

UCUENCA

Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

Influencia del pH en la adsorción del cromo hexavalente en distintos materiales


Trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico.

Autor:

Christian Jairo Bennett Valverde

Director:

María Eulalia Peñafiel Tenorio

ORCID:  0000-0002-5807-5553

Cuenca, Ecuador

2024-03-17

Resumen

Este estudio se centrado en la influencia del pH en la adsorción del cromo hexavalente en distintos materiales. Se investigó la adsorción del cromo hexavalente en una variedad de materiales tales como zeolita, bentonita, bagazo de café sin tratar, bagazo de café tratado con ácido cítrico, bagazo de café tratado con ácido clorhídrico, mazorca de cacao, bagazo de residuos de caña, tuza de maíz, carbón activado comercial, carbón activo de coco y carbón activo de la marca Green armonía. Los resultados revelaron que el pH juega un papel fundamental en la eficacia del proceso de adsorción, demostraron una mayor capacidad adsorbente en rangos específicos de pH entre 2 y 10. La caracterización de los mediante pruebas de punto de carga cero (PCC), Brunauer, Emmett y Teller (BET) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), permitieron identificar las propiedades estructurales y químicas de los adsorbentes y su contribución en el proceso de adsorción. El adsorbente que presentó una capacidad mayor de adsorción fue el carbón activo Green Harmony a pH 2, mientras que entre los residuos agrícolas el bagazo de café tratado con ácido cítrico mostró mejores resultados a pH 2, con rendimientos de adsorción de 94,11% y 98,56 % respectivamente. Las arcillas no mostraron buena capacidad de adsorción. El estudio cinético y de equilibrio se realizó sobre estos dos materiales. Los datos obtenidos experimentalmente se ajustaron bien a la cinética de pseudo segundo orden, mientras que el equilibrio de los procesos fue descrito por el modelo Freundlich y BET.

Palabras clave: remoción, interacciones, cinética, caracterización



El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Cuenca ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por la propiedad intelectual y los derechos de autor.

Repositorio Institucional: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

Abstract

This study focuses on the influence of pH on the adsorption of hexavalent chromium on different materials. The adsorption of hexavalent chromium was investigated on a variety of materials such as zeolite, bentonite, untreated coffee bagasse, coffee bagasse treated with citric acid, coffee bagasse treated with hydrochloric acid, cocoa pod, cane waste bagasse, corn gopher, commercial activated carbon, coconut activated carbon and Green Harmony brand activated carbon. The results revealed that pH plays a fundamental role in the effectiveness of the adsorption process, demonstrating a greater adsorbent capacity in specific pH ranges between 2 and 10. The characterization of them through point of zero charge (PCC), Brunauer, Emmett and Teller (BET) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) tests, allowed the identification of the structural and chemical properties of the adsorbents and their contribution to the process adsorption. The adsorbent that presented the highest adsorption capacity was the Green Harmony active carbon at pH 2, while among the agricultural waste, the coffee bagasse treated with citric acid showed better results at pH 2, with adsorption yields of 94.11% and 98.56% respectively. The clays did not show good adsorption capacity. The kinetic and equilibrium study was carried out on these two materials. The experimentally obtained data fitted well to pseudo-second-order kinetics, while the equilibrium of the processes was described by the Freundlich model and BET.

Keywords: removal, interactions, kinetics, characterization



The content of this work corresponds to the right of expression of the authors and does not compromise the institutional thinking of the University of Cuenca, nor does it release its responsibility before third parties. The authors assume responsibility for the intellectual property and copyrights.

Institutional Repository: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

Índice de contenido

INTRODUCCIÓN	11
Planteamiento del problema	11
Objetivos de estudio	12
<i>Objetivo general</i>	12
<i>Objetivos específicos</i>	12
CAPÍTULO I	13
1. MARCO TEÓRICO	13
1.1. La contaminación del agua con cromo hexavalente.....	13
1.1.1. <i>El cromo hexavalente.</i>	13
1.1.2. <i>Toxicidad del cromo hexavalente.</i>	14
1.1.3. <i>Presencia del cromo hexavalente en el agua</i>	14
1.1.4. <i>Normativas cromo hexavalente en el agua</i>	15
1.2. Adsorción.....	15
1.3. Clases de procesos de adsorción	16
1.3.1. <i>Adsorción física</i>	16
1.3.2. <i>Adsorción química</i>	17
1.4. Factores que influyen en la adsorción.....	18
1.4.1. <i>Influencia del pH en la adsorción</i>	18
1.4.2. <i>Concentración de adsorbato</i>	18
1.4.3. <i>Naturaleza del adsorbato</i>	19
1.4.4. <i>Efecto de los iones en la adsorción</i>	20
1.4.5. <i>Polaridad del soluto en la adsorción</i>	21
1.5. Isotermas de adsorción.....	22
1.5.1. <i>La IUPAC ha clasificado las isotermas de adsorción en seis tipos.</i>	23
1.6. Modelo matemático de equilibrio.....	25
1.6.1. <i>Modelo matemático de Langmuir.</i>	25
1.6.2. <i>Modelo matemático de Freundlich.</i>	27
1.6.3. <i>Modelo matemático de BET.</i>	28

1.7.	Modelos matemáticos para la cinética	29
1.7.1.	<i>Cinética de Pseudo primer orden de Lagergren</i>	29
1.7.2.	<i>Cinética de Pseudo segundo orden de Ho y Mckay</i>	30
1.8.	Caracterización de adsorbentes.....	30
1.8.1.	<i>Punto de carga cero (PCC)</i>	30
1.8.2.	<i>Grupos funcionales en la superficie del adsorbente FTIR</i>	30
1.8.3.	<i>Superficie específica BET</i>	31
CAPÍTULO 2		33
2.	Metodología.....	33
2.1.	Adsorbato – soluciones acuosas de cromo hexavalente.....	33
2.1.1.	<i>Preparación de soluciones</i>	33
2.1.2.	<i>Curva de calibración</i>	33
2.2.	Materiales Adsorbentes	33
2.3.	Pruebas de adsorción	34
2.4.	Estudio de la influencia el pH.....	34
2.5.	pH óptimo y el mejor adsorbente.	35
2.6.	Determinación de la cantidad óptima del material adsorbente seleccionado.....	35
2.7.	Determinación del tiempo óptimo de adsorción con el material adsorbente y pH seleccionado.	35
2.8.	Isotermas.....	36
2.9.	Estudio cinético y de equilibrio.....	36
2.10.	Caracterización de materiales adsorbentes.....	37
2.10.1.	<i>Área superficial BET (S_{BET})</i>	37
2.10.2.	<i>Punto de carga cero (PCC)</i>	37
2.10.3.	<i>Análisis de espectroscopía infrarroja FTIR</i>	38
CAPITULO 3.....		39
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
3.1.	Caracterización de los adsorbentes	39
3.1.1.	<i>Superficie específica BET</i>	39

UCUENCA

6

3.1.2. Punto de carga cero (PCC).....	41
3.1.3. Espectroscopía FTIR.....	42
3.2. Resultados del estudio de pH y materiales adsorbentes.....	45
3.3. Estudio de adsorción sobre los adsorbentes seleccionados.....	51
3.3.1. Determinación de la cantidad óptima de adsorbente.....	51
3.3.2. Determinación del tiempo óptimo de adsorción con el material adsorbente y pH seleccionado.....	54
3.3.3. Modelado cinético de la adsorción.....	56
CAPÍTULO 4	70
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
4.1. Conclusiones	70
4.2. Recomendaciones	72
REFERENCIAS	73

Índice de figuras

Fig. 1 Tipos de isothermas empleadas en la adsorción	23
Fig. 2 Isotherma del modelo de Langmuir.....	27
Fig. 3 Isotherma BET Carbón activado Green Harmony	39
Fig. 4 Isotherma BET Café tratado con ácido cítrico.....	40
Fig. 5 FTIR Carbón activo Green Harmony.....	42
Fig. 6 FTIR Bagazo de café sin tratar.	43
Fig. 7 FTIR Bagazo de café tratado con ácido cítrico.....	44
Fig. 8 Tipo de Adsorbente vs Capacidad de Adsorción (Muestra el pH con las mejores condiciones de adsorción)	47
Fig. 9 Capacidad de adsorción y pH (Muestra cuál de los adsorbentes tiene la mejor adsorción a medida que cambia el pH).	48
Fig. 10 Diagrama de especiación del cromo.	49
Fig. 11 Masa de adsorbente bagazo café tratado con ácido cítrico vs a) porcentaje de adsorción y b) Capacidad de remoción a pH 2.....	52
Fig. 12 Masa de adsorbente (Carbón activo Green Harmony) vs a) porcentaje de adsorción y b) capacidad de remoción a pH 2.....	53
Fig. 13 Masa de adsorbente (bagazo café tratado con ácido cítrico) vs a) porcentaje de adsorción y b) capacidad de remoción a pH 6.....	54
Fig. 14 Masa de adsorbente (Carbón activo Green Harmony) vs a) porcentaje de adsorción y b) capacidad de remoción a pH 6.....	54
Fig.15 Estudio de tiempos de adsorción Carbón Activo Green Harmony a pH 2 y 6.	55
Fig. 16 Estudio de tiempos de adsorción bagazo de café tratado con ácido cítrico a pH 2 y 6.	56
Fig. 17 Cinética de primer orden de la adsorción carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6) 57	
Fig. 18 Cinética de segundo orden de la adsorción carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6).	58
Fig. 19 Grafico de la ecuación linealizada de pseudo segundo orden adsorción de cromo hexavalente con carbón activo Green Harmony a pH 2 y 6.....	59
Fig. 20 Cinética de adsorción del Bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6)	60
Fig. 21 Cinética de adsorción del Bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6)	61

Fig. 22 Isotermas de adsorción del carbón activo Green Harmony a) pH 2, c) pH 6 y del bagazo de café tratado con ácido cítrico b) pH 2, d) pH 6.....	62
Fig. 23 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Langmuir carbón activo Green Harmony a) pH 2 y b) pH 6	63
Fig. 24 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Langmuir bagazo de café tratado con ácido cítrico a) pH 2 y b) pH 6.....	64
Fig. 25 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Freundlich carbón activo Green Harmony a) pH 2 y b) pH 6.	65
Fig. 26 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Freundlich bagazo de café tratado con ácido cítrico a) pH 2 y b) pH 6.....	66
Fig. 27 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de BET carbón activo Green Harmony a) pH 2 y b) pH 6.....	67
Fig. 28 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de BET bagazo de café tratado con ácido cítrico a) pH 2 y b) pH 6	68

Índice de tablas

Tabla 1 Materiales adsorbentes utilizados durante la experimentación.	34
Tabla 2 Cantidad utilizada de cada uno de los materiales adsorbentes para el estudio de pH.	34
Tabla 3 Comparativa de Propiedades Físicas de Materiales Adsorbentes.....	40
Tabla 4 Datos de los adsorbentes y punto de carga cerdo (PCC).....	41
Tabla 5 Grupos funcionales encontrados en cada uno de los materiales adsorbentes.	43
Tabla 6 Porcentajes de remoción de cromo hexavalente.....	45
Tabla 7 Capacidad de adsorción promedio.....	46
Tabla 8 Capacidad y porcentaje de adsorción de cromo hexavalente obtenido a pH 2, variando la masa de adsorbente	51
Tabla 9 Capacidad y porcentaje de adsorción de cromo hexavalente obtenido a diferente pH 6	53
Tabla 10 Parámetros del modelo de pseudo primer orden del carbón activo Green Harmony.	56
Tabla 11 Parámetros del modelo de pseudo segundo orden del carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6).....	57
Tabla 12 Parámetros del modelo de pseudo primer orden del Bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).	60
Tabla 13 Parámetros del modelo de pseudo segundo orden del bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).	61
Tabla 14 Parámetros del modelo de Langmuir correspondientes al carbón activo Green Harmony y al Bagazo de Café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).....	64
Tabla 15 Parámetros del modelo de Freundlich correspondientes al carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6).....	65
Tabla 16 Parámetros del modelo de Freundlich correspondientes al Bagazo de Café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).....	66
Tabla 17 Parámetros del modelo BET correspondientes al carbón activo Green Harmony y al Bagazo de Café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).	67

Tabla 18 Resumen de los valores de las constantes obtenidas en los modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir y BET. 69

INTRODUCCIÓN

Planteamiento del problema

Las fuentes de contaminación ambiental por metales como el cromo han aumentado debido al crecimiento de las actividades industriales, especialmente aquellas relacionadas con el entorno laboral durante los procesos productivos (Roxs et al., 2004). De hecho, actualmente existe evidencia de varios compuestos de cromo que están presentes en el ambiente como contaminantes del agua, de los suelos y los efluentes industriales, debido principalmente al uso de este elemento en diversas actividades como el en los procesos de cromado electrolítico, la producción de explosivos, el curtido de cueros, fundición de metales, tintes y producción de varios pigmentos (González Moreno & Gutiérrez Peña, 2014). Por ejemplo, efluentes con cromo hexavalente de origen industrial son vertidos en los ríos, llegando a concentraciones superiores a los 0.025 mg L^{-1} (Porrás, 2010).

La eliminación y recuperación de metales pesados de corrientes de efluentes son procesos esenciales para el cuidado y protección del ambiente (Arrieta et al., 2017). Entre los métodos o tecnologías usadas para el tratamiento de las aguas residuales, la adsorción es un método eficaz y versátil que puede eliminar diversos contaminantes del agua. Aunque, los carbones activos son los adsorbentes más utilizados para este fin, una gran cantidad de materiales naturales disponibles o ciertos desechos de actividades industriales o agrícolas pueden tener el potencial de ser adsorbentes económicos. Debido a su bajo costo, una vez que estos materiales se agotan, pueden eliminarse sin costos de recuperación. La mayoría de los adsorbentes de bajo costo están limitados por su baja capacidad de adsorción y por lo tanto generan más residuos sólidos (adsorbentes que contienen contaminantes después del tratamiento) para el mismo grado de tratamiento, causando problemas de eliminación. Por lo tanto, se deben explorar materiales adsorbentes que sean de bajo costo y que tengan capacidad de adsorción de contaminantes, especialmente del agua (Rangasamy & Santiago, 1970).

Por otra parte, en los procesos de adsorción de metales, la influencia del pH ha sido demostrada por varios estudios, por lo que es necesario el estudio de su influencia en el uso de nuevos materiales adsorbentes. Por ese motivo en este trabajo se investigará la influencia que ejerce en la adsorción de cromo hexavalente las variaciones de pH sobre diversos materiales naturales como la zeolita, bentonita y desechos agrícolas, utilizados como adsorbentes para las soluciones con cromo hexavalente. Los resultados serán comparados con carbones activos, que son los materiales comúnmente utilizados en la adsorción de contaminantes, especialmente del agua. El estudio comprende también el estudio cinético y de equilibrio del mejor adsorbente a la mejor condición de pH.

Objetivos de estudio

Objetivo general

Estudiar y evaluar la adsorción de cromo hexavalente en distintos materiales adsorbentes a diferente pH.

Objetivos específicos

- Caracterizar los materiales adsorbentes a utilizar (zeolita, bentonita, carbón activo, mazorca de cacao, bagazo de café, bagazo de maíz)
- Estudiar la influencia de un rango de valores de pH sobre la capacidad de adsorción los distintos materiales adsorbentes para la remoción del cromo hexavalente.
- Estudiar los procesos cinéticos y de equilibrio de adsorción del material que presente la mayor capacidad de adsorción de cromo hexavalente.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. La contaminación del agua con cromo hexavalente

1.1.1. El cromo hexavalente.

El cromo es un metal ampliamente distribuido en la naturaleza, especialmente en forma de crocoita. Es el cuarto, entre 29 elementos, biológicamente más importantes en la corteza terrestre (Carvajal, Téllez, & Gaitan, 2018).

Dentro del cuerpo humano, el cromo actúa de dos formas diferentes: La forma trivalente del cromo es un oligoelemento esencial en todos los procesos bioquímicos y fisiológicos necesarios para la vida. En particular, desempeña un papel en el metabolismo del colesterol, la glucosa y los ácidos grasos, además de intervenir en diversas reacciones enzimáticas (Carvajal, Téllez, & Gaitan, 2018). En cambio, la forma hexavalente del cromo es altamente tóxica para el organismo humano. El cromo hexavalente es soluble predominando la forma de CrO_4^{2-} y donde a pH ácidos solo existe el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

En ecosistemas como los acuáticos, es soluble y puede ser fácilmente transportado por las corrientes de agua. Parte cromo hexavalente que llega al ambiente se convierte en cromo trivalente por la reducción generada por sustancias orgánicas, el azufre, el amonio, entre otros que finalmente se sedimenta y puede acumularse en especies que se alimentan del fondo como el bagre, ostras, almejas y mejillones (Chávez, 2010).

Los efectos tóxicos del cromo trivalente son menores a los del cromo hexavalente que es conocido como cancerígeno, y que pueden ocasionar efectos y manifestaciones agudas o crónicas tras su contacto directo (Chávez, 2010). El cromo hexavalente se emplea en diversos procesos industriales, entre los que se incluyen el galvanizado, la soldadura, la fabricación de acero, así como en la producción de colorantes, en el curtido del cuero y en el revestimiento de superficies. La relevancia de este compuesto en dichos procesos, junto a sus propiedades tóxicas, resalta la necesidad de manejarlo con precaución en contextos industriales y de investigación (OEHHA, 2016).

La IAR, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, por sus siglas en inglés, clasificó al cromo hexavalente y sus compuestos en el “Grupo I de sustancias cancerígenas, es decir que son consideradas como sustancias comprobadamente cancerígenas para el humano” (Carvajal, Téllez, & Gaitan, 2018). En muchos casos, el cromo hexavalente puede generar intoxicación crónica, cuando se produce un contacto con la piel

produciendo úlceras de 5 a 10 mm, no dolorosas, también pueden ocasionar dermatitis de contacto irritativas y alérgicas, la exposición se relaciona también con cuadros de bronquitis (Chávez, 2010). Un ejemplo de los efectos del cromo hexavalente en la salud es el de la empresa Cromatos de México, que en 1976 arrojó residuos de cromo en las calles de la ciudad de Lehería, Turtitlán, tras lo cual se reportaron varios casos de heridas entre los habitantes, perforación de la piel y del tabique nasal. Además, en 1998, la Agencia Ambiental de Argentina informó que 24 residentes que vivían cerca de dos curtidurías en la provincia de Santa Fe tenían niveles muy altos de contaminación por cromo hexavalente, varias veces por encima de los límites permisibles. Entre esta población, hubo 12 casos de leucemia. Una característica común de ambas industrias del curtido es la eliminación inadecuada de residuos en el medio ambiente (Carvajal, Téllez, & Gaitan, 2018).

1.1.2. Toxicidad del cromo hexavalente.

Esta forma del metal cromo se caracteriza por su toxicidad. Este metal es tóxico para el ser humano cuando entra en contacto con la piel, por inhalación o por ingestión. Es por lo que se le hace responsable de enfermedades como:

- Cáncer
- Irritación
- Alergias
- Llagas (OEHHA, 2016, p. 2)

De igual forma es preciso mencionarse que la presencia de cromo hexavalente en el aire es perjudicial y se le ha hecho responsable de alteraciones en el cuerpo humano que dan lugar a irritaciones, úlceras en el estómago y el intestino delgado, así como anemia (ATSDR, 2020).

No obstante, también se ha podido corroborar que de acuerdo a estudios el Cromo hexavalente en agua potable puede causar un mayor riesgo de cáncer de estómago y daños en el sistema reproductivo (OEHHA, 2016).

1.1.3. Presencia del cromo hexavalente en el agua

Existe una variedad de fuentes potenciales que explican la posible presencia de esta forma de cromo en el agua. Las principales fuentes de contaminación son las actividades industriales, como: producción de acero inoxidable, pigmentos con contenido de cromo, la curtición del cuero y la conservación de la madera. Además, la presencia de cromo

hexavalente en las fuentes de agua puede ser causada por la erosión natural de los depósitos minerales de cromo (Fluence, 2020).

La presencia de cromo hexavalente en el agua subterránea es un tema de gran preocupación. Esto se debe a que el agua subterránea es una importante fuente de agua potable en muchos lugares del mundo. La lixiviación de sedimentos y suelos contaminados o la infiltración de aguas residuales industriales pueden causar la contaminación del agua subterránea con cromo hexavalente.

Se destaca un estudio realizado en Carolina del Norte, EE.UU. Este estudio reportó un conjunto de datos ($n = 1362$) de concentraciones de cromo hexavalente y cromo total en pozos públicos, privados y de monitoreo de diferentes acuíferos a lo largo del estado. Los datos confirmaron que el cromo hexavalente es la especie predominante de cromo disuelto y que las aguas subterráneas de los acuíferos de la región de Piedmont contienen concentraciones significativamente más altas que las de la llanura costera. A pesar de que solo se registró una superación del Nivel Máximo de Contaminantes de la EPA de EE.UU. ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ para cromo total) en el conjunto de datos, más de la mitad de todos los pozos medidos para cromo hexavalente (470 de 865) superaron el Nivel de Asesoramiento de Salud de Carolina del Norte de $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ (Coyte, 2020).

1.1.4. Normativas cromo hexavalente en el agua

Empezando con las normativas internacionales, la EPA tiene como estándar la concentración de cromo hexavalente en agua potable de 0.1 mg L^{-1} o 100 ppb en todas sus formas. Debido al potencial riesgo para la salud humana y de los ecosistemas, la EPA reevalúa regularmente sus estándares sobre todo en agua potable (EPA, 2023).

Según el criterio de la OMS, los niveles admisibles de cromo total en agua para el consumo humano deben ser menores de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ y su detección por espectrometría de absorción atómica (AAS) debe ser de 0.05 a $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mendoza & Tipán, 2018).

Tanto el Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente (TULSMA) como el Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización 1108 (2014), confirman que el límite permisible es de 0.05 mg L^{-1} (Castillo, Salas, Logroño, & Vinueza, 2021, p. 3; TULSMA, 2018, p. 10).

