

**REMOCIÓN DE FOSFATO, AZUL DE METILENO Y Cd²⁺ EN SOLUCIONES
ACUOSAS USANDO CÁSCARAS DE NARANJA: ESTUDIOS DE ADSORCIÓN
EN SISTEMAS MONO Y MULTICOMPONENTE**

STEPHANIE GIRALDO ARDILA



UNIVERSIDAD DE MEDELLIN

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

MAESTRÍA EN MODELACIÓN Y CIENCIA COMPUTACIONAL

MEDELLÍN

2021

**REMOCIÓN DE FOSFATO, AZUL DE METILENO Y Cd²⁺ EN SOLUCIONES
ACUOSAS USANDO CÁSCARAS DE NARANJA: ESTUDIOS DE ADSORCIÓN
EN SISTEMAS MONO Y MULTICOMPONENTE**

STEPHANIE GIRALDO ARDILA

Tesis para optar el título de Magíster en Modelación y Ciencia Computacional

Asesoras:

Dra. NANCY YAMILE ACELAS SOTO

Dra. ELIZABETH FLÓREZ YEPES

Co-asesora:

Dra. MARÍA ANGÉLICA FORGIONNY FLÓREZ

UNIVERSIDAD DE MEDELLIN

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

MAESTRÍA EN MODELACIÓN Y CIENCIA COMPUTACIONAL

MEDELLÍN

2021

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, mis agradecimientos son especialmente para mis asesoras Dra. Nancy Acelas y Dra. Elizabeth Flórez, y mi co-asesora Dra. Angélica Forgionny, por la confianza, apoyo y dedicación de tiempo completo durante toda la maestría, porque a pesar de todos los inconvenientes, me tuvieron mucha paciencia y siempre me impulsaron a seguir adelante. Gracias por brindarme tantos conocimientos, exigirme al máximo y aconsejarme siempre que lo necesitaba. Las admiro porque son excelentes investigadoras.

Le agradezco a la Dra. Irma Robles, por la asesoría, apoyo y disposición constante durante el tiempo de mi pasantía en el “Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica”, Querétaro, México.

A MINCIENCIAS (Proyecto No. 120677757983) y a la Universidad de Medellín por la beca de la maestría y a Enlaza Mundos por el apoyo económico para realizar la pasantía.

A todos los miembros del grupo de investigación MAT&MPAC, que de una u otra forma me brindaron su colaboración y apoyo.

A Sebas y Anyi porque más que mis compañeros de laboratorio son amigos incondicionales que en todo momento me animaron a no desfallecer y porque siempre me brindaron su ayuda incondicional.

Finalmente, y no menos importante, le agradezco a Dios por permitirme llegar hasta este punto y haberme guiado a lo largo de mi maestría. A toda mi familia, especialmente a mis padres, hermana y a mi novio, porque son mi fortaleza en los momentos de debilidad, mi apoyo incondicional y porque siempre me expresan las palabras correctas para seguir adelante.

Estoy inmensamente agradecida por esta experiencia, la cual ha contribuido enormemente a mi formación profesional. **¡MUCHAS GRACIAS!**

RESUMEN

En la actualidad, existen dos grandes problemáticas ambientales que requieren soluciones efectivas. La primera, está relacionada con la contaminación de los cuerpos de agua por los continuos vertimientos de colorantes, metales pesados y fosfatos provenientes de diferentes sectores industriales; dada su elevada toxicidad, esto ha provocado el deterioro de los ecosistemas acuáticos y ha ocasionado un efecto negativo en la salud de las personas generando una gran variedad de enfermedades, las cuales, incluso pueden ser mortales. El azul de metileno (MB) se utiliza principalmente para colorear una amplia gama de productos en las industrias textil, litográfica, de pintura, fabricación de papel, cuero y cosmética. Por tanto, el crecimiento de estas industrias contribuye en gran medida a la contaminación de las aguas, ya que sus desechos industriales contienen altas concentraciones de este contaminante que finalmente se filtran al ecosistema. Por otra parte, el cadmio (Cd^{2+}) es un elemento no esencial para los sistemas biológicos, cuyas principales fuentes de contaminación son la fabricación de baterías, galvanizado del acero y la producción de fertilizantes fosfatados. Este no se degrada y se acumula a lo largo de la cadena alimentaria, afectando en última instancia la salud humana. Otro contaminante importante presente en fuentes acuosas es el fósforo (P), el cual es un bioelemento esencial para todos los organismos vivos y un nutriente importante para el crecimiento de las plantas, cuya fuente principal es la roca fosfórica, un recurso no renovable y finito. Debido a la problemática de contaminación generada por estas especies (MB, Cd^{2+} y P), es necesario eliminarlas adecuadamente del agua, y en el caso del P, es de gran importancia recuperarlo para que continúe el ciclo, por ejemplo, mediante el uso como fertilizante y así se mantenga disponible por más tiempo y se contribuya a la disminución de la depleción de este valioso recurso [1], [2].

