemical studies were carried out. The maximum energy storage capacity was obtained from the carbon functionalized with urea being 174 mAh g⁻¹ fully reversible during 60 cycles of charge – discharge. The improvement in the energy storage capacities of these functionalized carbons is due to structural deformations induced by the introduction of nitrogenous functionalities, which improves the intercalation of the Na⁺ ion between non-graphitized layers of the material. Likewise, the contact between the electrolyte and the surface of the electrode increases because the essentially hydrophobic character of the carbon is reduced due to the inclusion of these groups, as well as to the increase in the basic character of the surface of the material.

Keywords: Non-graphitized carbons, Ion-Na Battery, Grapefruit peels, Energy Storage.

1. Introduction

Currently one of the biggest problems facing society is the high demand for energy consumption, so many research groups are in search of new energy storage alternatives that can be applied in the automotive industry, medical equipment, aerospace applications and portable devices. Among the energy storage systems, batteries

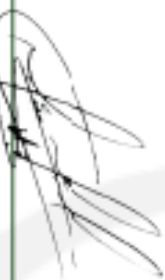


Certifica

Que el Proyecto “Reducción y valorización de residuos agro industriales mediante la preparación de materiales adsorbentes para remoción de contaminantes presentes en el agua” de “LUIS ALBERTO ROMERO CANO” es parte del ranking de los 500 mejores proyectos sociales y ambientales de América latina.

Ranking General: 363

Ranking Categoría Manejo de residuos sólidos: 52



Gustavo Manrique Miranda

Presidente



Blanca Dáger Jervis

Directora Ejecutiva

Con el aval de:



pwc

Guayaquil, 24 de Agosto del 2017



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