1.2. Adsorción

Según varios autores, “La adsorción es un proceso físico-químico mediante el cual los átomos, moléculas o iones de una sustancia, llamada adsorbato, se adhieren a la superficie de otra sustancia, llamada adsorbente”. Este proceso se debe principalmente a las fuerzas

de atracción entre el soluto o adsorbato y el sólido usado como adsorbente, que pueden ser físicas (fuerzas de Van der Waals) o químicas (enlaces covalentes o iónicos). La adsorción es un proceso que se encuentra en diversas aplicaciones industriales, como la purificación de gases, la producción de catalizadores y la eliminación de contaminantes del agua y del aire. En estos procesos, los adsorbentes son materiales específicos diseñados para adsorber moléculas específicas. Por ejemplo, el carbón activado es un adsorbente común utilizado en la purificación de agua, ya que adsorbe compuestos orgánicos y gases disueltos en el agua (Cabello, 2019).

La adsorción también se utiliza en la separación de mezclas. Por ejemplo, en la cromatografía, una técnica utilizada para separar y analizar mezclas, los componentes de la mezcla se adsorben en una matriz sólida y se separan a medida que la mezcla se mueve a través de la matriz. Además de sus aplicaciones industriales, la adsorción también juega un papel importante en la vida cotidiana. Por ejemplo, el uso de desodorantes se basa en la adsorción de moléculas de olor por el adsorbente en el desodorante, mientras que la adsorción del dióxido de carbono en la superficie del carbón activado se utiliza en las mascarillas para la filtración de partículas y gases (Giuliano, 2020).

1.3. Clases de procesos de adsorción

1.3.1. Adsorción física

También conocida como fisisorción, es un proceso en el cual los átomos o moléculas del adsorbato se adhieren a la superficie de un adsorbente mediante fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son débiles y no involucran la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. La adsorción física es un proceso reversible y la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida está limitada por la capacidad de la superficie del adsorbente (Vizcaino, Fuentes, & González, 2017).

La adsorción física se produce cuando los átomos o moléculas del adsorbato son atraídos hacia la superficie del adsorbente debido a fuerzas intermoleculares como la dipolo-dipolo, la dispersión o la fuerza de London. Estas fuerzas son más fuertes a distancias cortas y disminuyen rápidamente a medida que la distancia entre el adsorbato y el adsorbente aumenta. Por lo tanto, la adsorción física es más efectiva cuando la superficie del adsorbente es muy porosa y tiene una gran área superficial.

Por otro lado, García et al (2012) mencionan que la adsorción física se da comúnmente en procesos de separación, como la purificación de gases y líquidos. Por ejemplo, el carbón activado se utiliza a menudo como un adsorbente para la eliminación de contaminantes del agua, como los compuestos orgánicos. El carbón activado tiene una gran

superficie específica y una alta porosidad, lo que lo hace altamente efectivo para la adsorción física de contaminantes del agua. Otro ejemplo de uso de la adsorción física es en la eliminación de impurezas del gas natural, donde se utiliza un tamiz molecular para adsorber moléculas de agua y dióxido de carbono.

1.3.2. Adsorción química

La adsorción química es un proceso en el cual los átomos o moléculas del adsorbato se adhieren a la superficie de un adsorbente mediante la formación de enlaces químicos con los átomos del adsorbente. La adsorción química es un proceso irreversible y la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbida está limitada por la cantidad de sitios activos en la superficie del adsorbente.

La información proporcionada se puede reformular y sintetizar de la siguiente manera, adecuada para un contexto académico:

La adsorción química se distingue por la interacción entre átomos o moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, mediada por fuerzas químicas significativas como enlaces covalentes, iónicos o coordinados. A diferencia de la adsorción física, estas fuerzas no disminuyen sustancialmente con la distancia, otorgando a la adsorción química una mayor eficacia, especialmente cuando la superficie del adsorbente dispone de abundantes sitios activos para la formación de enlaces (Penedo, Manals, Vendrel, & Salas, 2015). Este fenómeno se puede analizar mediante la isoterma de adsorción, que en el caso de la adsorción química presenta una forma característica en S invertida. Esta forma se debe a la saturación progresiva de los sitios activos en la superficie del adsorbente con el aumento de la presión del adsorbato. A diferencia de la adsorción física, en la adsorción química, la cantidad de adsorbato adsorbido continúa aumentando incluso después de la saturación de los sitios activos, lo que refleja la irreversibilidad del proceso (Morero & Campanella, 2013).

La adsorción química se da comúnmente en la catálisis heterogénea, donde los catalizadores son adsorbentes altamente selectivos con una gran cantidad de sitios activos para la formación de enlaces químicos con los reactivos. Los catalizadores se utilizan para acelerar las reacciones químicas y mejorar la eficiencia de los procesos industriales, como la producción de plásticos, productos químicos y combustibles. En la catálisis heterogénea, los reactivos se adsorben en la superficie del catalizador mediante adsorción química y luego reaccionan para formar productos. Después de la reacción, los productos se desadsorben de la superficie del catalizador (Morero & Campanella, 2013).

1.4. Factores que influyen en la adsorción

1.4.1. Influencia del pH en la adsorción

El pH (potencial de hidrógeno) tiene un papel crucial en los procesos de adsorción. La influencia del pH en los procesos de adsorción es significativa y varía según el tipo de adsorbato y adsorbente. Aquí hay algunas formas en que el pH afecta la adsorción:

Carga de la superficie: La adsorción suele ocurrir en superficies sólidas, como adsorbentes porosos o partículas coloidales. La carga de la superficie de estos materiales depende del pH del medio circundante. Muchos adsorbentes tienen sitios activos que pueden estar cargados positiva o negativamente. El pH afecta la ionización de estos sitios y, por lo tanto, la carga de la superficie del adsorbente.

Carga del adsorbato: La carga del adsorbato también puede variar con el pH. Por ejemplo, en el caso de iones metálicos, la especiación y la solubilidad pueden cambiar con el pH, afectando su capacidad de adsorción en la superficie del material adsorbente.

Formación de complejos: Algunos adsorbatos pueden formar complejos con iones en solución, y la formación de estos complejos puede depender del pH. Esto puede afectar la capacidad de adsorción de los materiales, ya que la formación de complejos puede aumentar o disminuir la afinidad del adsorbato por la superficie del adsorbente.

Cambios en la solubilidad: El pH puede influir en la solubilidad de los compuestos en solución. Los cambios en la solubilidad pueden afectar la concentración de los adsorbatos en la solución, lo que a su vez influirá en la capacidad de adsorción.

Cambios en la estructura del adsorbente: En algunos casos, el pH puede afectar la estructura del material adsorbente. Por ejemplo, en el caso de materiales carbonosos como el carbón activado, el pH puede influir en la carga superficial y la estructura porosa del material, afectando así su capacidad de adsorción.

1.4.2. Concentración de adsorbato

La concentración del adsorbato, en el contexto de la adsorción, se refiere a la cantidad inicial de sustancia presente en la solución antes de ser adsorbida. Esta concentración es fundamental para entender la dinámica del proceso de adsorción, ya que influye directamente en la capacidad de adsorción del adsorbente. Una mayor concentración inicial del adsorbato suele conducir a una mayor cantidad de sustancia adsorbida hasta que se alcanza la saturación del adsorbente. Sin embargo, es importante distinguir entre la concentración del adsorbato en la solución y la cantidad de sustancia efectivamente adsorbida por el

adsorbente, la cual se mide por la cantidad de adsorbato retenido por unidad de masa o volumen del adsorbente. La concentración del adsorbato se expresa generalmente en unidades como miligramos por litro (mg/L) o partes por millón (ppm), dependiendo de la naturaleza de la sustancia y del sistema de adsorción en estudio (Fernández, Calzado, & Cascaret, 2018).

De acuerdo con Tejada et al (2015), en la adsorción física, la concentración del adsorbato en su fase gaseosa o líquida es un factor crucial que determina la cantidad adsorbida en la superficie del adsorbente. A medida que esta concentración aumenta, también lo hace la cantidad de adsorbato adsorbido, hasta llegar a un punto de saturación donde todos los sitios activos del adsorbente se ocupan. Además, la concentración del adsorbato puede afectar la estabilidad de la capa adsorbida; a altas concentraciones, dicha capa tiende a ser más inestable y propensa a la desorción.

En la adsorción química, la concentración de adsorbato también es un factor importante. Sin embargo, en este caso, la concentración de los reactivos en la fase líquida o gaseosa no siempre se correlaciona directamente con la cantidad de adsorbato adsorbido. Esto se debe a que, en la adsorción química, los reactivos se adsorben en la superficie del adsorbente mediante la formación de enlaces químicos con los átomos del adsorbente, lo que puede estar influenciado por otros factores, como la afinidad y la energía de activación de los enlaces.

1.4.3. Naturaleza del adsorbato

La naturaleza del adsorbato es un factor importante a considerar en el proceso de adsorción. El adsorbato es la sustancia que es adsorbida en la superficie del adsorbente, y puede ser un compuesto químico, un gas, una molécula orgánica o inorgánica, entre otros. La naturaleza del adsorbato afecta tanto la capacidad de adsorción del adsorbente como la eficiencia del proceso de adsorción.

En la adsorción física, la naturaleza del adsorbato influye directamente en la interacción entre la sustancia y el adsorbente. Los adsorbatos polares, como el agua y los alcoholes, se adsorben con mayor facilidad en adsorbentes con grupos funcionales polares, mientras que los adsorbatos no polares, como los hidrocarburos, se adsorben mejor en adsorbentes no polares. La polaridad de la sustancia adsorbida también puede influir en la fuerza de los enlaces de Van der Waals que se forman entre el adsorbato y el adsorbente, lo que a su vez afecta la cantidad de sustancia adsorbida (Valladares, Valerio, de la Cruz, & Melgoza, 2017).

En la adsorción química, la sustancia adsorbida se une químicamente a los átomos del adsorbente mediante la formación de enlaces covalentes. La naturaleza de los enlaces

químicos formados dependerá de la naturaleza de los grupos funcionales presentes en el adsorbato y en el adsorbente. Los adsorbatos que contienen grupos funcionales que pueden formar enlaces covalentes con los grupos funcionales del adsorbente tienen una mayor afinidad por el adsorbente, y por lo tanto se adsorben con mayor facilidad (Valladares, Valerio, de la Cruz, & Melgoza, 2017).

La naturaleza del adsorbato también puede influir en la estabilidad de la capa adsorbida en la superficie del adsorbente. En general, los adsorbatos que forman enlaces más fuertes con el adsorbente tienden a formar capas adsorbidas más estables y menos propensas a la desorción. Además, la concentración y la pureza del adsorbato también pueden influir en la capacidad de adsorción del adsorbente. A medida que la concentración del adsorbato aumenta, la cantidad de adsorbato adsorbido en la superficie del adsorbente también aumenta hasta que se alcanza un punto de saturación. La pureza del adsorbato también es importante, ya que los adsorbentes pueden ser selectivos y adsorber preferentemente un compuesto sobre otro (Valladares, Valerio, de la Cruz, & Melgoza, 2017).

1.4.4. Efecto de los iones en la adsorción

Los iones son partículas cargadas eléctricamente que pueden afectar significativamente el proceso de adsorción en diferentes tipos de sistemas. La presencia de iones en solución puede influir tanto en la cantidad de adsorbato que se adsorbe en la superficie del adsorbente como en la eficiencia del proceso de adsorción. Los iones de ciertas aguas residuales también tienen un efecto sobre la adsorción en el sentido de que algunos pueden tener afinidad por los grupos funcionales y pueden unirse más rápidamente que los metales, es decir, competir por los sitios de unión (Rojas & Zarate, 2015). Los iones pueden alterar la actividad del adsorbente o también pueden formar complejos, altas concentraciones de otros contaminantes reducirán la remoción del metal de interés.

El efecto de los iones en la adsorción puede ser beneficioso o perjudicial, dependiendo de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato, así como de las características de los iones presentes en la solución. En algunos casos, la presencia de iones puede aumentar la capacidad de adsorción del adsorbente. Por ejemplo, en la adsorción de iones metálicos en materiales adsorbentes, la presencia de iones de carga opuesta en la solución puede aumentar la adsorción del ion metálico debido a la atracción electrostática entre los iones en solución y la superficie del adsorbente (Rojas & Zarate, 2015).

Por otro lado, en algunos casos la presencia de iones puede reducir la capacidad de adsorción del adsorbente. En este caso, los iones en solución pueden saturar los sitios de adsorción del adsorbente, reduciendo así la cantidad de adsorbato que se adsorbe en la

superficie del adsorbente. Además, la presencia de iones en solución puede también alterar la estructura de la capa adsorbida en la superficie del adsorbente, afectando su estabilidad y eficiencia (Millán, Prato, García, Díaz, & Sánchez, 2013).

1.4.5. Polaridad del soluto en la adsorción

Hay una regla general para predecir el efecto de la polaridad del soluto en la adsorción y es que el soluto polar preferirá la fase polar. En otras palabras, el soluto polar será fuertemente adsorbido en el solvente no polar por el adsorbente polar, pero preferirá el solvente polar al adsorbente no polar (Rojas & Zarate, 2015). La polaridad del soluto puede tener un impacto significativo en el proceso de adsorción en diferentes sistemas. La adsorción es un proceso que implica la interacción entre el soluto y la superficie del adsorbente. En sistemas donde el soluto es polar, es decir, tiene una carga eléctrica neta, la interacción con la superficie del adsorbente puede ser influenciada por las propiedades de polaridad del soluto.

La polaridad del soluto puede influir en la adsorción de diferentes maneras. Por ejemplo, en la adsorción física, la polaridad del soluto puede afectar la afinidad del soluto por la superficie del adsorbente. En general, se espera que los solutos polares tengan una mayor afinidad por superficies adsorbentes polares, mientras que los solutos no polares tengan una mayor afinidad por superficies adsorbentes no polares. Esto se debe a que los solutos polares pueden formar interacciones electrostáticas y dipolo-dipolo con la superficie del adsorbente, mientras que los solutos no polares no tienen este tipo de interacciones (Figueroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

Por otro lado, en la adsorción química, la polaridad del soluto puede afectar la formación de enlaces químicos entre el soluto y la superficie del adsorbente. En general, se espera que los solutos polares tengan una mayor afinidad para la formación de enlaces químicos con superficies adsorbentes polares, mientras que los solutos no polares tengan una mayor afinidad para la formación de enlaces químicos con superficies adsorbentes no polares. Esto se debe a que los solutos polares pueden formar enlaces químicos polar-covalentes con la superficie del adsorbente, mientras que los solutos no polares no tienen este tipo de interacciones (Figueroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

Es importante tener en cuenta que la polaridad del soluto no es el único factor que afecta la adsorción. Otros factores, como la polaridad del adsorbente, la concentración del soluto y la temperatura, también pueden influir en el proceso de adsorción. Sin embargo, la polaridad del soluto es un factor importante que debe considerarse al diseñar y optimizar procesos de adsorción.

1.5. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es una función del cambio en la adsorción en la solución, debido al cambio de la concentración del adsorbato, a temperatura constante. Normalmente, la cantidad de material adsorbido por unidad de peso de adsorbente aumenta con el aumento de la concentración, pero no es directamente proporcional. Pueden ocurrir varios tipos de relaciones de adsorción. La relación más común entre q_e (capacidad de adsorción en equilibrio) y C_e (concentración en equilibrio) se obtiene en un sistema donde la adsorción a partir de la solución deposita una aparente monocapa de moléculas de soluto en la superficie de un sólido. Ocasionalmente, se puede formar una capa de soluto multimolecular (Castellar, Angulo, Zambrano, & Charris, 2013).

En general, los estudios del comportamiento del proceso de adsorción se pueden realizar identificando y formulando matemáticamente la forma y la curvatura de la isoterma de adsorción. De acuerdo con su forma y curvatura, la isoterma de adsorción se puede clasificar como isotermas de tipo C, L, H y S. Esta clasificación fue propuesta por Giuliano (2020). En la Figura 2, se muestra una representación gráfica de los diversos tipos de isotermas. Aquí, q_e es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido adsorbente, y C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución después de la adsorción (Rojas & Zarate, 2015).

En la siguiente figura se pueden apreciar los principales tipos de adsorción con base en las principales isotermas existentes.

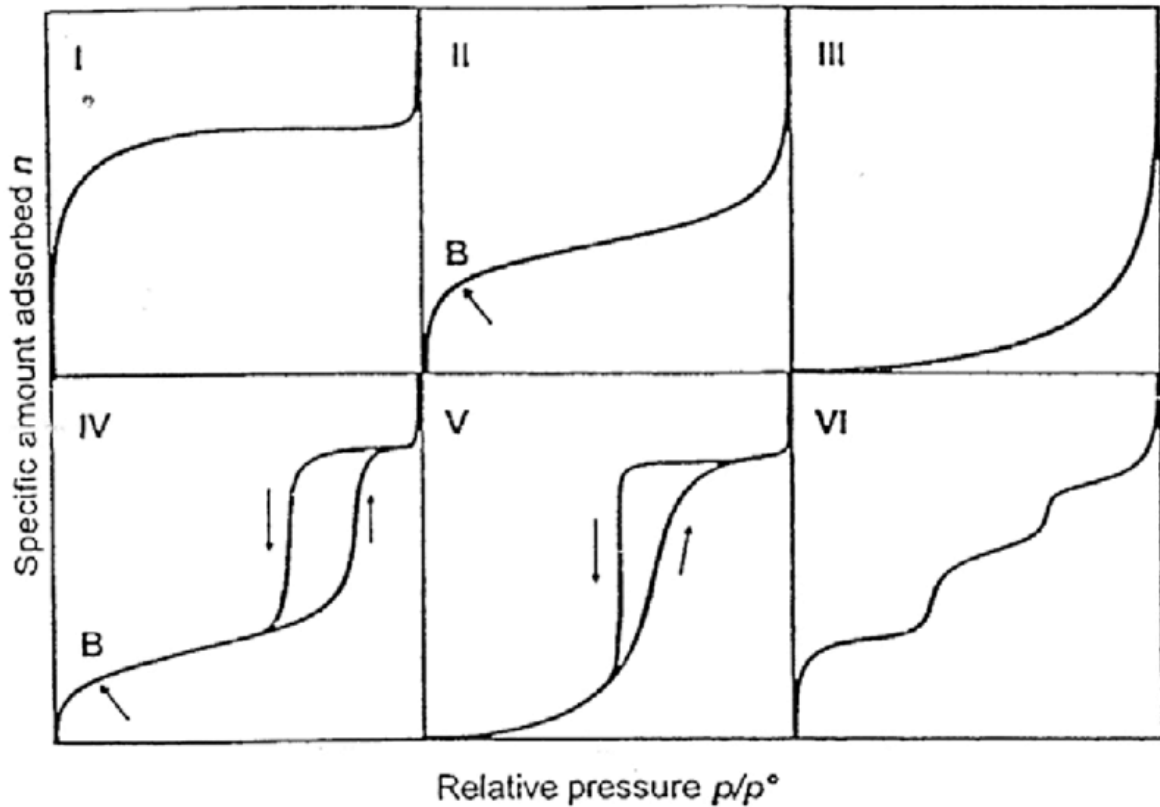


Fig. 1 Tipos de isothermas empleadas en la adsorción

Tomado de (Rojas & Zarate, 2015)

Las isothermas de adsorción son una herramienta valiosa en la caracterización y el diseño de procesos de adsorción. Se utilizan para entender cómo se produce la adsorción, cómo se comporta el sistema de adsorción y cómo optimizar el proceso de adsorción.

1.5.1. La IUPAC ha clasificado las isothermas de adsorción en seis tipos.

A continuación, se presenta una breve descripción de cada tipo:

1. **Isoterma tipo I:** Este tipo de isoterma muestra una adsorción rápida y eficiente en la capa superficial de la adsorbente. La adsorción aumenta rápidamente al principio y luego se estabiliza a medida que se forma una monocapa. Es propia de sólidos microporosos que se suelen describir mediante la ecuación de Langmuir. El límite de adsorción se determina por la relación entre el volumen de poros accesibles y el tamaño de dichos poros (Rouquerol, 2014).
2. **Isoterma tipo II:** En esta isoterma, la adsorción aumenta de manera constante y luego se estabiliza de manera gradual. Corresponde a una modificación de la isoterma de

tipo I, donde los microporos son más amplios, generando una curvatura más pronunciada en la recta en comparación con la variante anterior (Rouquerol, 2014).

3. **Isoterma Tipo III:** Caracterizada por una adsorción relativamente lenta al principio, seguida de un aumento rápido y finalmente una estabilización. Este tipo sugiere que la adsorción está controlada por la difusión en la superficie de la adsorbente. Ocurre en materiales porosos o no porosos cuando la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es baja, pero la afinidad entre las moléculas del adsorbato es alta. A bajas presiones relativas, las interacciones son débiles y no se observa un efecto significativo del campo de fuerzas (Rouquerol, 2014).
4. **Tipo IV:** Similar a la Tipo II, pero con un aumento más pronunciado en la región de altas presiones. Puede indicar la formación de múltiples capas adsorbidas. Es distintiva en sólidos mesoporosos debido a su ciclo de histéresis, vinculado con la condensación capilar durante la adsorción/desorción en mesoporos (Peñafiel et al, 2021). A bajas presiones relativas, se asemeja a la isoterma de tipo II (monocapa), y a presiones intermedias inicia la condensación capilar (Rouquerol, 2014).
5. **Isoterma Tipo V:** Presenta un comportamiento similar a la Tipo IV, pero con una adsorción inferior en la región de bajas presiones, indicando una adsorción poco significativa a bajas presiones. Se manifiesta en materiales mesoporosos, mostrando una adsorción inicial débil seguida por un ciclo de histéresis que indica la condensación capilar. Se presenta en casos de baja afinidad entre el adsorbato y el adsorbente (Peñafiel et al, 2021).
6. **Isoterma Tipo VI:** Se caracteriza por un aumento continuo en la adsorción a medida que la presión aumenta. No muestra una meseta de saturación, indicando una adsorción fuerte y continua sin saturación aparente. Describe la adsorción en multicapa de gases nobles en superficies no porosas y altamente homogéneas (Peñafiel & Ormand, 2021). Cada capa comienza a formarse una vez que la capa anterior está casi completa. Cada capa se adsorbe en un rango específico de presiones, y cada escalón representa el llenado de una capa. Este fenómeno no es muy común (Rouquerol, 2014).