Por otro lado, teniendo en cuenta que en el agua residual hay una mezcla compleja de diferentes contaminantes, de tipo inorgánico y/u orgánicos, es importante realizar estudios multicomponente que permitan lograr un mayor entendimiento de estos sistemas. Estudios previos han reportado que la presencia de diferentes contaminantes en aguas genera efectos competitivos, sinérgicos o no existe interacción de dichos contaminantes [3]. Por tanto,

entender el comportamiento de estos sistemas es un gran desafío para el mejoramiento de los procesos y desarrollo de materiales adecuados para el tratamiento de aguas.

Una de las técnicas más utilizada para la remoción de contaminantes desde aguas es la adsorción, la cual es preferida, por ser un método costo-efectivo y de fácil operación. El reto con esta técnica es encontrar un material adsorbente con bajo costo de producción y alta eficiencia en la remoción de diferentes contaminantes. Dentro de una amplia gama de materiales sobresalen los obtenidos a partir de residuos agroindustriales, por lo que otro enfoque de esta investigación es buscar soluciones efectivas para aprovechar una parte de las altas cantidades de desechos agroindustriales generados. Diferentes desechos agroindustriales como las cáscaras de frutas y verduras, semillas, aserrines de madera, entre otros, han mostrado ser promisorios para el desarrollo de materiales adsorbentes eficientes y de bajo costo. En particular, se ha reportado que los residuos de cáscara de naranja sin tratamiento y modificados por tratamientos físicos o químicos pueden ser usados como materiales adsorbentes para eliminar contaminantes como el cadmio, el azul de metileno y el fosfato desde sistemas acuosos [4]–[7]. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones son enfocadas al estudio de sistemas de un sólo contaminante (monocomponentes) y limitadas en cuanto a la explicación de los mecanismos de adsorción involucrados. Por lo tanto, el entendimiento del proceso de adsorción en sistemas multicomponente y un mayor conocimiento de las interacciones que existen entre el adsorbato y el adsorbente, es fundamental para contribuir hacia el desarrollo de adsorbentes cada vez más eficientes y para mejorar las condiciones de operación en el proceso de adsorción en sistemas reales.

Basados en las problemáticas presentadas anteriormente, el desarrollo de este trabajo se enmarca en tres grandes temas: 1. Obtención de un material adsorbente tipo biochar a partir de diferentes transformaciones de la cáscara de la naranja y su potencial uso para la remediación de un colorante. 2. Uso de la cáscara de la naranja sin transformación para la remoción simultánea e individual de un metal pesado y un colorante. 3. Desarrollo de un biocomposite (cáscara de naranja-cáscara de huevo) para ser utilizado como un material adsorbente de fósforo. A continuación, se describen los principales resultados:

1. Se evaluó el efecto de los procesos de transformación (térmicas, químicas y termoquímicas) de cáscaras de naranja para la generación de materiales adsorbentes

con características superficiales específicas como porosidad y tipo de grupos funcionales superficiales para ser usados en la remoción de azul de metileno (MB) desde soluciones acuosas. Se demostró, que mediante diferentes transformaciones de la cáscara de naranja es posible obtener materiales adsorbentes efectivos para la remoción de MB. Los materiales adsorbentes con mejores resultados, para los cuales se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 80% fueron: la cáscara de naranja sin ningún tipo de transformación, los activados químicamente con H_3PO_4 y los activados termoquímica mediante $ZnCl_2$ a una temperatura de $550^\circ C$. La superficie de los materiales adsorbentes se caracterizó mediante diferentes técnicas (FTIR, área BET, titulación Boehm, el punto de carga cero pH (pZC)) y entre los principales resultados se determinó la presencia de variados grupos funcionales oxigenados (-OH, -COOH, C=O, C-O) y alta área superficial ($1078.56\text{ m}^2/\text{g}$) para el material adsorbente modificado mediante tratamiento termoquímico con $ZnCl_2$. De igual manera, los experimentos de adsorción en sistemas monocomponente para MB mostraron un buen ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden y al modelo de isoterma de Langmuir, sugiriendo que, una variedad de interacciones están involucradas en la adsorción del contaminante MB con capacidades máximas de adsorción superiores a 192.31 mg/g . Finalmente, con la combinación de resultados experimentales y con el análisis computacional mediante cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT) se logró establecer que las principales interacciones involucradas en el mecanismo de adsorción del MB sobre los materiales estudiados son: i) interacción electrostática entre la carga positiva de la molécula del MB y la carga negativa de la superficie del adsorbente debido a los grupos funcionales oxigenados; ii) interacción por puentes de hidrógeno (interacción entre el N (Nitrógeno) del MB y el grupo OH presente en la superficie) y iii) interacción $\pi - \pi$ entre la estructura aromática del material adsorbente y los anillos tipo bencénico en la molécula del colorante [8].