Existen varios modelos matemáticos que permiten representar las isotermas de adsorción, incluyendo la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich y la isoterma BET. Cada tipo de isoterma de adsorción se utiliza para describir diferentes tipos de sistemas de adsorción. La isoterma de Langmuir describe la adsorción de un soluto en una superficie homogénea con un número finito de sitios de adsorción. La isoterma de Langmuir asume que

la adsorción ocurre en una sola capa molecular, y que las moléculas de adsorbato no interactúan entre sí en la superficie del adsorbente. La isoterma de Langmuir es útil para comprender la adsorción de solutos en sistemas donde el adsorbente tiene una superficie homogénea y la adsorción se produce en una sola capa (Prieto, Curbelo, Martínez, Ribalta, & Enríquez, 2020).

La isoterma de Freundlich se utiliza para describir el proceso de adsorción en superficies heterogéneas. Esta isoterma caracteriza un escenario donde existen diversos sitios de adsorción, cada uno con una afinidad distinta hacia el adsorbato. A diferencia de modelos que presuponen una distribución uniforme de la energía en los sitios de adsorción, la isoterma de Freundlich reconoce que la afinidad del adsorbato por el adsorbente varía significativamente de un sitio a otro. Este enfoque resulta particularmente útil para analizar sistemas en los que el adsorbente presenta una superficie heterogénea y la adsorción ocurre en múltiples capas (Giuliano, 2020).

La isoterma BET describe el fenómeno de adsorción en superficies porosas, enfatizando la capacidad de las moléculas del adsorbato para penetrar en los poros del adsorbente. Contrariamente a lo que sugiere una teoría de monocapa, la isoterma BET se fundamenta en la formación de multicapas de adsorbato. Según este modelo, las moléculas de adsorbato se adsorben no solo en la superficie externa del adsorbente, sino también en los poros capilares, formando varias capas sucesivas. Esta característica hace que la isoterma BET sea particularmente útil para analizar la adsorción en sistemas con adsorbentes de estructura porosa, donde la formación de multicapas es un fenómeno relevante.

1.6. Modelo matemático de equilibrio

1.6.1. Modelo matemático de Langmuir.

El modelo de Langmuir es un modelo teórico utilizado para la descripción de un proceso de adsorción sobre una superficie homogénea. Fue propuesto por Irving Langmuir en 1916 y es uno de los más usados para describir de la adsorción en superficies sólidas. Este modelo se basa en la suposición de que las moléculas del adsorbato no interactúan entre sí en la superficie del adsorbente y que la cantidad de sitios activos para la adsorción es finita. El modelo supone también, que la energía de adsorción es la misma para todas las moléculas de adsorbato (Rojas & Zarate, 2015).

Se fundamenta en tres supuestos clave: 1) la adsorción ocurre exclusivamente en una monocapa; 2) todas las superficies de adsorción poseen idéntica capacidad de retención; y 3) que las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí ni con el adsorbente. Sin embargo, esta última premisa puede no ser válida en ciertos casos, especialmente con bioadsorbentes

que presentan grupos funcionales capaces de interactuar de forma variable con moléculas metálicas retenidas. Además, siendo la isoterma de Langmuir de tipo L, su comportamiento varía en función de las características de los compuestos adsorbidos (Departamento de Química Física, 2010).

El modelo de Langmuir se puede expresar matemáticamente con la ecuación a:

$$q = \frac{(q_{max} * K * C)}{(1 + K * C)} \quad (a)$$

Donde:

q: cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio

q_{max} : cantidad máxima de adsorbato que se puede adsorber por unidad de masa de adsorbente.

K: Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir y C es la concentración del adsorbato en la fase líquida o gaseosa.

La constante de equilibrio de adsorción de Langmuir se puede calcular a partir de los datos experimentales de adsorción. Esta constante es una medida de la afinidad del adsorbato por el adsorbente y depende de la temperatura y las propiedades físicas y químicas del adsorbente y el adsorbato. El modelo de Langmuir tiene algunas limitaciones, como la suposición de una superficie homogénea y la energía de adsorción uniforme para todas las moléculas de adsorbato. Sin embargo, sigue siendo un modelo muy utilizado debido a su simplicidad y capacidad para predecir la cantidad máxima de adsorbato que se puede adsorber en una superficie dada (Figuroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

En la siguiente figura 2 se presenta un ejemplo de este modelo matemático.

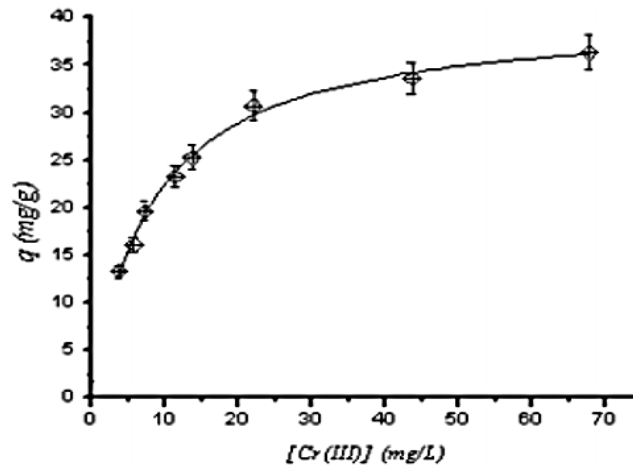


Fig. 2 Isotherma del modelo de Langmuir.

Tomado de (Figueroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

1.6.2. Modelo matemático de Freundlich.

La ecuación de Freundlich es un modelo matemático utilizado para describir la adsorción de solutos en superficies sólidas, como en procesos de adsorción en sólidos porosos. La ecuación de Freundlich se expresa de la siguiente manera, ver ecuación b:

$$q = K_f C_e^{n-1} \quad (b)$$

donde:

- q es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente (generalmente en mg g^{-1}).
- C_e es la concentración en equilibrio del soluto en la fase líquida (generalmente en mg L^{-1}).
- K_f es una constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción.
- n es un parámetro que indica la intensidad de la adsorción.

La ecuación de Freundlich es una forma empírica que se ajusta a una variedad de sistemas de adsorción y no se deriva a partir de principios teóricos específicos. A menudo, se utiliza para describir sistemas de adsorción no ideales y heterogéneos. La interpretación de los parámetros K_f y n depende del sistema específico y de la naturaleza de la adsorción.

Cuando se grafica el $\log(q)$ contra $\log(C_e)$, la ecuación de Freundlich toma la forma mostrada en la ecuación c:

$$\log(q) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \log(C_e) \quad (c)$$

Esta representación lineal facilita la determinación de los parámetros K_f y n a partir de datos experimentales.

1.6.3. Modelo matemático de BET.

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es otra ecuación matemática utilizada para describir la adsorción sobre la superficie de sólidos, especialmente para la adsorción física en monocapas sobre superficies sólidas. La ecuación d representa el modelo matemático BET de la siguiente manera:

$$\frac{C}{V(C_0 - C)} = \frac{1}{CBET \cdot P} + \frac{1}{V \cdot P \cdot (C_0 - C)} \quad (d)$$

donde:

- C es la cantidad de adsorbato adsorbido por la superficie del adsorbente (en mg g^{-1}).
- C_0 es la concentración del adsorbato en el equilibrio (en mg L^{-1}).
- V el volumen adsorbido por la monomolecular capa de adsorbato en la superficie (en mg g^{-1}).
- $CBET$ es una constante relacionada con la energía de adsorción.

La ecuación de BET se deriva a partir de un modelo teórico de adsorción en multicapas sobre superficies sólidas, y se aplica principalmente a isothermas de adsorción de gases en adsorbentes sólidos porosos. La ecuación BET asume la formación de multicapas, y para presiones bajas, se reduce a la isoterma de Langmuir, que describe la adsorción en monocapa.

La ecuación de BET es particularmente útil para describir la adsorción en superficies sólidas con porosidad y se utiliza comúnmente en la caracterización de materiales porosos, como zeolitas, carbones activados y otros adsorbentes. La interpretación de los parámetros

de la ecuación BET puede proporcionar información sobre la superficie específica y la energía de adsorción de un material.

1.7. Modelos matemáticos para la cinética

Las ecuaciones de los modelos matemáticos cinéticos se utilizan para describir la velocidad de adsorción y el tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio de adsorción.

Entre aquellos modelos matemáticos cinéticos de la adsorción más utilizados se encuentran los de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. A continuación, se presenta un breve desarrollo teórico de estos modelos mencionados.

1.7.1. Cinética de Pseudo primer orden de Lagergren

Es un modelo cinético clave en el estudio de la adsorción. Este modelo se basa en el supuesto fundamental de que la tasa de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios de adsorción no ocupados en el adsorbente. Esencialmente, se utiliza para describir la dinámica de adsorción en procesos donde la formación de monocapa sobre el adsorbente es predominante (Castro & Cerda , 2016).

El modelo tiene limitaciones, principalmente su suposición de que la adsorción sigue una cinética de primer orden y su aplicabilidad se restringe a sistemas donde se forma una monocapa. No es adecuado para procesos más complejos que implican la formación de multicapas o interacciones más sofisticadas entre adsorbato y adsorbente.

A pesar de estas limitaciones, el método de Lagergren tiene ventajas importantes, como su simplicidad y facilidad de uso, lo que lo convierte en una herramienta útil para obtener una primera aproximación de los parámetros cinéticos en una amplia gama de sistemas de adsorción. Además, proporciona una interpretación inicial valiosa de los datos de adsorción y sirve como base para la aplicación de modelos cinéticos más complejos (Castro & Cerda , 2016).

El modelo se representa mediante la ecuación e:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (e)$$

El modelo de pseudo primer orden de Lagergren se utiliza ampliamente en estudios de adsorción de solutos en adsorbentes sólidos. El modelo sugiere que la cinética de adsorción sigue una tasa de adsorción proporcional a la cantidad de sitios de adsorción disponibles (Millán, Prato, García, Díaz, & Sánchez, 2013).

Una de las limitaciones de este modelo es que asume que la velocidad de adsorción disminuye continuamente con el tiempo, lo que no siempre se observa en la práctica. Además, este modelo no tiene en cuenta la posible influencia de los iones o la competencia entre diferentes solutos en la superficie del adsorbente.

1.7.2. Cinética de Pseudo segundo orden de Ho y Mckay

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (f)$$

Aquí, el término k_2 [$\text{g} (\text{mg min})^{-1}$] es igual a la constante de tasa de adsorción pseudosecundaria, y el producto $k_2 q_e^2$ se denomina tasa de adsorción inicial. Si los datos del proceso de adsorción se ajustan al modelo de tasa de reacción pseudosecundaria, esto significa que la tasa de penetración del adsorbato en el sitio de unión del adsorbente es proporcional al cuadrado del número de vacantes de adsorbente (Álvarez, 2016).

1.8. Caracterización de adsorbentes

1.8.1. Punto de carga cero (PCC).

El PCC es un indicador del pH en el cual la superficie del adsorbente tiene una carga neta cero. Para determinarlo, se preparan soluciones del material a diferentes valores de pH y se agitan hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, se mide el pH final de las soluciones. Al graficar la diferencia entre el pH inicial y el pH final contra el pH inicial, el punto donde la gráfica cruza el eje x corresponde al PCC. Es un parámetro fundamental para predecir la capacidad de adsorción del material en función del pH del medio (Salazar & Amezcuita, 2022)

1.8.2. Grupos funcionales en la superficie del adsorbente FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica ampliamente utilizada para estudiar la composición química de los materiales. Cuando se aplica a adsorbentes de superficie, FTIR puede proporcionar información sobre los grupos funcionales presentes. A continuación, acorde a Cuestas (Evaluación de la eficiencia de la cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán de agua residual sintética mediante adsorción, 2020) se muestran algunos grupos funcionales comunes que se pueden identificar en superficies adsorbentes mediante FTIR, respaldados por la literatura científica y el conocimiento general de la química.

- Hidroxilos (-OH): La presencia de bandas de absorción en el rango de 3200-3600 cm^{-1} indica la presencia de grupos hidroxilo. Esta región se conoce como la región de estiramiento O-H.
- Aminas (-NH₂): Las aminas muestran bandas de absorción en el rango de 3300 - 3500 cm^{-1} en la región de estiramiento N-H.
- Carbonyl (-C=O): Los grupos carbonyl, como cetonas y aldehídos, se encuentran en la región de 1600-1800 cm^{-1} . Las cetonas suelen tener una banda más intensa y a una frecuencia más baja que los aldehídos.
- Carboxilos (-COOH): Los grupos carboxilo muestran bandas características en el rango de 1700-1750 cm^{-1} debido al estiramiento C=O.
- Alquenos y Alquinos (-C=C- y -C≡C-): Los enlaces dobles y triples tienen bandas de absorción en la región de 1600-1680 cm^{-1} y 2100-2260 cm^{-1} , respectivamente.
- Silanol (-Si-OH): Para adsorbentes con superficies de sílice, la presencia de grupos silanol puede ser observada en la región de 3600-3800 cm^{-1} .
- Alquilos y grupos metilo (-CH₃ y -CH₂-): Estos grupos pueden ser identificados en la región de 2800-3000 cm^{-1} debido al estiramiento C-H.
- Nitrilos (-C≡N): Los grupos nitrilo muestran bandas características en la región de 2200-2300 cm^{-1} (Evaluación de la eficiencia de la cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán de agua residual sintética mediante adsorción, 2020).

1.8.3. Superficie específica BET

La prueba de superficie específica utilizando la metodología BET (Brunauer, Emmett y Teller) es comúnmente realizada en laboratorios para determinar la superficie específica de materiales porosos, como sólidos porosos, polvos finos y otros materiales con una estructura porosa. La información proporcionada por esta prueba es valiosa en diversas aplicaciones, como la caracterización de catalizadores, adsorbentes, y materiales utilizados en la industria farmacéutica y química (Fraile, 2022).

La prueba BET se basa en la adsorción física de una molécula específica, típicamente nitrógeno, sobre la superficie del material. El principio detrás de esta técnica es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas en la superficie del material. A partir de la cantidad de adsorbato (como nitrógeno) adsorbido en función de la presión, se construye una isoterma de adsorción (Fraile, 2022).

El método BET utiliza la isoterma de adsorción para calcular la superficie específica del material poroso. El análisis se basa en la idea de que la adsorción ocurre en una monocapa, y la relación entre la cantidad de adsorbato y la presión de adsorción se relaciona con la superficie específica mediante una fórmula matemática.

La ecuación g es la utilizada en el método BET y se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{P}{(P_0 - P)} = \frac{1}{N_m} + \frac{(C - 1)P}{N_m P_0} \quad (g)$$

Donde:

- P es la presión de adsorción.
- P_0 es la presión de saturación del adsorbato.
- N_m es el número de moléculas adsorbidas en una monocapa completa.
- C es una constante que se relaciona con la energía de adsorción.

CAPÍTULO 2

2. Metodología.

2.1. Adsorbato – soluciones acuosas de cromo hexavalente.

2.1.1. Preparación de soluciones.

Las soluciones de cromo hexavalente se elaboraron utilizando $K_2Cr_2O_7$ (Merck, pureza analítica al 99 %). Se preparó una solución patrón (100 ppm) de cromo hexavalente, mediante la adición de 141.34 mg $K_2Cr_2O_7$ en un 500 mL de agua destilada. A partir de ella se realizó las disoluciones necesarias. Para las pruebas con cada material adsorbente se usó una solución de 30 mg L^{-1} de cromo hexavalente. Los diferentes valores de pH se ajustaron usando una solución 0.1 N de NaOH (de marca Fisher Scientific, para uso de laboratorio al 37 %) y HCl (de marca Fisher Scientific, para uso de laboratorio al 98 %) de concentración 0.1 N.

2.1.2. Curva de calibración.

La concentración de las soluciones se midió mediante un espectrofotómetro UV-vis Genesys 180 de la marca thermoscientific. Para ello fue necesario realizar curvas de calibración. En primer lugar, se realizó un barrido espectral que permita conocer la longitud de onda en la que la absorbancia es la máxima. Esta longitud de onda fue de 350. nm.

Para la curva de calibración se prepararon disoluciones con el analito, dicromato de potasio a concentraciones de 5, 10, 20, 40, 60 ppm. Estas disoluciones de concentración conocida fueron medidas con el espectrofotómetro UV-vis con el propósito de obtener una curva que relacione la concentración y absorbancia. Mediante estadística, se validó la curva y su coeficiente de correlación r fue de 0.9964.

2.2. Materiales Adsorbentes

Para este trabajo se utilizaron 12 diferentes materiales adsorbentes entre carbones, materiales arcillosos y residuos de la agroindustria, estos se pueden ver en la tabla 1.

Tabla 1.

Materiales adsorbentes utilizados durante la experimentación.

	Adsorbente	Tratamiento
1	Carbón Activado Green Harmony	Ninguno
2	Carbón Activado	Ninguno
3	Carbón Activado de coco	Ninguno
4	Bentonita	Ninguno
5	Zeolita	Ninguno
6	Bagazo de Café	tratado con ácido clorhídrico
7	Bagazo de Café	tratado con ácido cítrico
8	Bagazo de Café	Ninguno
9	Mazorca de Cacao	Ninguno
10	Tuza de Maíz	Ninguno
11	Tuza de Maíz	tratada con ácido clorhídrico
12	Bagazo de caña	Ninguno

2.3. Pruebas de adsorción

Todas las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en proceso por lotes, poniendo en contacto los adsorbentes con 50 mL de solución de 30 ppm cromo hexavalente mediante agitación a temperatura ambiente (20 °C). La masa de cada adsorbente utilizada para el proceso de adsorción se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2.

Cantidad utilizada de cada uno de los materiales adsorbentes para el estudio de pH.

	Adsorbentes	Masa (g)
1	Carbón Activado Green Harmony	0,1
2	Carbón Activado	0,1
3	Carbón Activado de coco	0,1
4	Bentonita	0,5
5	Zeolita	0,5
6	Bagazo de Café tratado con Acido cítrico	0,5
7	Bagazo de Café tratado con Acido clorhídrico	0,5
8	Bagazo de Café sin tratar	0,5
9	Mazorca de Cacao	0,5
10	Tuza de Maíz tratada con ácido cítrico	0,5
11	Tuza de Maíz	0,5
12	Bagazo de caña	0,5

2.4. Estudio de la influencia el pH

Para estudiar cómo influye el pH en la adsorción del cromo hexavalente sobre los distintos materiales adsorbentes, se variaron los valores del pH de una solución de concentración 30 ppm de cromo hexavalente entre 2, 4, 5, 6, 8 y 10, manteniendo constante

la cantidad de cada uno de los adsorbentes, como que se muestra en la Tabla 2 se realizó a temperatura constante de 20 °C por una hora, manteniendo agitación. La respuesta final fue el porcentaje de adsorción (%) y la capacidad de adsorción (mg g^{-1}) de cada material. Se realizaron 3 réplicas de cada experimento y siempre con un blanco de referencia.

2.5. pH óptimo y el mejor adsorbente.

El análisis de los datos obtenidos se llevó a cabo de manera sistemática, utilizando herramientas estadísticas y técnicas gráficas de análisis de datos para identificar tendencias significativas y patrones en el comportamiento de los adsorbentes en diferentes condiciones de pH. Este enfoque proporcionó una base sólida para la selección de los adsorbentes más eficaces y los valores óptimos de pH para el proceso de adsorción del cromo hexavalente.

El análisis experimental para conocer el pH y material adsorbente óptimo se enfocó en identificar mediante pruebas de adsorción los adsorbentes más adecuados entre los mencionados en la tabla 2 y los valores de pH entre 2 y 10 como se indica en el apartado 2.4 para el proceso de adsorción del cromo hexavalente. Para ello, se llevó a cabo una serie de experimentos donde se evaluaron diferentes tipos de adsorbentes, tales como carbones activos, arcillas y residuos agrícolas. Estos adsorbentes fueron sometidos a pruebas de adsorción en condiciones controladas, las cuales se especifican en el apartado 2.4, con el fin de determinar su eficacia en la eliminación del cromo hexavalente.

2.6. Determinación de la cantidad óptima del material adsorbente seleccionado.

Para este análisis se pesaron cantidades diferentes (0.08 g, 0.1 g, 0.12 g y 0.14 g de carbón activo Green Harmony y 0.4 g, 0.5 g, 0.6 g de los residuos de café tratado con ácido cítrico) de muestra de cada adsorbente seleccionado a los valores de pH 2 y pH 6. En cada frasco de 200 mL se colocaron 50 mL de solución con una concentración 30 mg L^{-1} de cromo hexavalente con la cantidad indicada de adsorbente, y agitación constante durante 60 minutos. Cada prueba se realizó por triplicado y siempre con un blanco de referencia.

2.7. Determinación del tiempo óptimo de adsorción con el material adsorbente y pH seleccionado.

Para la determinación del tiempo óptimo se realizó variaciones en los tiempos de contacto entre la solución de cromo y los adsorbentes, los tiempos variaron entre 5, 10, 20, 40, 60, 100 y 120 minutos. Se usó la cantidad óptima de cada adsorbente con una solución de cromo hexavalente de 30 mg L^{-1} . Las pruebas se realizaron a los valores de pH de 2 y 6.

Realizada esta operación, las soluciones fueron filtradas y analizó la concentración final del cromo en cada solución usando una espectrofotometría ultravioleta UV-vis.

El porcentaje de eliminación y la capacidad de adsorción en cada caso se calcularon mediante las ecuaciones h e i respectivamente (Peñafiel & Ormand, 2021):

$$\% \textit{Eliminación} = \frac{(C_o - C_e) 100}{C_o} \quad (h)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m_s} \quad (i)$$

En donde:

- q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}),
- C_o es la concentración inicial del cromo (mg L^{-1}),
- C_e es la concentración en el equilibrio (mg L^{-1}),
- V , el volumen de la solución del cromo (L).
- m_s , la masa de adsorbente usado (g).

2.8. Isotermas

Para construir las isotermas de adsorción se realizaron pruebas de adsorción variando las concentraciones iniciales de cromo hexavalente por separado, desde 5, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm manteniendo constante el volumen de adsorbato (50 mL), el pH, el tiempo y la cantidad de adsorbente óptimo.

2.9. Estudio cinético y de equilibrio.

Para el estudio cinético, los datos de capacidad de adsorción en función del tiempo fueron ajustados a los modelos de pseudo primero orden y pseudo segundo orden.

Para el estudio de equilibrio los datos de las isotermas se ajustaron a las ecuaciones de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET.

Tanto para el estudio de la cinética, como para el equilibrio y modelado matemático, se analizaron los resultados y se determinó el mejor ajuste utilizando los coeficientes de determinación R^2 . La construcción de las gráficas de tiempos y las isotermas permitió establecer los modelos matemáticos que mejor se ajustan al proceso de adsorción con los adsorbente seleccionados como óptimos, al pH y tiempos seleccionados.

2.10. Caracterización de materiales adsorbentes

2.10.1. Área superficial BET (S_{BET})

Para el análisis del área superficial específica de los materiales adsorbentes bajo condiciones controladas, se empleó la técnica de adsorción BET (Brunauer-Emmett-Teller). La metodología consistió en someter las muestras a una temperatura constante de 150 °C durante el proceso de adsorción y desorción del gas utilizado, en este caso, nitrógeno (N). Este gas se seleccionó debido a su capacidad para formar una monocapa sobre la superficie de los materiales porosos, permitiendo una medición precisa de la cantidad adsorbida. Posteriormente, se registraron los datos de adsorción y desorción de nitrógeno en función de la presión, utilizando un analizador de adsorción de gas poroso. La interpretación de estos datos se llevó a cabo utilizando la ecuación de BET, que proporciona información sobre la estructura porosa y el área superficial de los materiales estudiados. Este enfoque experimental riguroso y controlado garantizó la obtención de resultados confiables y precisos.

El equipo utilizado para la determinación analizador de área superficial BET, diseñado específicamente para realizar de manera automática las etapas de adsorción y desorción de gas, con sistemas integrados para controlar la temperatura, medir las presiones y calcular el volumen de gas adsorbido/desorbido. Además, se utilizó un sistema de vacío para desgasificar la muestra antes del análisis, y durante la adsorción de nitrógeno se recurrió a un recipiente Dewar con nitrógeno líquido para mantener la temperatura adecuada. Para asegurar la precisión de las mediciones, se emplearon balanzas de precisión que permitieron pesar la muestra antes y después del análisis. Este conjunto de herramientas garantizó la obtención de resultados confiables y precisos en el estudio del área superficial de los materiales porosos, contribuyendo así al avance del conocimiento en este campo de investigación.

2.10.2. Punto de carga cero (PCC).

En el desarrollo de esta investigación, se procedió primero a la preparación de agua destilada a diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 y 10). Posteriormente, se llevó a cabo la inmersión de la muestra, agregando 0.5 g de cada uno de los materiales adsorbentes en 50 mL de cada una de las soluciones con diferentes valores de pH, seguido de una agitación durante 60 minutos, conforme descrito por Antunes, Valdemar, & Régis en 2012. Luego, se procedió a medir el pH final de cada muestra, con el fin de registrar cualquier cambio en el pH para su posterior análisis. Finalmente, la determinación del PCC se realizó mediante la identificación gráfica del cambio en el pH final en comparación con el pH inicial. El punto de

intersección entre las curvas de pH indicó el PCC, proporcionando información crucial para el estudio de la capacidad de intercambio catiónico de los materiales adsorbentes analizados.

2.10.3. Análisis de espectroscopía infrarroja FTIR.

Para este análisis se utilizó el equipo de espectroscopía infrarroja Thermo Scientific modelo Nicolet iS5. Este instrumento permite obtención de espectros infrarrojos de alta resolución, proporcionando datos precisos y confiables para la caracterización de materiales.

Para llevar a cabo el análisis FTIR, se seleccionaron los materiales adsorbentes de interés para el estudio. Previamente, las muestras fueron preparadas para garantizar la uniformidad y representatividad de los resultados obtenidos. Se procedió a triturar y homogeneizar las muestras sólidas, asegurando así una distribución homogénea de los materiales en la muestra analizada.

Posteriormente, se aplicó una pequeña cantidad de la muestra preparada sobre la platina del espectrómetro FTIR. Se aseguró un contacto óptimo entre la muestra y la platina para evitar posibles interferencias en la calidad de los espectros obtenidos. La platina fue cuidadosamente colocada en la posición de medición, y se procedió a realizar las mediciones espectroscópicas.

Durante la adquisición de datos, se configuraron los parámetros experimentales del equipo de acuerdo con las especificaciones recomendadas para el análisis FTIR de muestras sólidas. Se registraron los espectros infrarrojos en el rango de interés, destacando las bandas características correspondientes a los materiales adsorbentes presentes en las muestras.

Una vez completadas las mediciones, el procesamiento de datos se realizó utilizando un software especializado asociado al equipo Thermo Scientific Nicolet iS5. Este software permitió realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los espectros, identificando picos característicos y proporcionando información detallada sobre los grupos funcionales presentes en los adsorbentes.

CAPITULO 3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los adsorbentes

3.1.1. Superficie específica BET

Las Figuras 3 y 4 muestran las curvas de las isothermas de adsorción N_2 del carbón activado Green Harmony y del bagazo de café tratado con ácido cítrico. En las isothermas de adsorción de N_2 se muestran la presión relativa en el eje abscisa y el volumen adsorbido en el eje ordenado, lo que demuestra cómo la presión aumenta con el volumen de gas adsorbido.

Debido a forma de las curvas correspondientes a la adsorción y a la desorción que además se muestran paralelas, se puede decir que la forma isotérmica del carbón activo Green Harmony corresponde al Tipo II de la clasificación de la IUPAC y presenta una histéresis de la clase H_4 . Este tipo de isoterma está relacionado con la adsorción de múltiples capas (Sing y Williams 2004).

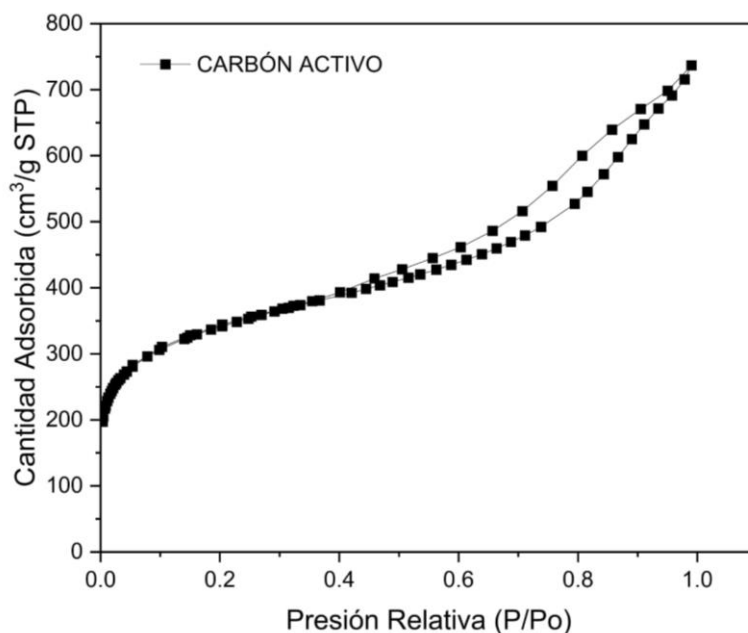


Fig. 3 Isoterma BET Carbón activado Green Harmony

El bagazo de café presenta una forma de isoterma correspondiente al tipo II de la clasificación de la IUPAC, este tipo de curva se refiere a sólidos poco porosos o macroporosos, y a la formación de múltiples capas en el proceso de adsorción. La rama de desorción es del tipo H_3 , que generalmente está asociada con isothermas del tipo II, lo que también demuestra cualidades de los materiales macroporosos (Sing y Williams 2004).

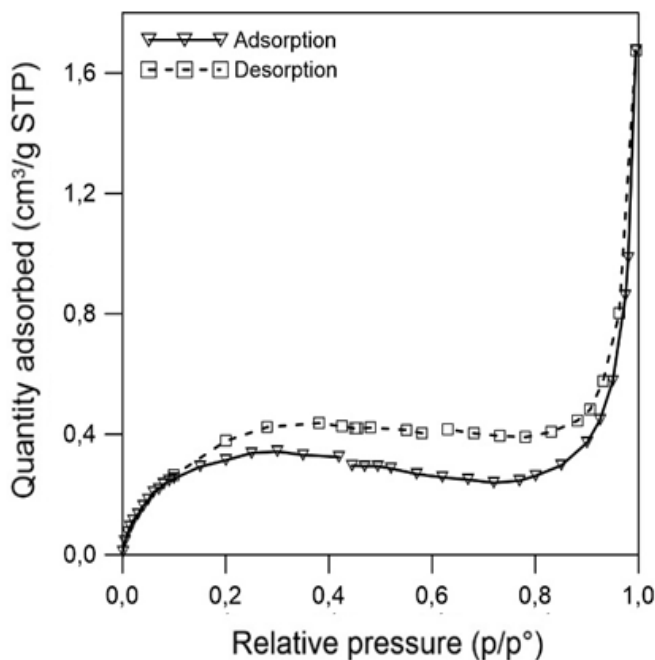


Fig. 4 Isotherma BET Café tratado con ácido cítrico.

Tomado de (Peñafiel et al, 2021).

La tabla 3 muestra el área superficial de todos los materiales adsorbentes utilizados en este trabajo. Como se observa, el carbón Green Harmony presenta la mayor superficie específica. El tratamiento ácido de los residuos agrícolas aumenta el área superficial S_{BET} y el volumen de los poros.

Tabla 3

Comparativa de Propiedades Físicas de Materiales Adsorbentes.

Material Adsorbente	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poros ($cc g^{-1}$)	Radio de poro $Dv(r)$ (nm)
Zeolita	41	0,07	2,5
Bentonita	28	0,07	9,3
Bagazo de caña	2,55	0,0065	10,19
Tuza de Maíz	1,22	0,0025	8,46
Carbón Comercial	643	0,367	2,21
Carbón activado Green Harmony	1133	0,696	1,7
Tuza Maíz Tratado con Ácido Cítrico	2,01	0,01	4,25
Cacao	3,63	0,002	7,56

Café sin tratamiento	1,26	0,001	8,12
Café tratado con ácido cítrico	2,66	0,002	4,02

3.1.2. Punto de carga cero (PCC)

Este parámetro es de suma importancia ya que brinda una profunda comprensión sobre la naturaleza intrínseca de la superficie de los adsorbentes. Además, el PCC también es crucial para dilucidar cómo estos adsorbentes interactúan con diferentes adsorbatos presentes en una solución. En la Tabla 4 se observan los valores de los PCC de los adsorbentes estudiados. Se observa que el carbón Green Harmony tiene el PCC más bajo, seguido de los residuos agrícolas tratados con ácidos. Los residuos agrícolas sin tratamiento tienen un PCC ligeramente ácido, lo que concuerda con los estudios de concuerda con lo expresado por Pathak et al, (2016), Moubarik and Grimi (2015) y (Peñafiel et al., (2021) que reportan PCC ácidos para varios residuos vegetales. Mientras las arcillas presentan PCC más básicos. El bagazo de caña manifestó un comportamiento que se inclina hacia la neutralidad, la mazorca de cacao, por otro lado, mostró una inclinación hacia propiedades más ácidas (Tiernan y otros, 2020). Con respecto al carbón Green Harmony, los resultados revelaron que este se actúa como un tampón ya que mantiene que el pH final de la solución casi constante en valores semejantes a valor de PCC.

Tabla 4

Datos de los adsorbentes y punto de carga cerdo (PCC).

Adsorbentes	PPC
Carbón activo Green Harmony	2,9
Carbón Activo comercial	7,6
Carbón activo de coco	6,3
Bentonita	9,8
Zeolita	7,6
Bagazo de café	5,75
Bagazo de café tratado con ácido cítrico	3,5
Bagazo de café tratado con HCl	3,2
Bagazo de caña	5,9
Mazorca de Cacao	4,5
Tuza de maíz	5,5
Tuza de maíz tratada con HCl	3,8

Estas diferencias, más que simples observaciones, son testimonio de la variabilidad inherente en la composición química y estructural de estos materiales. Es evidente que estas características intrínsecas determinan, en gran medida, sus capacidades y propiedades adsorbentes (Santos y otros, 2020).

3.1.3. Espectroscopía FTIR

Los gráficos de los espectros del FTIR de los materiales usados como adsorbentes se presentan en las Figuras 5 y 7 mientras que en la Tabla 5 se pueden leer los distintos grupos funcionales y las respectivas longitudes de onda de los adsorbentes en estudio.

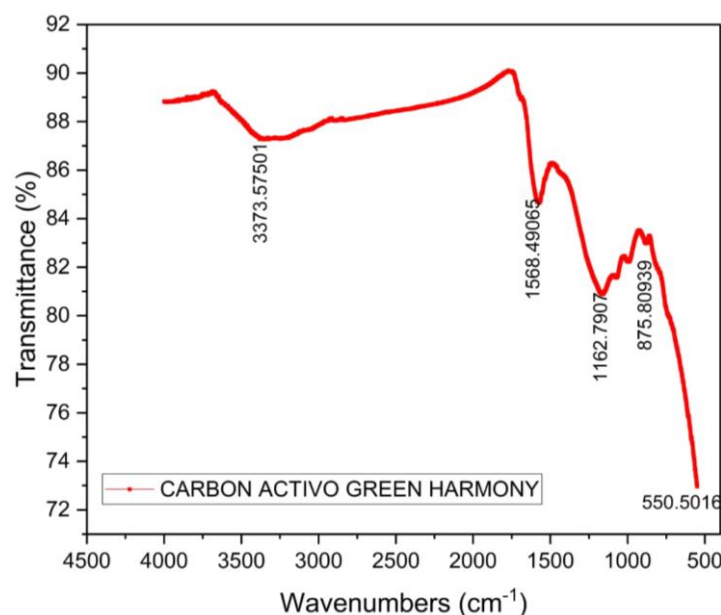


Fig. 5 FTIR Carbón activo Green Harmony.

Al observar el espectro, se identifica una intensa banda alrededor de los 3400 cm⁻¹, que típicamente se asocia con el estiramiento O-H, indicando la presencia de grupos hidroxilo o agua adsorbida en la superficie del carbón activo. Esta banda sugiere que el carbón activo Green Harmony posee ciertas zonas polares que pueden influir en su capacidad de adsorción, especialmente con compuestos polares o iónicos (Contreras & Bejarano, 2022).

Otro pico prominente se observa a los 1568 cm⁻¹, que podría estar relacionado con las vibraciones de estiramiento C=C del grupo carbonilo, común en carbones activados (Peñafiel et al, 2021, IkhtiarBakti y Gareso 2018).

El pico que se encuentra a 1162 cm⁻¹ podría asociarse con las vibraciones de estiramiento C-O, indicando la posible presencia de grupos oxigenados en la superficie.

La presencia de un pico en 875 cm^{-1} muestra la presencia de compuestos aromáticos o de impurezas de Si-O (IkhtiarBakti y Gareso 2018). Las estructuras aromáticas contribuyen a la capacidad adsorbente del carbón, especialmente con compuestos no polares.

Tabla 5

Grupos funcionales encontrados en cada uno de los materiales adsorbentes.

Grupo funcional	Carbón activo Green Harmony	Bagazo de café	Bagazo de café tratado con ácido cítrico	Bagazo de caña	Mazorca de Cacao	Tuza de maíz	Tuza de maíz tratada con ácido
Vibración O-H	3373,57	3309,34	3317,48	3321,2	3271	3317,44	3309,34
C-H		2926,4 2838	2927,67	2930,5	2900	2916,41	2955,85
C=O		1739,44	1734,88	1722,29	1730		1717,78
C=C	1568,49	1599,08		1610,67	1583	1600,41	
C-O ; O-H	1162,79	1171,95	1369,37		1366		
C - O - C				1233,1	1232	1237,61	1260,32
C - OH		1016,87	1019,76	1030,36	1021	1025,1	1031,6
C - H aromático	875,8						
C-C ; C-N	550,5		573,87	569,9			560,28

La Figura 6 muestra el espectro del bagazo de café sin tratamiento.

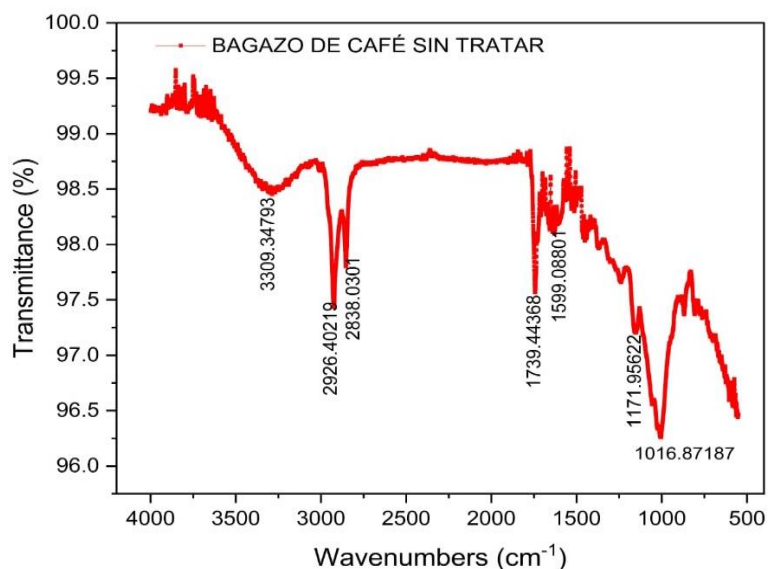


Fig. 6 FTIR Bagazo de café sin tratar.

El espectrograma presentado corresponde a una muestra de bagazo de café sin tratar, analizado mediante la técnica de espectroscopía FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

En el espectrograma, se observan picos pronunciados en varias regiones, indicativos la presencia de distintos grupos funcionales. Por ejemplo, un pico cerca de 3300 cm^{-1} generalmente se asocia con estiramientos O-H. Entre $2860 - 2970\text{ cm}^{-1}$ se presenta la tensión de C-H aromático y alquílico que suele estar relacionada con estiramientos C-H, propios de compuestos alifáticos.

Además, se perciben picos en la región entre 1700 y 1500 cm^{-1} . Estos picos pueden estar asociados con estiramientos C=O, lo que sugiere la presencia de grupos carbonilo. La intensidad y el número de picos en esta región indican que hay una variedad de compuestos con estas características presentes en la muestra. Entre los valores de 1500 y 1700 cm^{-1} , también se presentan los enlaces C=C que corresponden posiblemente a anillo aromáticos (Lin et al. 2016).

Las absorciones en la región entre 1171 y 1061 cm^{-1} son más complejas y pueden corresponder a diferentes tipos de estiramientos y deformaciones, incluyendo estiramientos C-O y deformaciones de anillo, entre otros.

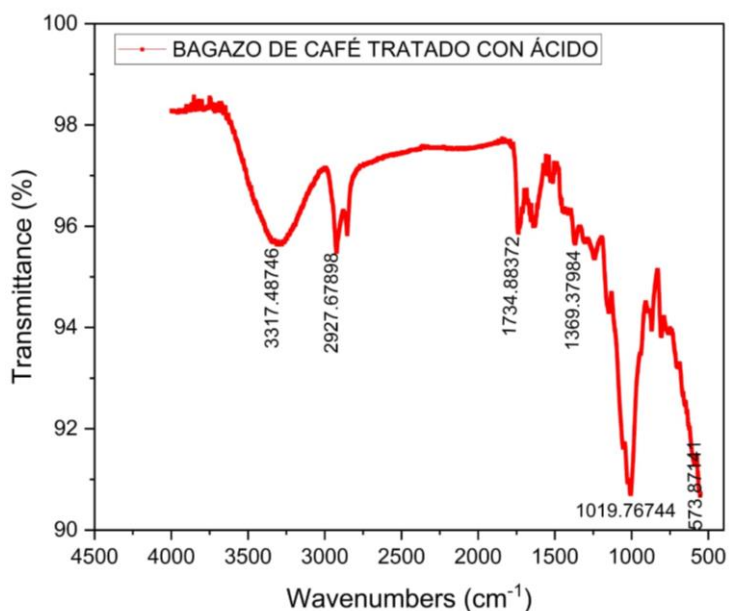


Fig. 7 FTIR Bagazo de café tratado con ácido cítrico.

El espectro del bagazo de café después del tratamiento con ácido cítrico se observa en el Figura 7.

La mayor intensidad relativa de los picos alrededor de 3300 cm⁻¹ en el material tratado con ácido, sugiere una presencia elevada de grupos hidroxilo, lo que posiblemente resulte en un aumento de grupos ácidos. La aparición del pico 1369 cm⁻¹ sugiere el aumento de grupos aromáticos debido al ácido cítrico.

3.2. Resultados del estudio de pH y materiales adsorbentes

Para este estudio se llevó a cabo la evaluación de la influencia que tiene el pH en la adsorción de cromo hexavalente con el uso de doce materiales adsorbentes de tipo comercial, agrícola y arcillas. Los valores de pH se ajustaron a 2, 4, 5, 6, 8 y 10.

Tabla 6

Porcentajes de remoción de cromo hexavalente.