2. Se realizaron ensayos preliminares de adsorción para MB y Cd^{2+} con los materiales adsorbentes mencionados anteriormente y se encontró que, con la cáscara de naranja sin ningún tratamiento, se obtuvieron los más altos porcentajes de remoción para la

eliminación de ambos contaminantes, por lo tanto, la remoción en sistemas multicomponentes de MB y Cd^{2+} se realizó usando esta biomasa como material adsorbente. Inicialmente, para evaluar el comportamiento individual de cada contaminante con la cáscara de naranja, se estudiaron los sistemas monocomponente y se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 263.16 y 32.68 mg/g para MB y Cd^{2+} , respectivamente. Al realizar los experimentos en sistemas multicomponente para MB y Cd^{2+} , los resultados obtenidos, establecieron que a altas y bajas concentraciones de Cd^{2+} (50 mg/L y 200 mg/L) la eliminación de MB se ve fuertemente afectada debido a la presencia de Cd^{2+} , lo cual indica que existe una competencia entre ambos contaminantes por los mismos sitios activos del material adsorbente y esto se corrobora en la disminución del 50 y 80% de la capacidad de adsorción del sistema multicomponente con respecto al monocomponente. De otro lado, la adsorción de Cd^{2+} en presencia de MB se ve favorecida cuando se trabaja a concentraciones intermedias del ión metálico (100 mg/L), ya que la capacidad de adsorción aumentó entre el 30 y 50 % con respecto al sistema monocomponente, indicando que existe un efecto sinérgico en la adsorción de Cd^{2+} y MB, ya que se proporcionan nuevos sitios activos para la eliminación del Cd^{2+} mediante complejación con las moléculas de MB. Los resultados anteriores se analizaron en conjunto para plantear posibles interacciones entre el adsorbente y los diferentes contaminantes y evaluar la favorabilidad del proceso de adsorción. La caracterización del adsorbente mediante espectroscopía FTIR antes y después de adsorción, permitió concluir que las diferentes interacciones que toman lugar durante el proceso de remoción de MB y Cd^{2+} en un sistema multicomponente sobre la cáscara de naranja son: i) interacción electrostática entre el MB y la superficie cargada negativamente del adsorbente y ii) complejación del Cd^{2+} con la molécula de MB. Luego, para complementar este estudio, se realizaron experimentos de desorción y regeneración del adsorbente y se evidenció que la capacidad de adsorción de ambos contaminantes entre un ciclo y otro no se ve muy afectada, ya que solo disminuyó 9% y 20% para Cd^{2+} y MB, respectivamente.

3. Dado que ha sido demostrado que la biomasa enriquecida con iones metálicos mejora la capacidad de adsorción del fosfato (H_3PO_4^-) [9], se preparó un Ca-biocomposite a partir de una mezcla 1:1 entre la cáscara de naranja y la cáscara de huevo (fuente de Ca). Los resultados indicaron una capacidad máxima de adsorción de 315.3 mg/g, el cual es un valor alto, comparado con otros adsorbentes que han sido reportados en la literatura. Por otro lado, se encontró que las principales interacciones involucradas en el proceso de adsorción son el intercambio de ligando, seguido de precipitación en forma de brushita, resultado que se corroboró por XRD. La prueba de biodisponibilidad demostró que el Ca-biocomposite utilizado para remover P tiene potencial para ser usado como fertilizante ya que presentó liberación de fósforo del 23% en agua destilada y 68% en ácido fórmico.

Con todo lo anterior, se comprobó que los materiales adsorbentes obtenidos a partir de la cáscara de naranja se convierten en una buena alternativa para ser usados en la remoción de diferentes contaminantes en soluciones acuosas y contribuir con la economía circular de residuos.

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La tesis se presenta como una colección de capítulos individuales, que contribuyen al cumplimiento de los objetivos de esta investigación.