Muestra	pH 2		pH 4		pH 5		pH 6		pH 8		pH 10		
	%	DE	%	DE	%	DE	%	DE	%	DE	%	DE	
Arcillas	Bentonita	35,99	0,05	28,16	0,06	11,04	2,10	0,16	0,01	0,73	0,30	0,05	0,01
	Zeolita	37,00	0,04	4,33	1,20	4,54	0,56	0,11	0,55	2,63	0,25	0,74	0,14
Carbones Activos	Carbón comercial	98,95	0,02	15,41	1,28	1,73	1,63	10,28	1,76	26,16	2,24	18,13	1,96
	Carbón Green Harmony	94,11	5,71	71,32	0,50	77,61	3,61	72,24	2,10	68,98	4,54	62,05	5,35
	Carbón coco	90,83	2,53	62,56	2,48	36,44	3,83	30,00	2,90	29,68	1,59	3,44	1,74
Residuos Agrícolas	Mazorca cacao	98,54	1,04	25,25	6,93	1,40	0,35	1,68	1,15	1,11	0,54	6,57	6,81
	Bagazo de café	99,02	0,26	8,48	0,59	21,12	2,62	8,24	1,13	2,77	1,99	1,74	0,66
	Bagazo de café tratado HCl 0,5 M	98,84	0,37	56,07	2,71	23,47	8,88	27,91	2,50	29,01	1,53	30,12	0,77
	Bagazo de café tratado A. Cítrico 0,5 M	98,56	0,21	54,40	0,84	15,77	13,45	20,02	17,10	30,10	1,40	29,64	1,17
	Bagazo de caña	40,00	0,02	3,43	0,45	4,60	0,02	1,52	0,01	4,55	0,03	4,50	0,10
	Tusa de maíz sin tratar	52,90	0,06	1,00	0,02	5,46	0,10	1,15	0,05	4,61	0,09	7,81	0,05
	Tusa de Maíz Digestión Á. cítrico 0,5 M	47,00	0,52	12,00	0,05	6,00	0,08	2,86	0,07	1,18	0,04	1,33	0,08

Nota. Desarrollado a partir de datos obtenidos en laboratorio

Los porcentajes de adsorción obtenidos a diferentes pH con los distintos adsorbentes, se muestran en la Tabla 6. Los resultados demuestran la alta influencia del pH en la adsorción del metal, obteniendo mejores porcentajes de adsorción a pH bajos (ácidos), especialmente a pH 2, donde los porcentajes de remoción están alrededor del 98 % para todos los

adsorbentes, observándose una disminución considerable de este porcentaje con el aumento del pH. Cuando el pH es bajo,

Esta disminución varía para cada adsorbente. Este mismo comportamiento fue observado por Islam et al, 2019, quien en su revisión mostró una mayor adsorción del cromo hexavalente a valores de pH entre 2 y 4 sobre varios adsorbentes como: carbones activos comerciales, nanotubos de carbón, carbones obtenidos a partir de residuos agrícolas y otros.

Tabla 7

Capacidad de adsorción promedio.

	Capacidad de adsorción promedio (mg g ⁻¹)					
	pH 2	pH 4	pH 5	pH 6	pH 8	pH 10
Bentonita	1,08	0,845	0,331	0,005	0,022	0,001
Zeolita	1,11	0,13	0,136	0,003	0,079	0,022
Carbón comercial	14,842	2,311	3,26	1,542	3,925	2,72
Carbón Green Harmony	14,117	10,697	11,642	10,837	10,347	9,308
Carbón coco	13,625	9,384	5,467	4,5	4,452	0,516
Bagazo de caña	1,2	0,103	0,138	0,045	0,136	0,135
Tusa	1,587	0,03	0,164	0,034	0,138	0,234
Tusa Ácido cítrico	1,41	0,36	0,18	0,086	0,036	0,04
Mazorca Cacao	2,956	0,757	0,048	0,011	0,033	0,197
Bagazo de Café	2,971	0,254	0,634	0,472	0,083	0,029
Café tratado HCl 0,5 M	2,965	1,682	0,704	0,837	0,87	0,904
Café tratado A. Cítrico	2,957	1,632	0,712	0,917	0,903	0,889

La Tabla 7 muestra las capacidades de adsorción de cada uno de los materiales adsorbentes utilizados en el estudio, a diferentes valores de pH. Las mayores capacidades de adsorción se logran con el carbón activo comercial y el carbón activo Green Harmony, que alcanzan los valores de 14,84mg g⁻¹ y 14,11mg g⁻¹, respectivamente. La alta capacidad de adsorción de los dos carbones activos se puede deber a la alta superficie específica que tienen (Valentin-Reyes et al. 2019), tal como se observó en la Tabla 3.

En la Figura 8 se observa la variación en la capacidad de adsorción a diferentes pH para cada material adsorbente.

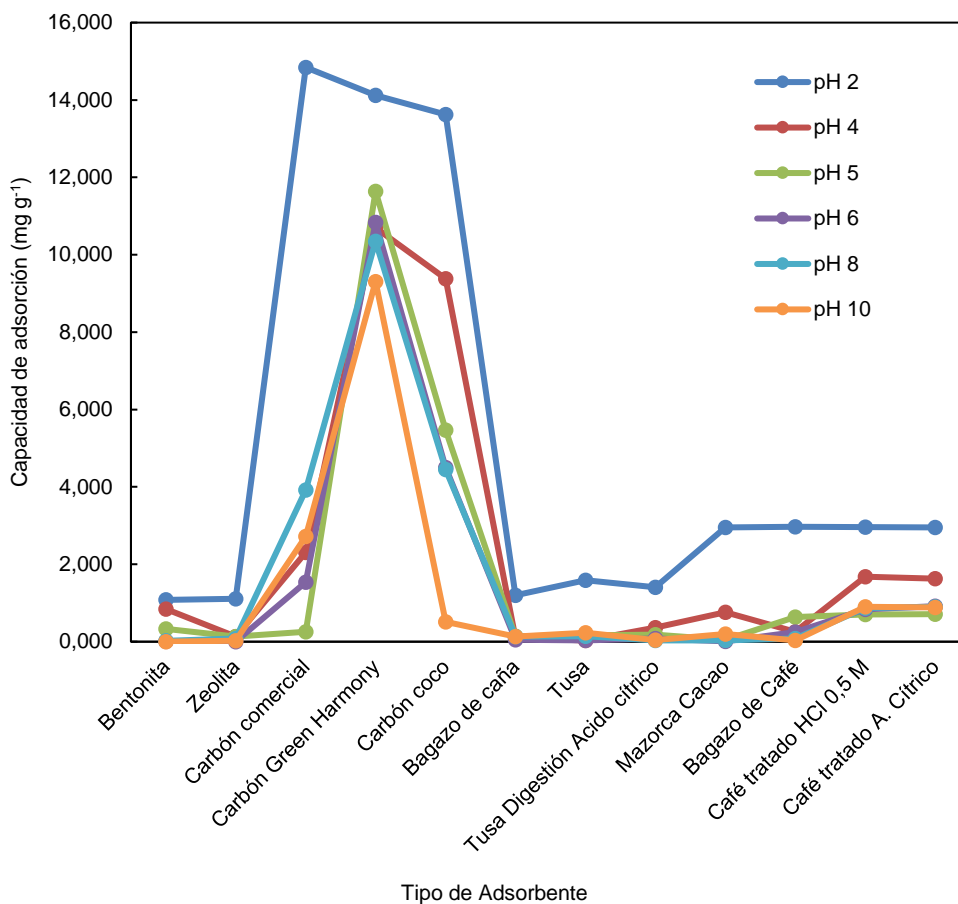


Fig. 8 Tipo de Adsorbente vs Capacidad de Adsorción (Muestra el pH con las mejores condiciones de adsorción)

Nota. Desarrollado a partir de datos obtenidos en laboratorio

El porcentaje de adsorción alcanzado, así como la capacidad de adsorción del carbón activo Green Harmony casi se mantiene constante con la variación de pH en comparación con el carbón activo comercial y los otros adsorbentes, como se aprecia en la Figura 9. Estos resultados pueden deberse al valor PCC del carbón Green Harmony, que es de 2, y que además se comporta como un búfer, manteniendo constante el pH de la solución en valores bajos, lo que como se ha indicado favorece la adsorción.

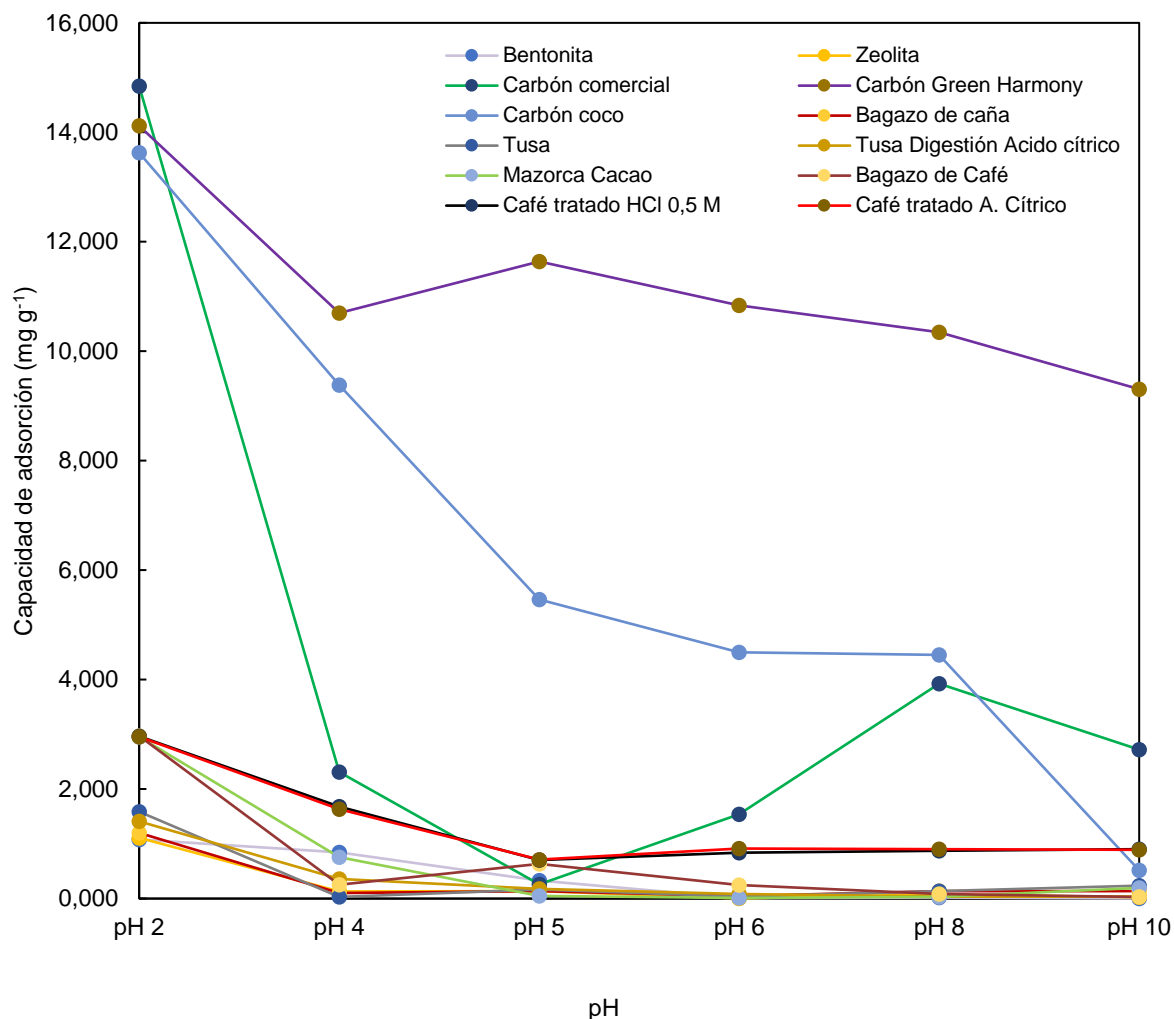


Fig. 9 Capacidad de adsorción y pH (Muestra cuál de los adsorbentes tiene la mejor adsorción a medida que cambia el pH).

Nota. Desarrollado a partir de datos obtenidos en laboratorio

Dentro del grupo de los residuos orgánicos el bagazo de café tratado con ácido cítrico y con ácido clorhídrico dieron las capacidades de adsorción más altas de 2,95 mg g⁻¹ y 2,96 mg g⁻¹ respectivamente. Las bajas capacidades se deben a la baja superficie específica (Antunes et al. 2012; Peñafiel et al. 2023) que tiene los residuos y que mejoró con el tratamiento químico, lo que aumenta su capacidad de adsorción. La mayor capacidad de adsorción de los residuos con tratamiento ácido, en comparación con los no tratados, además del aumento del área superficial, se debe a su bajo valor de PCC.

Las arcillas mostraron capacidades de adsorción bajas a todos los valores de pH estudiados, lo que se asocia a sus valores de PCC altos (básicos).

Un resultado a destacar es el obtenido por el carbón activo comercial, un carbón usado en proceso de tratamiento de agua; este carbón mostró los valores más altos en el porcentaje de eliminación, como en la capacidad de adsorción a pH 2. Sin embargo, esos valores caen drásticamente a pH más altos, lo que debería al valor del PCC del carbón activo comercial, que es mucho más alto que el del carbón Green Harmony (básico).

A pH bajos, se produce la protonación de la mayoría de los adsorbentes, es decir, tiene carga positiva, provocando una atracción de los iones del cromo hexavalente presentes en la solución y que están cargados negativamente (cromato CrO_4^{2-}), (bicromato $Cr_2O_7^{2-}$), tal como se observa en el diagrama de especiación del cromo que se presenta en la Figura 10. Al aumentar el pH, la carga superficie del adsorbente cambia (carga negativa) impidiendo la adsorción de los iones de cromo. El carbón activo Green Harmony y los residuos tratados con ácido tiene el PCC bajo y mantienen la solución a valores de pH bajos siempre (se comportan como buffer) por lo que la superficie del adsorbente siempre estará protonada o neutra (cargas positivas y negativas) lo que favorece la adsorción del metal.

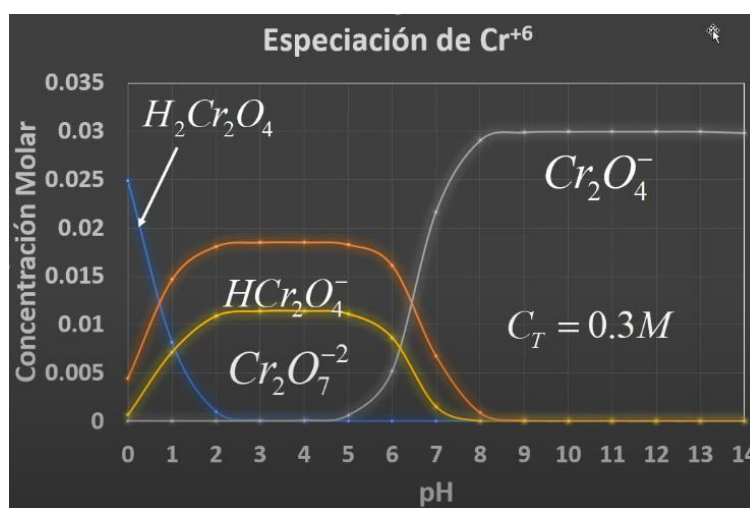


Fig. 10 Diagrama de especiación del cromo.

Valentín – Reyes et al, 2019 estudiaron la adsorción del cromo hexavalente sobre carbones activos y notaron que los grupos activos presentes en la superficie de los carbones tiene un papel importante en la adsorción del mismo, y proponen 4 posibles mecanismos de adsorción que dependen de las características de la superficie el carbón.

Mecanismo 1: La adsorción de los aniones en los sitios básicos.

Mecanismo 2: La reducción del cromo hexavalente a cromo trivalente por contacto con algunos grupos funcionales que actúan como donadores de electrones, es decir, a los

adsorbentes que tiene grupos funcionales ácido, en este caso en particular, a los que tiene tratamiento ácido.

Mecanismo 3: Es una suma de los dos primeros que puede conducir a una liberación del cromo trivalente por repulsión electrostática.

Mecanismo 4. Adsorción del cromo trivalente en sitios ácidos, este es un mecanismo de adsorción de reducción adsorción, que se da principalmente en adsorbentes que contienen gran cantidad de sitios ácidos como en nuestro caso, los residuos tratados con ácido y el carbón Green Harmony, que por su bajo PCC al parecer tendría un tratamiento parecido.

Esta interacción entre el pH y la adsorción es fundamental para entender cómo se comporta este contaminante en diferentes condiciones ambientales y para optimizar los procesos de remoción de cromo hexavalente mediante adsorción. La adecuada comprensión de estos mecanismos es esencial para el diseño eficiente de sistemas de tratamiento de aguas contaminadas con cromo hexavalente.

En la adsorción del cromo hexavalente sobre residuos agrícolas, varios autores reportan bajas capacidades de adsorción en residuos. Goa et al, 2008, usaron paja de arroz como adsorbente, obteniendo una capacidad de adsorción de $3,2 \text{ mg g}^{-1}$ a pH entre 2 y 3, mientras que Sharma et al. 2016, logro una capacidad de $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ usando cascaras de guisantes. Los resultados de estas investigaciones sugieren también, que la adsorción del cromo dependía en gran parte del pH de la solución, proponiendo que, en este caso, que la adsorción del cromo implicaba tres pasos: 1. La adsorción del cromo en el adsorbente debido a la atracción electrostáticas; 2. Parte del cromo hexavalente se convierte en cromo trivalente y 3. Finalmente el cromo trivalente se adsorbe. Mecanismos de adsorción son parecidos a los observados en los carbones activos.

Adam et al. 2018 y Nadeem 2014 mostraron la dependencia del pH en los procesos de adsorción del cromo hexavalente sobre materiales arcillosos, especialmente zeolitas, con una adsorción máxima a pH 2 y una máxima capacidad de adsorción de 7 mg g^{-1} ; siendo a la atracción electrostática y la protonación los mecanismos principales de la adsorción sobre arcillas.

Según los resultados obtenidos, se ha escogido al carbón Green Harmony y el bagazo de café tratado con ácido cítrico, para continuar con el estudio del proceso de adsorción del cromo hexavalente. El estudio de la cinética y el equilibrio del proceso sobre estos dos materiales se realizó a pH 2 debido a que es el pH al cual se obtiene una mayor capacidad

de adsorción y a pH 6 ya que según Agudelo et al. (2021), el valor del pH de las aguas residuales en la industria de la curtiembre y otras está alrededor de ese valor.

3.3. Estudio de adsorción sobre los adsorbentes seleccionados

3.3.1. Determinación de la cantidad óptima de adsorbente

En este apartado se llevó a cabo la determinación de la cantidad óptima de cada adsorbente para lograr el máximo porcentaje de cromo hexavalente adsorbido tanto a pH 2 como a pH 6.

La Tabla 8 muestra la variación de las cantidades utilizadas en una solución acuosa de cromo hexavalente a 30 ppm, pH 2, durante 60 minutos de tiempo de contacto. En la tabla 9 se muestra los resultados correspondientes a la evaluación para conocer la cantidad óptima del bagazo de café tratado con ácido cítrico y carbón Green Harmony para la adsorción de cromo hexavalente a pH 6, bajo las mismas condiciones.

Tabla 8

Capacidad y porcentaje de adsorción de cromo hexavalente obtenido a pH 2, variando la masa de adsorbente

Muestra	M (g)	V (L)	q (mg g ⁻¹)	%
Carbón Green Harmony	0,08	0,05	16,88	85,05
	0,1	0,05	13,61	90,77
	0,12	0,05	11,57	91,63
Café tratado A. Cítrico	0,1	0,05	8,81	58,73
	0,2	0,05	6,12	81,60
	0,3	0,05	4,73	94,67
	0,4	0,05	3,62	96,78
	0,5	0,05	2,95	98,56
	0,6	0,05	2,47	98,96

En la Figura 11a se muestra el aumento del porcentaje de cromo eliminado con el aumento de la dosis de bagazo de café tratado con ácido cítrico. El máximo porcentaje de cromo hexavalente eliminado alcanza un 98,5 % con 0,5 g, que corresponde a una dosis de 10 g L⁻¹. Un aumento de la cantidad de adsorbente sobre 0,5 g, no aumento significativamente el porcentaje de adsorción. En el caso del carbón Green Harmony, el aumento del porcentaje de adsorción con el aumento de la cantidad de adsorbente se muestra en la Figura 12a, alcanzando un máximo de eliminación de cromo de 90,7 % con 0,1 g de carbón, que corresponde a una dosis de 2 g L⁻¹. Dado que el aumento de las dosis para ambos

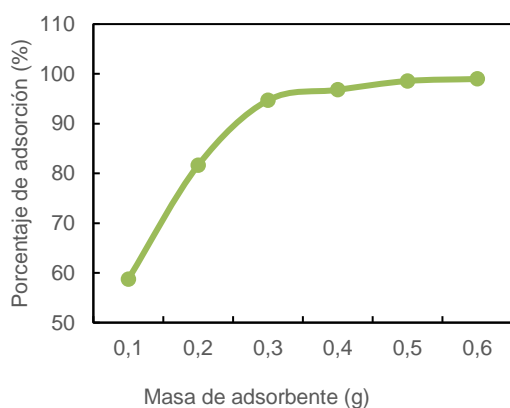
adsorbentes no mostró mejora significativa en la adsorción del cromo hexavalente, se tomaron estas dosis óptimas para los estudios siguientes.

Aunque el porcentaje de adsorción aumenta al incrementar la dosis de adsorbente, el valor de la capacidad de adsorción disminuye, tal como se observa en las Figuras 11b y 12b para el bagazo de café tratado con ácido cítrico y carbón Green Harmony respectivamente. Esta disminución se debe a la mayor relación adsorbato/adsorbente como lo indica Mondal et al. 2016.

La eliminación de cromo hexavalente en porcentaje alcanzados por el carbón activo Green Harmony y el bagazo de café tratado con ácido cítrico a pH 2 son bastante parecidos, aunque las dosis de adsorbente en cada caso sean diferentes. El carbón con un área superficial de $1133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, alcanza un porcentaje de eliminación de 90 % una dosis de 0,1 g de carbón, mientras el bagazo de café tratado, con un área superficial de $2,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, alcanza casi un mismo valor del porcentaje de remoción o eliminación con una dosis 5 veces mayor. Si hacemos una relación entre el área y la masa de cromo hexavalente adsorbida, tenemos que el carbón Green Harmony $0,012 \text{ mg m}^{-2}$ y para el bagazo de café tratado con ácido cítrico $1,1 \text{ mg m}^{-2}$

Según esta relación, el residuo es más eficiente por unidad de área que el carbón. Lo que puede indicar la factibilidad de uso del residuo.

a)



b)

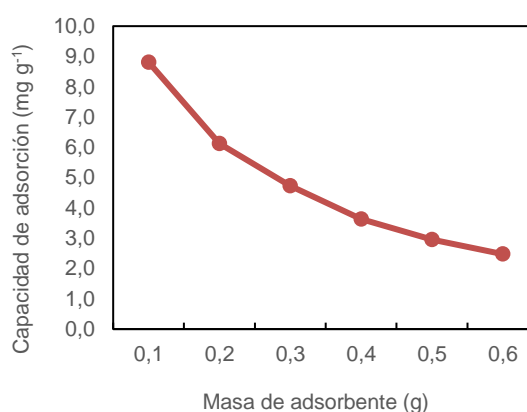


Fig. 11 Masa de adsorbente bagazo café tratado con ácido cítrico vs a) porcentaje de adsorción y b) Capacidad de remoción a pH 2.

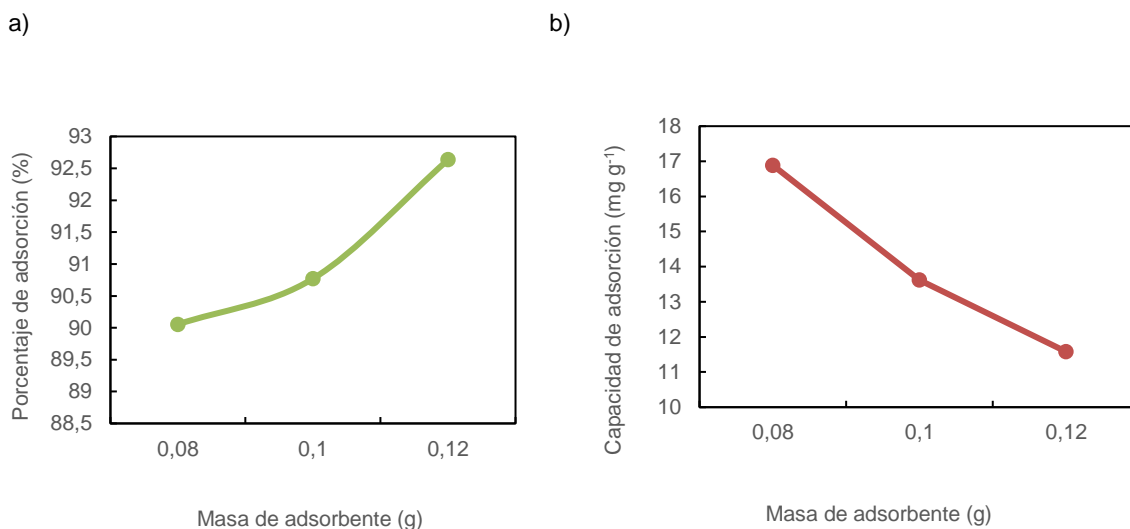


Fig. 12 Masa de adsorbente (Carbón activo Green Harmony) vs a) porcentaje de adsorción y b) capacidad de remoción a pH 2.

Tabla 9

Capacidad y porcentaje de adsorción de cromo hexavalente obtenido a diferente pH 6

Muestra	M (g)	V (L)	q (mg g ⁻¹)	%
Carbón Green Harmony	0,08	0,05	10,939	58,343
	0,1	0,05	9,797	65,313
	0,12	0,05	9,260	74,080
	0,14	0,05	8,845	82,550
Café tratado A. Cítrico	0,4	0,05	1,157	30,847
	0,5	0,05	1,036	34,527
	0,6	0,05	0,899	35,960

En la Figura 13 y 14 muestra el mismo comportamiento con respecto a la capacidad de adsorción que disminuye con el incremento de la dosis de adsorbente, mientras el porcentaje de eliminación aumenta de los dos adsorbentes, esta vez a pH 6. Para el carbón activo Green Harmony con la cantidad óptima 0,1 g el porcentaje de adsorción es de 65,31 % y la una capacidad de adsorción calculada de 9,797 mg g⁻¹. La dosis usada del bagazo de café tratado fue de 0,5 g.

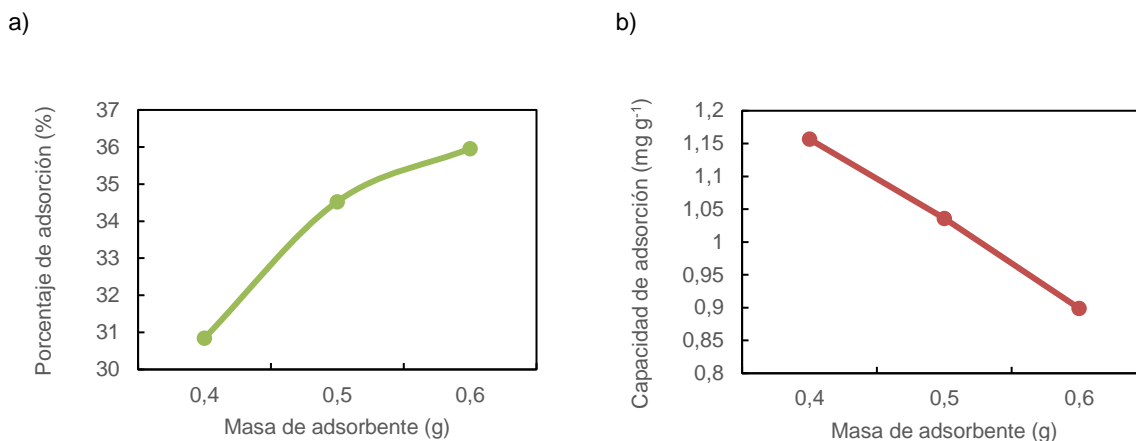


Fig. 13 Masa de adsorbente (bagazo café tratado con ácido cítrico) vs a) porcentaje de adsorción y b) capacidad de remoción a pH 6.

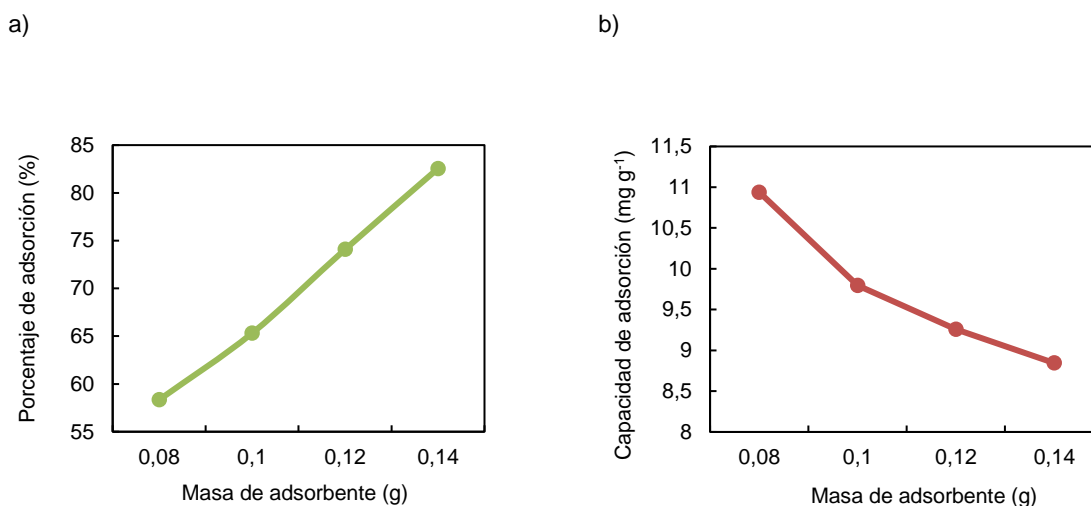


Fig. 14 Masa de adsorbente (Carbón activo Green Harmony) vs a) porcentaje de adsorción y b) capacidad de remoción a pH 6.

3.3.2. Determinación del tiempo óptimo de adsorción con el material adsorbente y pH seleccionado.

En este apartado se determina el tiempo necesario para lograr el equilibrio en la adsorción tanto del carbón activo Green Harmony como bagazo de café tratado con ácido cítrico a pH 2 y pH 6. Se usaron las dosis determinadas como óptimas par cada material con una solución de cromo hexavalente de 30 mg L⁻¹. Como se indicó en el apartado 2.7 los tiempos se variaron entre 5 y 120 min.

La Figura 15 revela que el adsorbente carbón activo Green Harmony alcanza el equilibrio en la adsorción a los 60 minutos, manteniendo esta constante tanto en un entorno ácido de pH 2 como en condiciones neutras de pH 6. De manera similar, la Figura 16 muestra que el

adsorbente café tratado con ácido cítrico logra una estabilización en su capacidad de adsorción en el mismo lapso de tiempo, 60 minutos, independientemente de si el proceso se lleva a cabo a pH 2 o pH 6. Estos hallazgos sugieren que ambos adsorbentes, carbón activo Green Harmony y bagazo de café tratado con ácido cítrico, presentan un comportamiento cinético similar en términos del tiempo que se necesita para alcanzar al equilibrio de adsorción en los pH estudiados. En ambos adsorbentes se observa una adsorción bastante rápida de los 5 primeros minutos, dentro de los cuales, por ejemplo, para el carbón Green Harmony se llega a una capacidad de adsorción de 11,5 mg por cada gramo de adsorbente, de los 13,6 mg g⁻¹ adsorbidos al alcanzar el equilibrio a pH 2. Este resultado concuerda con lo reportados por Fang et al, 2021 quien mostró que la adsorción de cromo hexavalente llegó al equilibrio a los 8 min sobre un polímero.

Después de los 5 min, ambos adsorbentes presentan un largo tiempo de adsorción mucho más lenta hasta finalmente alcanzar el equilibrio, es decir, cuando ya no hay un aumento significativo de la adsorción con el tiempo, a los 60 min.

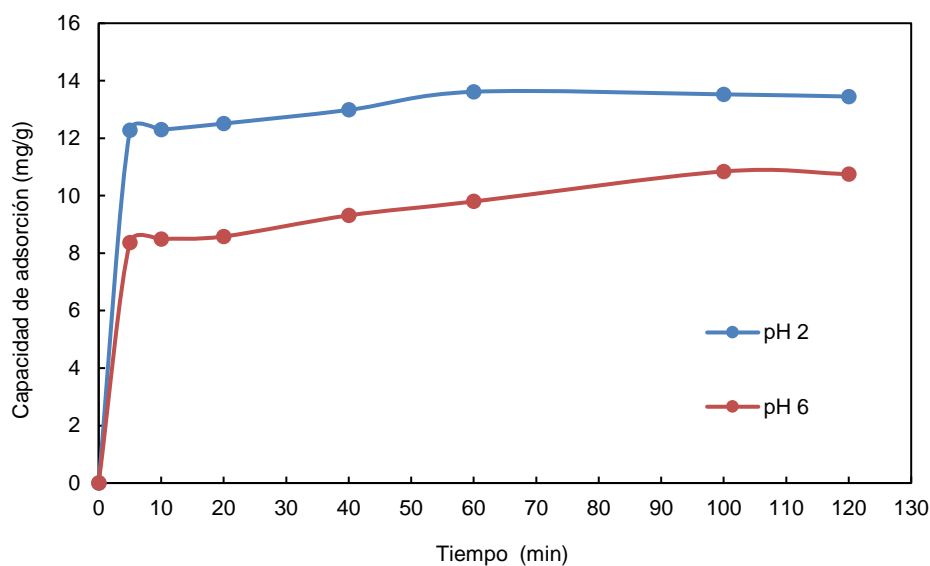


Fig.15 Estudio de tiempos de adsorción Carbón Activo Green Harmony a pH 2 y 6.

Por otra parte, con los resultados obtenidos, se puede argumentar que la cinética de adsorción es independiente del pH, es decir, que no hay cambios significativos en la velocidad de adsorción, debido a que el pH no causa un efecto significativo, pues el tiempo de saturación en ambos valores de pH, y además de que se trata de una adsorción rápida.

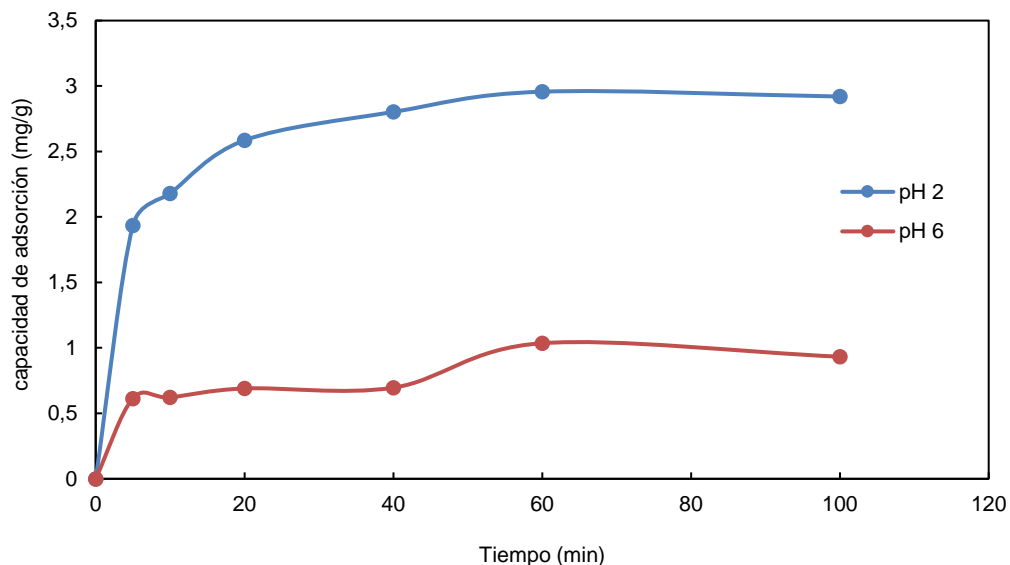


Fig. 16 Estudio de tiempos de adsorción bagazo de café tratado con ácido cítrico a pH 2 y 6.

3.3.3. Modelado cinético de la adsorción

El estudio cinético permite conocer la velocidad de adsorción y los mecanismos que controlan el proceso. Los datos experimentales de ambos adsorbentes se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, tanto a pH 2 como a pH 6.

3.3.3.1.1. Cinética de pseudo primer y segundo orden Carbón activado Green Harmony pH 2 y pH 6

Los valores de los parámetros del ajuste al modelo de pseudo primer orden para el carbón Green Harmony se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

Parámetros del modelo de pseudo primer orden del carbón activo Green Harmony.

Parámetro	pH 2	pH 6
K_1 (min ⁻¹)	0,052	0,041
q_e (mg g ⁻¹)	13,85	10,56
R^2	0,92	0,95

El ajuste de los datos experimentales se observa en la Figura 17.

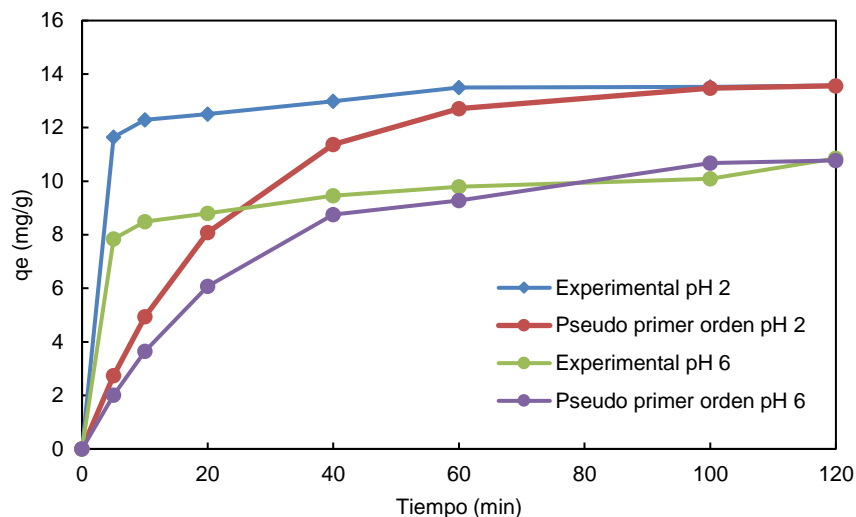


Fig. 17 Cinética de primer orden de la adsorción carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6)

Los resultados muestran que ambos adsorbentes no se ajustan adecuadamente al modelo y los coeficientes de correlación son bajos.

La Tabla 11 muestra los parámetros del ajuste del carbón activo Green Harmony al modelo de pseudo segundo orden, mientras que en la Figura 18 se observan las curvas correspondientes al ajuste.

Tabla 11

Parámetros del modelo de pseudo segundo orden del carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6).

Parámetro	pH 2	pH 6
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,091	0,062
1)		
q_e (mg g ⁻¹)	13,80	10,86
R^2	0,99	0,99

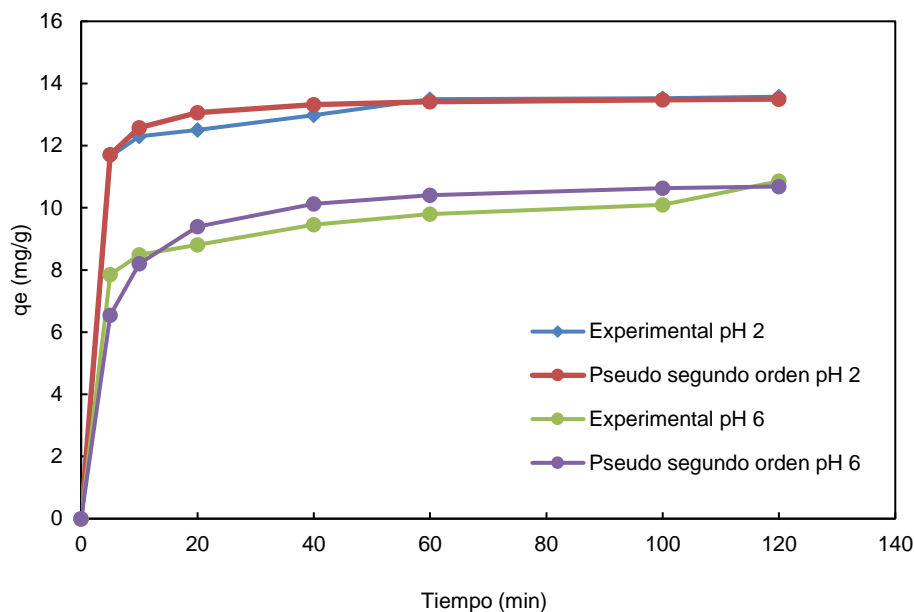


Fig. 18 Cinética de segundo orden de la adsorción carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6).

Los resultados muestran que los datos experimentales de la cinética del carbón, a los dos valores de pH, se ajustan bien al modelo de pseudo segundo orden, lo que se corrobora con los valores de R^2 , que son de 0,99. La adsorción de cromo hexavalente realizada por Guo et al, 2020, también se ajustó bien al modelo de segundo orden. El ajuste a este modelo sugiere como lo expresan Chen et al 2015, y Antunes et al, 2012 que la adsorción está controlada por procesos físicos y químicos

El gráfico de la ecuación linealizada de pseudo segundo orden que se muestra en la Figura 19, se aprecia que el carbón activo Green Harmony adsorbe mejor el cromo hexavalente a pH 2 que a pH 6.

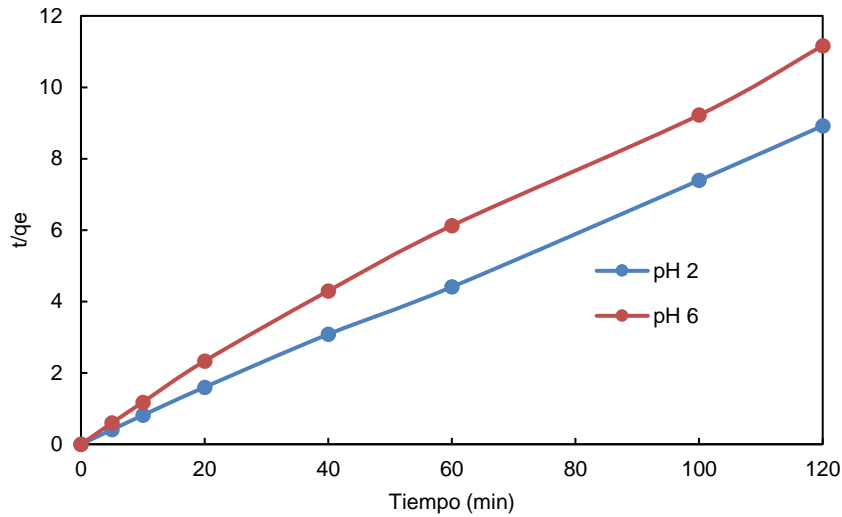


Fig. 19 Grafico de la ecuación linealizada de pseudo segundo orden adsorción de cromo hexavalente con carbón activo Green Harmony a pH 2 y 6.

3.3.3.1.2. Cinética de pseudo primer y segundo orden Bagazo de café tratado con ácido cítrico a pH 2 y pH 6

Los ajustes a los modelos de pseudo primer orden para el bagazo de café tratado a pH 2 y pH 6, se muestran en la Figura 20. Los valores de los parámetros se presentan en la Tabla 12. Al igual que para el carbón, la adsorción sobre el residuo tratado no se ajusta bien al modelo de pseudo primer orden, con valores de R^2 bajos. Sugiere que hubo ciertas discrepancias entre los datos experimentales y la línea de tendencia proporcionada por el modelo.