El capítulo 1 presenta el estado de arte referente a los temas más importantes que se desarrollaron durante el trabajo y se muestra una descripción detallada de las características y problemáticas de los contaminantes a estudiar. Se identifican los principales tratamientos usados en la eliminación de los contaminantes presentes en las aguas y se realiza un análisis más a fondo para la adsorción, ya que este método ha encontrado una amplia aplicación dado que es un procedimiento simple, de fácil operación y muy eficiente para la eliminación de diferentes contaminantes. Además, se resalta la importancia de obtener materiales adsorbentes a partir de residuos agroindustriales puesto que éstos corresponden a un producto de desecho sin ningún valor agregado. Se estudiaron los modelos de cinéticas e isotermas que se deben tener en cuenta para los estudios de sistemas monocomponente y la necesidad de investigar los procesos de adsorción en sistemas multicomponente. También se estudiaron los principales mecanismos que gobiernan el proceso de adsorción de los diferentes contaminantes en los sistemas mono- y multicomponente y finalmente se presenta la justificación de la investigación.

En el capítulo 2 se presenta la hipótesis y los objetivos planteados para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

El capítulo 3 contiene la información sobre las diferentes transformaciones térmicas, químicas y termoquímicas a la cáscara de naranja para obtener materiales adsorbentes y usarlos en la remoción de azul de metileno (MB) desde soluciones acuosas. Se aplicaron diferentes técnicas de caracterización para evidenciar las propiedades fisicoquímicas que presentan los materiales adsorbentes y poder relacionar estas propiedades con el comportamiento observado en el proceso de adsorción. Además, se presentan los estudios cinéticos, el rendimiento en el equilibrio y los mecanismos de adsorción del MB sobre los materiales estudiados. Estos resultados se complementaron con un análisis computacional mediante cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT), con el fin caracterizar las

interacciones que tienen lugar entre el MB y la superficie del material adsorbente. Los resultados obtenidos permitieron concluir cuáles propiedades fisicoquímicas favorecen el proceso de adsorción del MB en soluciones acuosas. (Artículo aceptado: S. Giraldo, I. Robles, L. A. Godínez, N. Acelas, and F. Elizabeth, “Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry. *Molecules*- 1257784, 2021).

En el capítulo 4 se estudia la adsorción de azul de metileno (MB) y cadmio (Cd^{2+}) en sistemas mono y multicomponente, usando cáscara de naranja sin transformación. El adsorbente fue caracterizado mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) antes y después del proceso de adsorción. En el estudio de sistemas monocomponente, se aplicaron los modelos de isotermas para calcular las capacidades máximas de adsorción e identificar las posibles interacciones entre cada contaminante y el adsorbente. El análisis del proceso de adsorción en sistemas multicomponentes permitió la determinación de efectos antagónicos y competitivos en función de la concentración para el par de contaminantes estudiados. Finalmente se estudió la desorción y el reúso del material adsorbente, permitiendo observar que el material puede ser utilizado en varios ciclos de adsorción.

En el capítulo 5 se preparó un biocomposite a partir de una mezcla entre cáscara de naranja y cáscara de huevo, para ser utilizado como material adsorbente en la remoción y recuperación de fósforo. Para tal fin, los datos obtenidos fueron ajustados a modelos de cinéticas e isotermas de adsorción. El efecto del pH de la solución fue evaluado, ya que éste es uno de los parámetros que juega un rol relevante en este tipo de sistemas. Para estudiar las diferentes interacciones que toman lugar durante el proceso de adsorción e identificar las fases en la que puede encontrarse el fosfato, dada su remoción de fuentes acuosas por el mecanismo de precipitación, se aplicaron diferentes técnicas de caracterización del adsorbente, principalmente FTIR y DRX antes y después del proceso de adsorción. Finalmente, se realizaron pruebas de biodisponibilidad para determinar la posibilidad de usar el material como enmienda para acondicionar suelos.

En el capítulo 6 se muestran los aspectos relevantes de este trabajo de maestría y adicionalmente, se plantean algunas perspectivas de futuras investigaciones.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE ANEXOS	xvii
Capítulo 1	1
Estado del Arte y justificación	1
1.1 Contaminantes en el agua	1
1.1.1 Azul de metileno.....	1
1.1.2 El fósforo.....	3
1.1.3 El Cadmio.....	4
1.2 Tratamientos para la eliminación de los contaminantes en las aguas.	5
1.2.1 Adsorción	6
1.2.1.1 Materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas	8
1.2.1.2 Métodos de caracterización para los adsorbentes.....	18
1.2.1.3 Modelos de cinéticas e isothermas de adsorción.....	19
1.2.1.4 Adsorción en sistemas multicomponente	23
1.2.1.5 Mecanismos de adsorción.....	28
1.3 Justificación	31
1.4 Referencias.....	32
Capítulo 2	44
Hipótesis y objetivos	44
2.1 Hipótesis	44
2.2 Objetivos.....	44
2.2.1 Objetivo general	44
2.2.2 Objetivos específicos.....	44