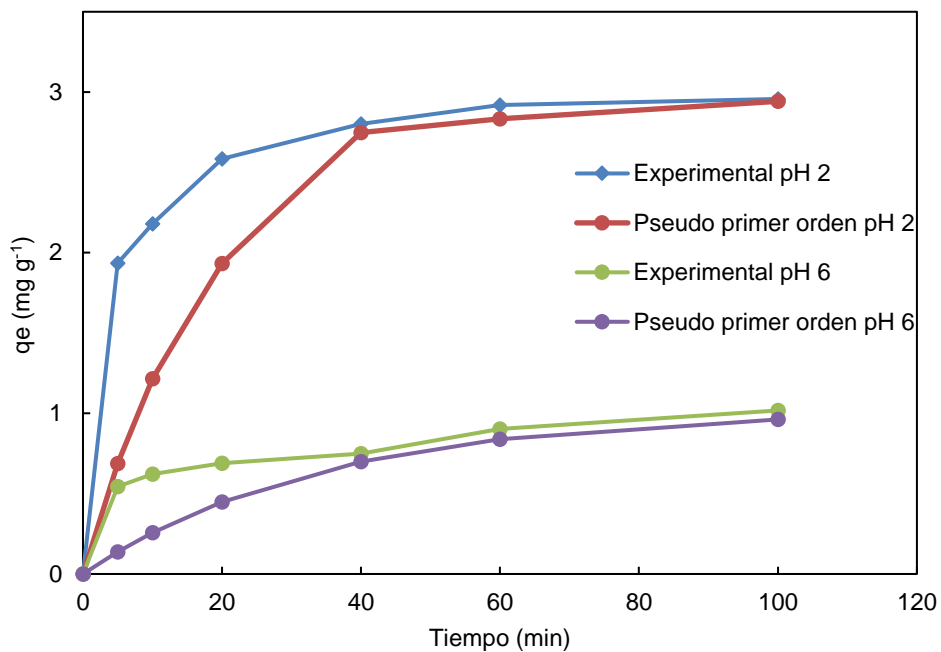


Fig. 20 Cinética de adsorción del Bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6)

Tabla 12

Parámetros del modelo de pseudo primer orden del Bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).

Parámetro	pH 2	pH 6
K_1 (min ⁻¹)	0,053	0,029
q_e (mg g ⁻¹)	2,95	10,1
R^2	0,93	0,93

En la Figura 21 se observa el ajuste al modelo de pseudo segundo orden para el bagazo de café (residuo agrícola) tratado con ácido cítrico a los dos valores de pH 2 y 6, y la Tabla 13 presenta los valores de los parámetros calculados para el ajuste.

Los altos valores de R^2 , demuestran un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden que al modelo de primer orden. Al igual que lo expuesto para el carbón Green Harmony, la adsorción sobre el bagazo de café tratado presenta procesos físicos y químicos.

El ajuste al modelo de segundo orden se ha observado en la adsorción sobre residuos agrícolas de varios contaminantes Khokha et al. 2018; Witek-Krowiak et al, 2011; Penafiel et al, 2023).

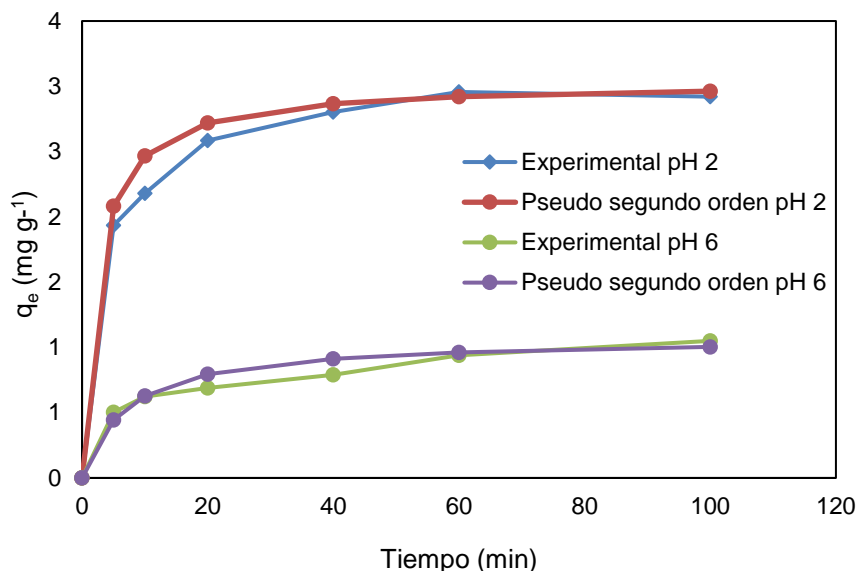


Fig. 21 Cinética de adsorción del Bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6)

Tabla 13

Parámetros del modelo de pseudo segundo orden del bagazo de café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).

Parámetro	pH 2	pH 6
K_2 (min ⁻¹)	0,144	0,133
q_e (mg g ⁻¹)	3,03	1,07
R^2	0,99	0,98

Los valores del constante K_2 son mayores en la adsorción sobre el bagazo de café tratado que los valores obtenidos en la adsorción sobre el carbón Green Harmony, lo que sugiere que la velocidad de adsorción sobre el residuo es mayor que en el carbón (Peñafiel et al 2021).

3.3.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas son valiosas para estudiar la capacidad de adsorción de un material, revelando información detallada sobre la afinidad entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. El conjunto de isotermas de adsorción obtenidas para la adsorción del cromo hexavalente sobre los dos adsorbentes analizados, presentadas en la Figura 22.

a)

b)

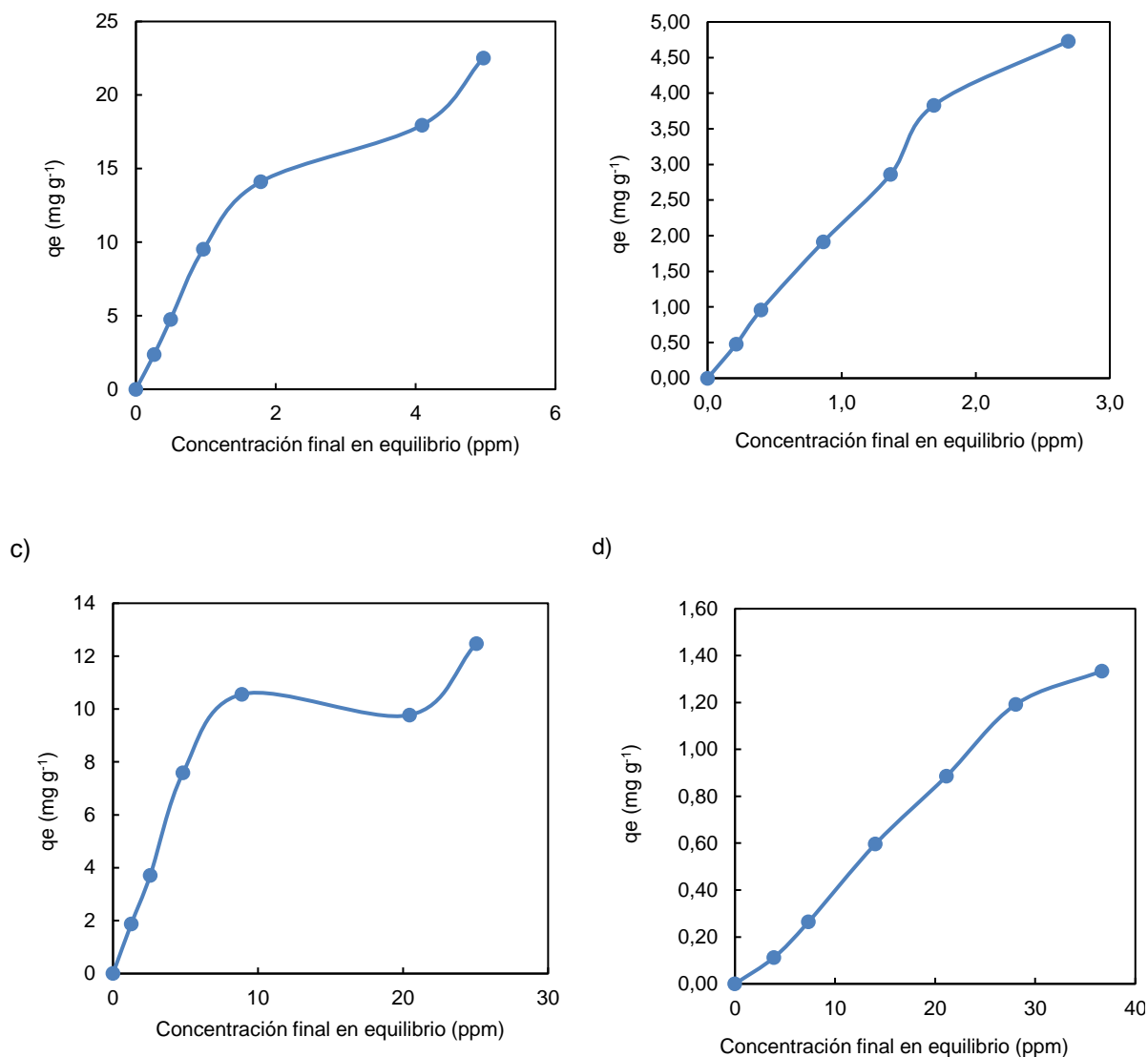


Fig. 22 Isotermas de adsorción del carbón activo Green Harmony a) pH 2, c) pH 6 y del bagazo de café tratado con ácido cítrico b) pH 2, d) pH 6

Las isotermas obtenidas para ambos adsorbentes a los dos valores de pH de estudio (2 y 6) son del tipo II según la clasificación de la IUPAC, lo que sugiere una adsorción con formación de multicapa. La afinidad entre el material adsorbente y los adsorbatos se evidencia, sobre todo para el carbón activado Green Harmony, en la pendiente elevada que presentan en la primera parte de la isoterma. La primera parte de las isotermas del carbón activo Green Harmony indican una gran afinidad con el cromo hexavalente. Luego, se observa una disminución considerable de la pendiente de la isoterma, que se debería a la dificultad que tendría el cromo hexavalente para encontrar en la superficie de los adsorbentes sitios activos vacíos, sobre todo, cuando aumenta la concentración de la solución; el incremento posterior que se observa en la pendiente indicaría que se forma una multicapa, que se da a mayores concentraciones.

3.3.4.1. Modelado de equilibrio

El equilibrio es la base para evaluar la afinidad del cromo este cado con el carbón Green Harmony y con el bagazo de café tratado, y nos permite elegir mejor el adsorbente.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de equilibrio descritos (Langmuir, Freundlich y BET). Los ajustes y los parámetros de cada modelo se muestran a continuación.

3.3.4.1.1. Ajuste a Langmuir

Las isothermas ajustadas a Langmuir para el carbón activo Green Harmony y el bagazo de café tratado con ácido cítrico se muestran en las Figuras 23 (a y b) y 24 (a y b), respectivamente.

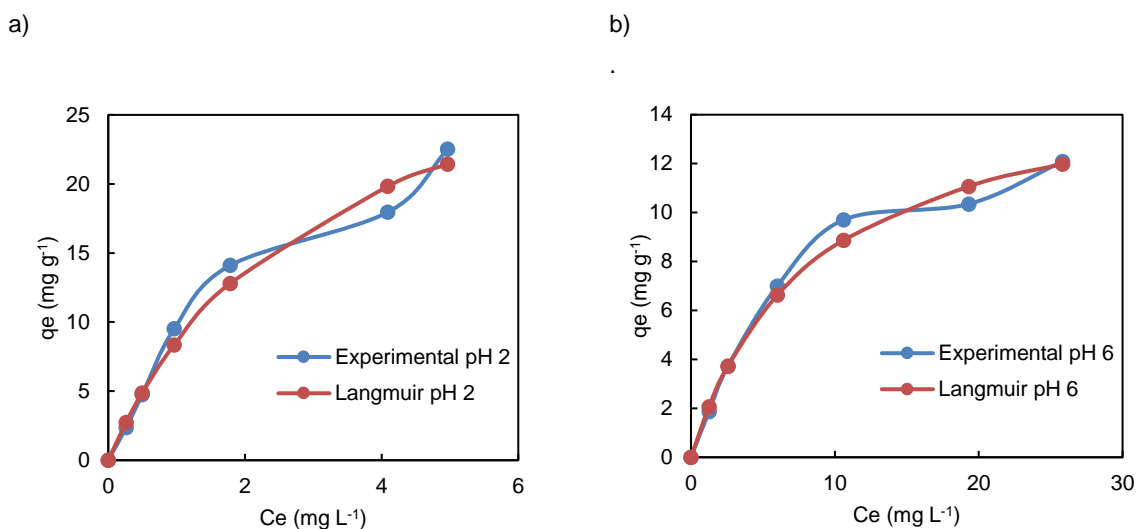


Fig. 23 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Langmuir carbón activo Green Harmony a) pH 2 y b) pH 6

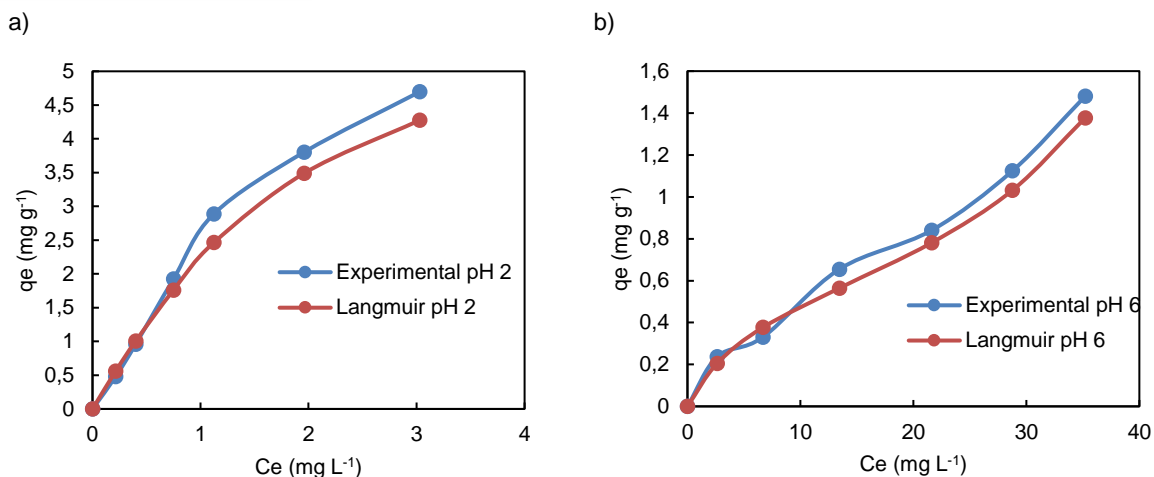


Fig. 24 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Langmuir bagazo de café tratado con ácido cítrico a) pH 2 y b) pH 6

Tabla 14

Parámetros del modelo de Langmuir correspondientes al carbón activo Green Harmony y al Bagazo de Café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).

	Parámetro	pH 2	pH 6
Carbón Green Harmony	K_L	0,33	0,13
	Q_{max}	34,25	16,32
	R^2	0,93	0,95
Bagazo de Café tratado con ácido cítrico	K_L	0,21	0,022
	Q_{max}	12,51	2,85
	R^2	0,86	0,91

Los valores bajos de R^2 , demuestran que los datos obtenidos de los experimentos no tienen un buen ajuste al modelo de equilibrio de Langmuir para ambos adsorbentes a los dos valores de pH. Según este modelo, la máxima capacidad de adsorción la tiene el carbón a pH 2 que alcanza un valor de $34,25 \text{ mg g}^{-1}$, siendo mayor al valor de $16,6 \text{ mg g}^{-1}$ obtenido por Quiñones et al. 2015, usando cascaras de najara para adsorber cromo hexavalente a pH 3. A pH 6, la máxima capacidad de adsorción del cromo hexavalente sobre una fibra de carbón activado fue $14,4 \text{ mg g}^{-1}$ (Leiva et al, 2008), mientras el carbón activado de este estudio obtuvo una capacidad máxima de 16.32 mg g^{-1} . La constante K_L es mayor para el carbón activo Green Harmony a pH 2, demostrando la mayor afinidad del cromo hexavalente con ese adsorbente y a ese valor de pH.

3.3.4.1.2. Ajuste al modelo de Freundlich

Las isotermas del carbón Green Harmony a los dos valores de pH ajustadas al modelo de Freundlich se muestran en la Figura 25 y la Tabla 15 presenta los valores de todos los parámetros calculados para este modelo.

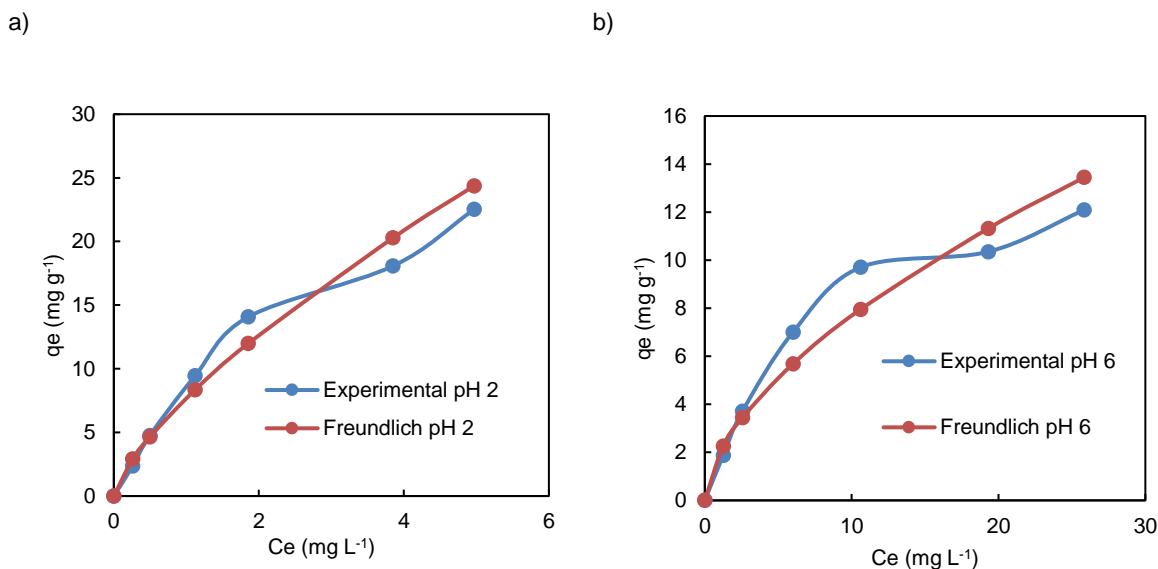


Fig. 25 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Freundlich carbón activo Green Harmony a) pH 2 y b) pH 6.

Tabla 15

Parámetros del modelo de Freundlich correspondientes al carbón activo Green Harmony (pH 2 y 6).

Parámetro	pH 2	pH 6
K_f	7,6	2,01
n	1,5	1,6
R^2	0,98	0,97

En la Figura 26 se presenta las curvas del ajuste al modelo de equilibrio de Freundlich para el bagazo de café tratado con ácido cítrico y la Tabla 16 los parámetros del mismo.

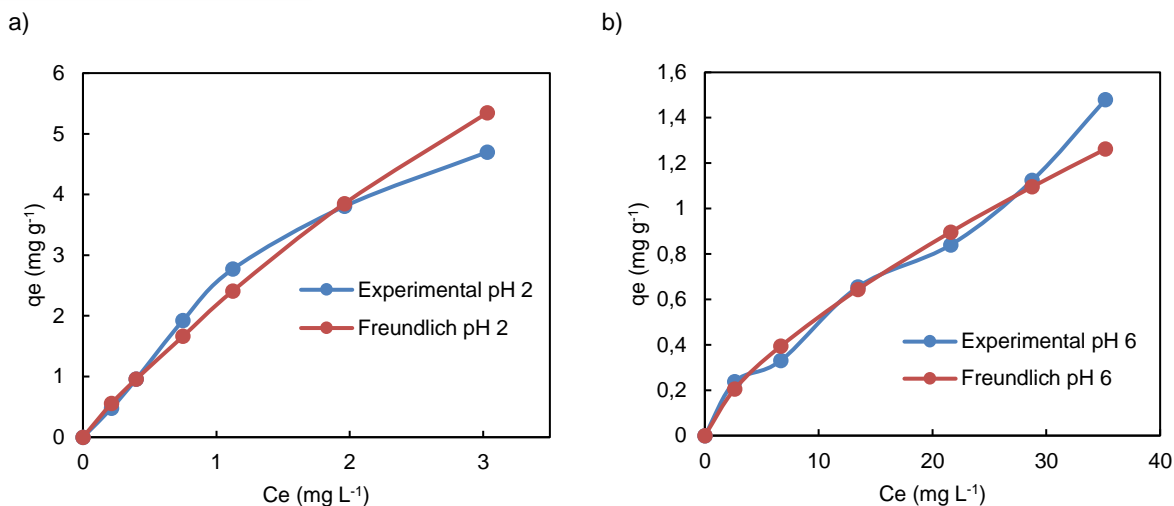


Fig. 26 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de Freundlich bagazo de café tratado con ácido cítrico a) pH 2 y b) pH 6.

Tabla 16

Parámetros del modelo de Freundlich correspondientes al Bagazo de Café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).

Parámetro	pH 2	pH 6
K_f	2,13	0,45
n	1,14	1,41
R^2	0,96	0,96

El valor de R^2 alto indica un buen ajuste de los datos experimentales a este modelo. Un ajuste al modelo de Freundlich significa que la superficie del adsorbente es heterogénea y tiene sitios activos con distintas afinidades.

En este modelo el valor de K_f significa una mayor o menor fuerza en la adsorción, según cuanto mayor sea su valor, más fuerza de adsorción experimenta el soluto (Anthony, 1985). El valor de K_f para el carbón a pH 2 es alto en comparación de los demás, lo que muestra mayor afinidad y mayor fuerza o capacidad de adsorción que a pH 6, que la que presenta el bagazo de café a pH 2. El valor bajo de K_f del bagazo de café tratado con ácido cítrico a pH 6, indica la poca fuerza de atracción del cromo hexavalente con el residuo a este pH. Este resultado es concordante con la mayor adsorción del cromo hexavalente con el carbón activo Green Harmony a pH 2. Los valores de la constante n , son mayores a 1 lo que indica un proceso de adsorción favorable.

3.3.4.1.3. Ajuste al modelo BET

El modelo de equilibrio de BET describe bien una adsorción en multicapa que presentan las isothermas Tipo II. Mediante la ecuación (d) del apartado 1.6.3. se han calculado los parámetros del modelo para los adsorbentes estudiados a pH 2 y pH 6 que se pueden leer en las Tabla 17.

Tabla 17

Parámetros del modelo BET correspondientes al carbón activo Green Harmony y al Bagazo de Café tratado con ácido cítrico (pH 2 y 6).

	Parámetro	pH 2	pH 6
Carbón Green Harmony	C_s (mg L ⁻¹)	14,10	91,23
	C_{BET} (L mg ⁻¹)	10,45	22,08
	q_s (mg g ⁻¹)	17,34	9,84
	R^2	0,98	0,98
Bagazo de Café tratado con ácido cítrico	C_s (mg L ⁻¹)	12	57
	C_{BET} (L mg ⁻¹)	6,38	8,98
	q_s (mg g ⁻¹)	5,11	0,65
	R^2	0,98	0,99

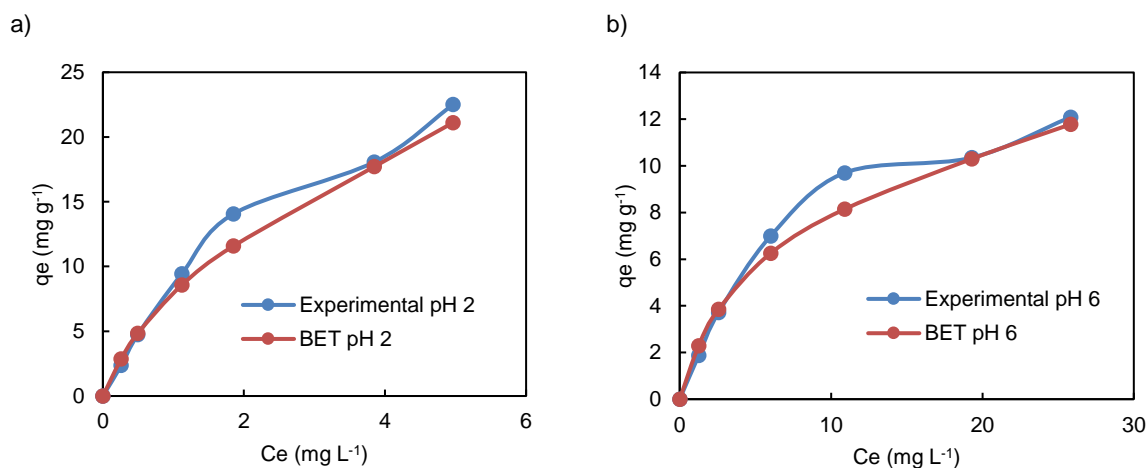
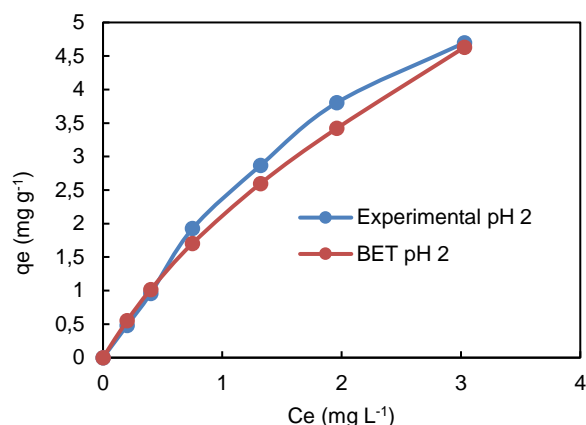


Fig. 27 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de BET carbón activo Green Harmony a) pH 2 y b) pH 6.

a)



b)

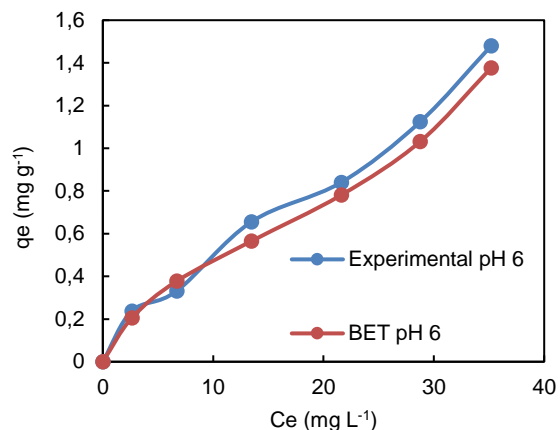


Fig. 28 Ajuste de la isoterma experimental a la isoterma matemática de BET bagazo de café tratado con ácido cítrico a) pH 2 y b) pH 6

Las Figuras 27 y 28 muestran las isotermas ajustadas al modelo BET. Los valores de R^2 son más altos que para los otros modelos, indicando que en todos los casos los datos experimentales se describen mejor por este modelo, lo que confirma una adsorción en multicapas.

Los tres modelos de equilibrio aplicados a los datos experimentales de los dos adsorbentes a los dos valores de pH seleccionados, muestran diferencias pronunciadas entre la adsorción a pH 2 y pH 6. Los valores de las constantes obtenidas en todos los modelos que se resumen en la Tabla 18 y muestran una alta afinidad del cromo hexavalente a pH 2, lo que se coincide con la alta capacidad de adsorción de todos los 12 adsorbentes estudiados a pH 2.

Tabla 18

Resumen de los valores de las constantes obtenidas en los modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir y BET.

Adsorbente	Modelo matemático y parámetro	pH 2	pH 6	
Carbón activo Green Harmony	Freundlich	K_f	7,6	2,01
		n	1,5	1,6
		R^2	0,98	0,97
	Langmuir	q_m	0,33	0,13
		K_l	34,25	16,32
		R^2	0,93	0,95
	BET	C_{bet}	14,10	91,23
		$q_s \cdot C_{bet}$	10,45	22,08
		q_s	17,34	9,84
		R^2	0,98	0,98
Bagazo de Café tratado con ácido cítrico	Freundlich	K_f	2,13	0,45
		n	1,14	1,41
		R^2	0,96	0,96
	Langmuir	q_m	0,21	0,022
		K_l	12,51	2,85
		R^2	0,86	0,91
	BET	C_{bet}	12	57
		$q_s \cdot C_{bet}$	6,38	8,98
		q_s	5,11	0,65
		R^2	0,98	0,99

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

Después del estudio y evaluación de la adsorción de cromo hexavalente utilizando diferentes materiales adsorbentes, se pudo determinar que no todos los adsorbentes reaccionan de la misma manera frente a la presencia de cromo hexavalente. La eficacia de cada uno de estos materiales se vio notablemente influenciada por el pH del sistema, demostrando que ajustes menores en este parámetro pueden significar variaciones significativas en la capacidad de adsorción.

La caracterización los materiales adsorbentes seleccionados, tales como, carbones activos, residuos agrícolas y arcillas, permitió establecer diferencias estructurales y químicas, que tuvieron repercusiones directas en su capacidad para adsorber el cromo hexavalente.

El análisis BET permitió conocer cuál de los adsorbentes posee una mayor superficie específica lo que conlleva a una mejor capacidad de adsorción, siendo el carbón activo Green Harmony el adsorbente con mejor resultado, de la misma manera el análisis FTIR permitió conocer los grupos funcionales que poseen cada uno de los adsorbentes, siendo estos muy importantes pues interactúan directamente con el cromo hexavalente, lo que también influye de manera positiva o negativa en la capacidad de adsorción de cada uno de los adsorbentes que se utilizaron. Adicionalmente el estudio del PCC también contribuyó con la caracterización de los materiales, pues permitió conocer las interacciones electrostáticas de los adsorbentes cuando entran en contacto con soluciones de cromo hexavalente a diferente pH, lo que indica si el adsorbente estará cargado positiva o negativamente pudiendo esto ser favorable o no para la adsorción de cromo hexavalente.

La influencia del pH sobre la capacidad de adsorción resultó ser crucial para la adsorción de cromo hexavalente sobre todos los materiales estudiados. Se descubrió que la capacidad de adsorción de cromo hexavalente también depende fuertemente del tipo de material adsorbente. Fue posible discernir que el pH 2 es óptimo para maximizar la capacidad de adsorción de cada material en la remoción del cromo hexavalente. El carbón Green Harmony presentó el mejor desempeño de adsorción en todo el rango de pH estudiado, exhibiendo su máximo de capacidad de adsorción a pH 2, esto podría atribuirse a su elevada superficie específica en comparación con los otros materiales, y a su PCC que indica que la superficie de adsorción del adsorbente está cargada positivamente, lo que facilita que los iones dicromato se adsorban con mayor facilidad a ese pH. Entre los residuos agrícolas el

bagazo de café tratado con ácido cítrico fue un material adsorbente sobresaliente ya que presentó un buen porcentaje de adsorción a pH 2, lo que es muy importante pues este residuo podría ser utilizado como alternativa a los carbones activos.

Los hallazgos encontrados argumentan la complejidad que existe entre la relación del pH de soluciones acuosas de cromo hexavalente y la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes utilizados, lo que señala que es de vital importancia tomar en cuenta el pH como parámetro fundamental para el diseño de sistemas de adsorción de cromo hexavalente en soluciones acuosas. Además, indican la necesidad de realizar evaluaciones detalladas para seleccionar el material adsorbente más adecuado en función del pH predominante en el agua contaminada a tratar. Este conocimiento es esencial para optimizar la eficacia y la eficiencia de los procesos de tratamiento de aguas contaminadas y para desarrollar soluciones de remoción de cromo hexavalente más efectivas y sostenibles.

En relación con la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción, el carbón activo Green Harmony y el bagazo de café tratado con ácido cítrico no solo destacaron por su eficacia en la adsorción de cromo hexavalente, sino también por la rapidez con la que alcanzaron el equilibrio. La cinética favorable, que se ajustó bien al modelo de BET, sugiere que estos materiales podrían ser ideales para aplicaciones a mayor escala. Esto convierte tanto al carbón activo Green Harmony como al bagazo de café tratado con ácido cítrico en candidatos prometedores para futuras investigaciones y posibles implementaciones en sistemas de remoción de cromo hexavalente.

4.2. Recomendaciones

Un estudio más profundo de las características de estos materiales que permita optimizar las capacidades de los adsorbentes.

Realizar el estudio de adsorción con aguas reales y en procesos de columnas de lecho fijo.

REFERENCIAS

- Adam, M. R., Salleh, N. M., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ali, M. H., Puteh, M. H., ... & Jaafar, J. (2018). The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane. *Journal of environmental management*, 224, 252-262.
- Álvarez, N. (2016). *Procesos de absorción para la captura de CO2 en corrientes de biogas*. Universidad de Oviedo. Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/83590138.pdf>
- Anthony L. Hines, & Maddox, R. N. (1985). *Mass transfer: fundamentals and applications* (p. 151). Englewood-Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- Antunes, M., Esteves, V. I., Guégan, R., Crespo, J. S., Fernandes, A. N., & Giovanela, M. (2012). Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical engineering journal*, 192, 114-121.
- ATSDR. (2020). *Resúmenes de Salud Pública - Cromo (Chromium)*. Recuperado el 2023, de https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.html
- A., & Gareso, P. L. (2018). Characterization of active carbon prepared from coconuts shells using FTIR, XRD and SEM techniques. *J. Ilm. Pendidik. Fis. Al-Biruni*, 7, 33-39.
- Batista, A. S.-S. (2019). Inhibition of salmonella enterica serovar typhimurium by combined carvacrol and potassium sorbate in vitro and in tomato paste. . *LWT*, 100, 92-98. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.006>
- Cabello, L. (2019). *Investigación y Desarrollo de Óxido de Calcio como Material Sorbente de CO2, proveniente de la Cáscara de Huevo, de tamaño nanométrico, Dopado con TiO2, PET y Carbón Activado*. Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. Obtenido de <https://cidesi.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1024/390/1/D-LPC-2019.pdf>
- Carvajal, R., Téllez, J., & Gaitan, A. (2018). "Aspectos Toxicológicos Relacionados Con La Utilización Del Cromo En El Proceso Productivo De Curtiembres. *Revista de la Facultad de*, 52(1), 50-61. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/revfacmed/article/download/43297/44595>

- Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A., & Charris, D. (2013). Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 16(1), 263 - 271. Obtenido de http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-42262013000100030
- Castillo, G., Salas, P., Logroño, M., & Vinueza, M. (2021). Hexavalent Chromium in Waters for Human Consumption and Irrigation en the Guano Canton. *The Ecuadorian Journal of S.T.E.A.M*, 1(95), 524-532. Retrieved from <https://knepublishing.com/index.php/epoch/article/view/9592/15843#:~:text=Tanto%20el%20Texto%20Unificado%20de,L%20%5B1%2C%2012%5D>.
- Castro, S., & Cerda, R. (2016). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Revista Científica Nexa*, 26(2), 56-68.
- Chávez, Á. (2010). Descripción de la novicidad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41- 49. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/750/75017164003.pdf>
- Chen, H., Gao, B., Li, H., 2015. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. *J. Hazard. Mater.* 282, 201–207.
- Contreras, O., & Bejarano, J. (2022). Revisión de la remoción de cromo vi en aguas residuales, a partir de hongos ligninolíticos.
- Coyte, R. M. (2020). Occurrence and distribution of hexavalent chromium in groundwater from North Carolina, USA. *Science of The Total Environment*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135135>
- Departamento de Química Física . (2010). *Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. Universidad de Valencia.
- EPA. (2023). *Chromium in Drinking Water*. United States Environmental Protection Agency. Recuperado el 2023, de <https://www.epa.gov/sdwa/chromium-drinking-water>

- (2020). *Evaluación de la eficiencia de la cascarilla de arroz para eliminar cafeína y triclosán de agua residual sintética mediante adsorción*. Quito: Escuela Politécnica Nacional. Obtenido de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/20874/1/CD%2010397.pdf>
- Fang, L., Ding, L., Ren, W., Hu, H., Huang, Y., Shao, P., ... & Luo, X. (2021). High exposure effect of the adsorption site significantly enhanced the adsorption capacity and removal rate: A case of adsorption of hexavalent chromium by quaternary ammonium polymers (QAPs). *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125829.
- Fernández, M., Calzado, O., & Cascaret, D. (2018). Factores de mayor influencia en la adsorción de metales pesados por biomasa seca de *Kluyveromyces Marxianus* CCEBI 2011. *Tecnología Química*, 38(2), 335-345. Obtenido de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852018000200011
- Figuroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías*, 14(26), 105-120. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v14n26/v14n26a08.pdf>
- Fluence. (2020). *¿Qué es el Cromo Hexavalente?* Obtenido de <https://www.fluencecorp.com/es/que-es-el-cromo-hexavalente/#:~:text=El%20cromo%20hexavalente%2C%20un%20compuesto,en%20rocas%2C%20suelo%20y%20plantas.>
- Fraile, J. (2022). *Utilización de técnicas de adsorción de gases para la caracterización textural de materiales micro y mesoporosos*. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona. Obtenido de https://ddd.uab.cat/pub/tesis/2022/hdl_10803_675194/jcfs1de1.pdf
- Gao, H., Liu, Y., Zeng, G., Xu, W., Li, T., & Xia, W. (2008). Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—rice straw. *Journal of hazardous materials*, 150(2), 446-452.
- García, N., Villanueva, P., & Campos, E. V. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera*, 14(1), 109-129. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/401/40123894007.pdf>

- Giuliano, V. (2020). *Adsorción de Cu(II) y Zn(II) sobre materiales arcillosos utilizados en sistemas de contención de residuos sólidos urbanos*. Universidad Nacional del Comahue. Obtenido de <http://rdi.uncoma.edu.ar/bitstream/handle/uncomaid/16209/Tesis%20Valeria%20Noemi%20Giuliano.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Goicochea, R. C. (2016). ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE CD (II) y PB (II) USANDO COMO ADSORBENTE . *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 82(1), 49-60. doi:<https://doi.org/10.37761/rsqp.v82i1.51>
- Guo, X., Liu, A., Lu, J., Niu, X., Jiang, M., Ma, Y., ... & Li, M. (2020). Adsorption mechanism of hexavalent chromium on biochar: kinetic, thermodynamic, and characterization studies. *ACS omega*, 5(42), 27323-27331.
- Guzman , R. (2023). Evaluación de las propiedades de la ignimbrita como base en el tratamiento de conservación de monumentos históricos de Arequipa.
- IkhtiarBakti, A., & Gareso, P. L. (2018). Characterization of active carbon prepared from coconuts shells using FTIR, XRD and SEM techniques. *J. Ilm. Pendidik. Fis. Al-Biruni*, 7, 33-39.,
- INEN. (2014). NTE INEN 1108.
- Islam, M. A., Angove, M. J., & Morton, D. W. (2019). Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100267.
- Khokhar, T. S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Memon, S., Panhwar, Q. K., & Muneer, S. (2019). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using wheat bran as adsorbent. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1278-1288.
- Leyva, R., Flores, J. V., Díaz, P. E., & Berber, M. S. (2008). Adsorción de Cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Información tecnológica*, 19(5), 27-36.

- Lin, H., Xu, J., Dong, Y., Wang, L., Xu, W., & Zhou, Y. (2016). Adsorption of heavy metal cadmium (II) ions using chemically modified corncob: mechanism, kinetics, and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18537-18550.
- Magalhães, S., Goodfellow, B., & Nunes, A. (s.f.). FTIR spectroscopy in biomedical research: How to get the most out of its potential. *Applied Spectroscopy Reviews*, 56(8-10), 869-907. 2021.
- Md Aminul, I., Angove, M., & Morton, D. (2019). Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2215153219301680?via%3Dihub>
- Mendoza, B., & Tipán, C. D. (2018). *Estudio hidráulico del río guano para la determinación de la conductancia entre río- acuífero y zonas de inundación*. UNACH. Retrieved 2023, from <http://dspace.unach.edu.ec/handle/51000/4983>
- Millán, F., Prato, J., García, M., Díaz, I., & Sánchez, J. (2013). Adsorción de iones Cu²⁺ y Zn²⁺ por materiales litológicos de carga variable provenientes de suelos del estado Mérida, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 36(3). Obtenido de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702013000300001
- Moncada, M. (2020). Evaluación del fenómeno de fluorescencia asociado a la interacción de nanoestructuras de carbono con inmunoreactivos.
- Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., & Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of environmental management*, 182, 581-594.
- Morero, B., & Campanella. (2013). Simulación del Proceso de Absorción Química con Soluciones de Aminas para la Purificación Biogás. *Información tecnológica*, 24(1), 25-32. doi:<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000100004>

- Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, 73, 169-175.
- Nadeem, U. (2014). Adsorptive removal of Pb (II) and Cr (VI) ions on natrolite. *Eur Chem Bull*, 3, 495-501.
- NTE INEN 1108. (2014). *NTE INEN 1108*. Instituto Ecuatoriano de Normalización. Obtenido de <http://www.pudeleco.com/files/a16057d.pdf>
- Ocampo, J. (2023). Síntesis, caracterización y estudio de la ecotoxicidad en *Daphnia* sp de nanotubos de carbono y óxido de grafeno funcionalizados con nanomaghemita.
- OEHHA. (2016). *Efectos del Cromo Hexavalente Sobre la Salud*. Oficina de Evaluación de Peligros de Salud Ambientales. Retrieved from <https://oehha.ca.gov/media/downloads/faqs/sphexchromiumairfact111616.pdf>
- Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2016). Characterizing fruit and vegetable peels as bioadsorbents. *Current Science*, 2114-2123.
- Penedo, M., Manals, E., Vendrel, F., & Salas, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110-124. Obtenido de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852015000100010
- Peñañiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2021). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador and on commercial powdered activated carbon. *Science of The Total Environment*, 750, 141498.
- Peñañiel, M. E., & Flores, D. (2023). Competitive Adsorption of Drugs from a Multi-Component Mixture on Sugarcane Bagasse. *Water*, 15(11), 2127.
- Peñañiel, M., & Ormand, M. (2021). Valorización de residuos agroindustriales como adsorbentes para la remoción de fármacos de uso común de aguas contaminadas. - Repositorio Institucional de Documentos. Universidad de Zaragoza. <https://zaguan.unizar.es/record/106282/>

- Prieto, J., Curbelo, A., Martínez, E., Ribalta, J., & Enríquez, M. (2020). Isotermas de adsorción de iones Cu (II) en silicatos de alto desorden reticular. *Centro Azúcar*, 47(3). Obtenido de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612020000300083
- Quiñones-Bolaños, E., Tovar, C., Tejeda, L., & Marimón Bolívar, W. Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja *Citrus sinensis*. *Producción+ Limpia* 10, 9–21 (2015).
- Rojas, Y., & Zarate, C. (2015). *Efecto del pH y el tiempo de contacto en la adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa utilizando montmorillonita como adsorbente*. Huancayo: Universidad Nacional del centro del Perú.
- Rouquerol, J. R. (2014). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications. *Academic Press*.
- Salazar, R., & Amezquita, H. (2022). Biosorción de Cationes Metálicos con Valor Agregado Sobre Serrín de Madera Modificado por Diversas Vías Hidrotermales Ácidas. *Química Hoy*, 11(02), 24-30.
- Santos, S., Morais, C., & Lima, K. (2020). ATR-FTIR spectroscopy for virus identification: A powerful alternative. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 9(3-4), 103-118.
- Sharma, P. K., Ayub, S., & Tripathi, C. N. (2016). Isotherms describing physical adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using various agricultural wastes as adsorbents. *Cogent Engineering*, 3(1), 1186857.
- Sing, K. S., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773-782.
- Tejada, C., Villabona, Á., & Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- Téllez, C. (2019). Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja en el análisis de alimentos.
- Tiernan, H., Byrne, B., & Kazarian, S. (2020). ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 241, 118636.

- TULSMA. (2018). *Libro VI, Anexo 1. Norma de la calidad del agua*. Retrieved 2023, from <https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/6078/36/LIBRO%20VI%20Anexo%201%20Normas%20Recurso%20Agua.pdf>
- Valand, R., Tanna, S., Lawson, G., & Bengtström, L. (2020). A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 37(1), 19-38.
- Valentín-Reyes, J., García-Reyes, R. B., García-González, A., Soto-Regalado, E., & Cerino-Córdova, F. (2019). Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons. *Journal of environmental management*, 236, 815-822.
- Valladares, M., Valerio, C., de la Cruz, P., & Melgoza, R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73. doi:10.22395/rium.v16n31a3
- Vizcaino, L., Fuentes, N., & González, H. (2017). Adsorción de plomo (II) en solución acuosa con tallos y hojas de *Eichhornia crassipes*. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 20(2), 435-444. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v20n2/v20n2a21.pdf>
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3), 126-134.