Capítulo 3	46
Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry	46
3.1 Introduction.....	47
3.2 Methodology	49
3.2.1 Materials and transformation methods	49
3.2.2 Physicochemical characterization	50
3.2.3 Adsorption tests.....	51
3.2.3.1 Batch adsorption studies.....	51
3.2.3.2 Adsorption isotherms and kinetics	52
3.2.4 DFT calculations	52
3.3 Results and Discussion	53
3.3.1 Performance of adsorbent material on MB removal: Preliminary tests.....	53
3.3.2 pH effect on MB adsorption	57
3.3.3 Adsorption kinetics.....	58
3.3.4 Adsorption isotherms.....	59
3.3.5 Adsorption mechanism.....	61
3.3.6 Comparison with other adsorbents.....	66
3.4 Conclusions.....	67
3.5 References.....	68
Capítulo 4	76
Remoción de azul de metileno y Cd²⁺ en soluciones acuosas usando cáscaras de naranja: estudios de adsorción en sistemas mono y multicomponente	76
4.1 Introducción	77
4.2 Metodología	79
4.2.1 Preparación y caracterización del adsorbente	79
4.2.2 Pruebas de adsorción.....	80
4.2.3 Experimentos en sistema monocomponente	80
4.2.4 Experimentos en sistema multicomponente	81
4.2.5 Desorción y regeneración del adsorbente.....	82

4.3 Resultados y Análisis.....	82
4.3.1 Experimentos en sistemas monocomponente.....	83
4.3.2 Efecto de la concentración inicial de los contaminantes en sistemas multicomponente.....	84
4.3.3 Proceso de adsorción	88
4.3.4 Desorción y regeneración del adsorbente.....	93
4.4 Conclusiones.....	94
4.5 Referencias.....	95
Capítulo 5	102
Remoción y recuperación de fósforo usando un Ca-biocomposite obtenido mediante calcinación de mezclas de cáscara de naranja y cáscara de huevo	102
5.1 Introducción	103
5.2 Metodología	105
5.2.1 Materiales.....	105
5.2.2 Preparación de los materiales del adsorbentes	106
5.2.3 Caracterización de los adsorbentes.....	106
5.2.4 Pruebas de adsorción	107
5.2.4.1 Experimentos preliminares	107
5.2.4.2 Efecto del pH	107
5.2.4.3 Modelos cinéticos e isothermas de adsorción.....	108
5.2.5 Biodisponibilidad	109
5.3 Resultados y Análisis.....	109
5.3.1 Caracterización de los residuos agroindustriales	109
5.3.2 Caracterización de las mezclas OPES calcinadas	111
5.3.3 Experimentos preliminares de adsorción de P	112
5.3.4 Efecto del pH en la adsorción de P	113
5.3.5 Análisis de cinéticas e isothermas de adsorción.....	114
5.3.6 Caracterización de los materiales después de adsorción.....	117
5.3.7 Adsorción de P desde aguas residuales domésticas (Planta de tratamiento Aguas Claras-Bello)	122

5.3.8	Biodisponibilidad de P en OPES-1:1	123
5.3.9	Comparación de capacidades de adsorción	124
5.4	Conclusiones	125
5.5	Referencias.....	126
Capítulo 6		133
Aspectos relevantes y perspectivas.....		133
6.1.	Conclusión general	133
6.2.	Conclusiones específicas	134
6.3.	Perspectivas de investigación	137

LISTA DE TABLAS

Capítulo 1

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del azul de metileno.....	2
Tabla 1.2. Tipos de métodos de activación durante la obtención del adsorbente.....	9
Tabla 1.3. Propiedades de algunos materiales adsorbentes dependiendo del método de transformación.....	11
Tabla 1.4. Diferentes transformaciones de la cáscara de naranja y huevo aplicado a diferentes contaminantes.	15
Tabla 1.5. Principales técnicas de caracterización de los materiales adsorbentes.....	18
Tabla 1.6. Modelos de cinéticas de adsorción.....	20
Tabla 1.7. Modelos de isotermas de adsorción.....	21
Tabla 1.8. Diferentes materiales usados en sistemas multicomponente de colorantes y metales pesados.	26

Capítulo 3

Table 3.1. Textural properties of the adsorbent materials under study	57
Table 3.2. Content of surface chemical groups for the adsorbent materials under study.....	57
Table 3.3. Parameters for the different isotherm adsorption models for the adsorption of MB on OP, AZOP-550 and AHOP.	60
Table 3.4. Adsorption energy values (kcal mol^{-1}) for the interactions between methylene blue with a pristine carbon surface and different oxygen functional groups (The total energy (u.a) of all systems are presented in the Table A.5.)	65
Table 3.5. Comparison of maximum adsorption capacities of MB on different adsorbents.	66

Capítulo 4

Tabla 4.1. Ecuaciones de los modelos de isotermas.....	81
Tabla 4.2. Bandas de FTIR antes y después de adsorción.....	90

Capítulo 5

Tabla 5.1. Ecuaciones modelos cinéticos.....	108
Tabla 5.2. Ecuaciones de los modelos de isotermas.....	108
Tabla 5.3. Composición química de las cenizas de OP por análisis XRF.....	110

Tabla 5.4. Parámetros de los modelos cinéticos, usando la ecuación lineal y no lineal, en la adsorción de P con OPES-1:1.....	115
Tabla 5.5. Parámetros de las isothermas en la adsorción de P.	117
Tabla 5.6. Capacidades máximas de adsorción de P en varios adsorbentes preparados con cáscara de huevo.	125

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1. Especies de fosfatos en función del pH.....	4
Figura 1.2. Diagrama de especiación de los complejos de cadmio presentes en soluciones acuosas.....	5
Figura 1.3. Principales mecanismos de adsorción presentes en la eliminación de contaminantes catiónicos, iónicos y orgánicos. (a) MB; (b) Cd ²⁺ ; (c) P	30

Capítulo 3

Fig. 3.1. Orange peel transformation methods to obtain adsorbent materials.....	50
Fig. 3.2. Comparison of MB removal efficiency and adsorption capacity for the different adsorbent materials.....	53
Fig. 3.3. FTIR Spectra of OP, AHOP and, AZOP-550 adsorbents.....	56
Fig. 3.4. Effect of pH in the MB adsorption for the different substrates under study.....	58
Fig. 3.5. FTIR Spectra of the biochar materials under study before and after MB adsorption.....	62
Fig. 3.6. Scheme of the adsorption interactions of MB on biochar materials.....	63
Fig. 3.7. The optimized structures of MB ⁺ adsorption on oxygenated, and pristine carbon surface.....	64

Capítulo 4

Figura 4.1. Gráficas para los modelos de isotermas. (a) MB y (b) Cd ²⁺	84
Figura 4.2. Efecto de la concentración inicial de los contaminantes en sistemas multicomponente. (a) Capacidad de adsorción para Cd ²⁺ en presencia de MB; (b) Capacidad de adsorción para MB en presencia de Cd ²⁺	87
Figura 4.3. Relación de la capacidad de adsorción (R _q) (a) R _q para Cd ²⁺ en presencia de MB; (b) R _q para MB en presencia de Cd ²⁺	87
Figura 4.4. Espectros FTIR de los biochars antes y después de la adsorción.....	91
Figura 4.5. Esquema de los mecanismos de adsorción. A) Mecanismos para MB; B) Mecanismos para Cd ²⁺ ; C) Mecanismos para MB y Cd ²⁺	92
Figura 4.6. Regeneración de OP en la adsorción de MB y Cd ²⁺ en un sistema multicomponente.....	93

Capítulo 5

Figura 5.1. Espectros FTIR para los residuos agroindustriales, OP y ES.	110
Figura 5.2. Caracterización de materiales calcinados, a) espectros FTIR, b) patrón XRD para ES, OP, OPES-1:1 y OPES-2:1.	112
Figura 5.3. Comparación de la capacidad de adsorción de los diferentes materiales adsorbentes, 800 ppm, tiempo 24 h, 50 mg de adsorbente.	113
Figura 5.4. Efecto del pH en el proceso de adsorción de P sobre OPES-1:1. 800 ppm, tiempo 24 h, 50 mg de adsorbente.	114
Figura 5.5. Efecto del tiempo en la adsorción de P sobre OPES-1:1.	115
Figura 5.6. Isotermas de adsorción para la eliminación de P sobre OPES-1:1.	117
Figura 5.7. Espectros FTIR después de la adsorción de P, para OPES-1:1 a pH 10 y para OPES-2: 1 a pH 6. Modo de estiramiento: ν , modo de vaciado: ρ , modo de rotación: δ . Tiempo de contacto: 24 h, Concentración inicial de P: 800 ppm.	119
Figura 5.8. Patrón de XRD de OPES calcinado después de la adsorción de P, para OPES-1: 1 a pH 10 y pH 6 y para OPES-2: 1 a pH 6. Tiempo de contacto: 24 h, Concentración inicial de P: 800 ppm.	120
Figura 5.9. Principales reacciones y especies a pH 4-6 y pH 8- 10.	122
Figura 5.10. Adsorción de P presente en agua residual doméstica sobre OPES-2:1 y OPES-1:1.	123
Figura 5.11. Solubilidad de fósforo en ácido fórmico (AF) al 2% y agua desionizada (DW).	124

Capítulo 6

Figura 6.1. Principales resultados encontrados en este trabajo.	134
--	-----

LISTA DE ANEXOS

ANEXOS	139
ANEXO A – Capítulo 3	140
Table A.1. Equation kinetic models.	140
Table A.2. Equations models isotherms.	141
Table A.3. Biomass analysis data.....	142
Table A.4. Parameters for the different kinetic models for the adsorption of MB on OP, AZOP-550 and AHOP.....	143
Table A.5. Total energy (u.a.) of all systems	147
Fig. A.1. FTIR spectra of calcined materials at different temperatures.	142
Fig. A.2. pH_{PZC} of adsorbent materials. A: OP; B: AZOP-550; C: AHOP.	144
Fig. A.3. Graphs of the adsorbents (OP, AHOP and AZOP-550) for kinetic models with the equation (C_0 50 mg L ⁻¹).	145
Fig. A.4. Graphs of the adsorbents (OP, AHOP and AZOP-550) for isotherm models with the equation.	146
ANEXO B	148
Figura B.1. Comparación de la eficiencia de eliminación de Cd ²⁺ y el pH de la solución para los diferentes materiales adsorbentes.	148
ANEXO C – Capítulo 4	149
Tabla C.1. Parámetros de las isothermas en la adsorción de MB Cd ²⁺ con OP.	149
Figura C.1. Tiempo óptimo de contacto para MB y Cd ²⁺ sobre el material adsorbente OP.	149
ANEXO D – Capítulo 5	150
Tabla D.1. Parámetros de los modelos cinéticos, usando la ecuación lineal y no lineal, en la adsorción de P con OPES-1:1.....	151
Tabla D.2. Parámetros de las isothermas en la adsorción de P.	151
Figura D.1. Espectros FTIR después de adsorción a diferentes pH	150

Capítulo 1

Estado del Arte y justificación

1.1 Contaminantes en el agua

La presencia de diversos contaminantes en las aguas residuales derivados de los procesos industriales, es una problemática ambiental existente que cada vez se hace mayor y afecta negativamente tanto al medio ambiente como a la salud de las personas [10], [11]. A través de los años, la contaminación de las aguas ha incrementado como consecuencia del desarrollo del sector industrial, en el cual se desechan altas cantidades de productos contaminantes provenientes de los procesos de fabricación de bienes y servicios. Existen diferentes tipos de contaminantes en el agua, entre los que se destacan los microorganismos patógenos, los compuestos orgánicos, las sustancias químicas inorgánicas, entre otros [12]. La remoción efectiva de los diferentes tipos de contaminantes presentes en el agua es un desafío para los procesos de tratamiento de aguas residuales. Este trabajo se centró en el estudio de la eliminación de tres contaminantes de diferente naturaleza química: el azul de metileno, el anión fosfato y el catión Cd^{2+} . A continuación, se muestra una descripción de los contaminantes mencionados anteriormente, abordando de manera muy específica todas sus características y problemáticas [13].

1.1.1 Azul de metileno

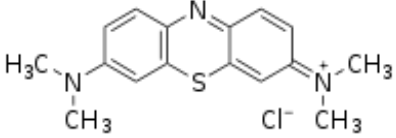
El azul de metileno (MB) es un colorante de naturaleza orgánica. Es un compuesto químico heterocíclico aromático y sus principales propiedades fisicoquímicas se pueden ver en la Tabla 1.1. Este colorante catiónico tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en

agua o en alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol. El MB se utiliza principalmente para colorear una amplia gama de productos en las industrias textil, litográfica, de pintura, fabricación de papel, cuero y cosmética [5], [14], [15]. Por tanto, el crecimiento de estas industrias contribuye de forma significativa en la contaminación del agua.

Existen regulaciones ambientales, las cuales establecen los límites máximos permisibles sobre la presencia de colorantes en las aguas residuales. Con estas leyes, las industrias deben garantizar que sus aguas de descarga cumplan con los estándares de calidad de aguas residuales. En este sentido, la organización mundial de la salud (OMS), establece que 15 unidades de color verdadero (UCV) es el límite máximo permisible de color presente en las aguas [16]. Además, diferentes estudios han citado que la concentración de colorantes en aguas de descarga que van al medio ambiente debe estar por debajo de 1 mg/L [17], [18].

La contaminación de MB en los cuerpos de agua tiene impactos negativos desde diferentes ámbitos. Uno de estos es la contaminación visual, que se observa incluso en concentraciones muy bajas. Además, esta coloración puede ocasionar una alteración en la vida de los ecosistemas acuáticos, ya que afecta las actividades fotosintéticas, dado que se reduce la penetración de la luz solar y se agota el nivel de oxígeno presente en el agua. Finalmente, los riesgos a la salud de las personas van desde aparición de enfermedades en la piel, trastornos oculares, hasta problemas respiratorios y trastornos digestivos por consumo de agua contaminada que pueden conducir al riesgo potencial de cáncer [11], [19].

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del azul de metileno

Formula estructural	
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masa molar (g/mol)	319.85
Densidad (g/cm ³)	1.757
pK _a [20]	3.8
λ = Longitud de onda de máxima absorción (nm)	665

1.1.2 El fósforo

El fósforo (P), es uno de los bioelementos esenciales para todos los organismos vivos y es no renovable, es decir existe una fuente finita para su obtención. Adicionalmente, el P es un nutriente importante para el crecimiento de las plantas y se usa como materia prima en la industria de fertilizantes artificiales. Las prácticas agrícolas modernas exigen un suministro permanente de fertilizantes de fosfato para mantener la producción, lo cual ha generado la explotación exagerada de este recurso, y por tanto el problema relacionado con la disminución del fósforo disponible. También es útil en la fabricación de detergentes, suavizantes de agua, fuegos artificiales, plaguicidas y como aditivos en la industria del vidrio y acero [21][22]. Actividades tales como, la agricultura y la ganadería, generan desechos con alta concentración de nutrientes, entre ellos el fósforo. Si éste no se trata adecuadamente, llega a los cuerpos de agua causando la eutrofización. Este fenómeno ocasiona el crecimiento exagerado de algas y plantas, evitando que la luz solar penetre en las capas inferiores; lo que ocasiona graves problemas en un ecosistema acuático, ya que las plantas no pueden realizar el proceso de fotosíntesis y la vegetación acuática muere, por lo que la calidad del agua es fuertemente afectada [23]. Previos reportes han indicado que el nivel máximo permitido para la disposición de este elemento en aguas potables y residuales es de 0.05 y 0.5 mg/L, respectivamente [24].

Una de las principales formas en la que se encuentra el fósforo en las aguas es como ortofosfatos, los cuales (ver Figura 1.1) dependiendo del pH de la solución y sus constantes de disociación ($pK_1 = 2.21$, $pK_2 = 7.21$ y $pK_3 = 12.67$) pueden adquirir las siguientes estructuras: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} . Los ortofosfatos son la única forma que pueden asimilar la mayoría de las plantas, y por ello, es el principal objeto de recuperación de fósforo [25].

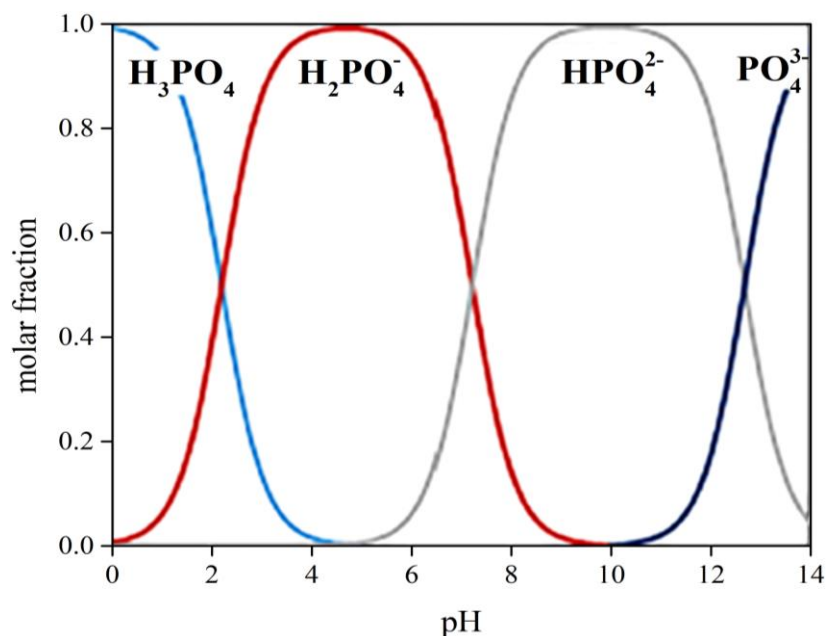


Figura 1.1. Especies de fosfatos en función del pH [25].

1.1.3 El Cadmio

El cadmio (Cd) es un elemento no esencial para los sistemas biológicos, es de naturaleza tóxica y tiene propiedades similares a las de otros metales pesados; es decir, alta estabilidad, resistencia a la degradación y se bioacumula a lo largo de la cadena alimentaria [7], [26]. Un alto contenido de Cd acumulado en el cuerpo, afecta las actividades enzimáticas, dando lugar a una variedad de enfermedades, principalmente en los riñones y en los sistemas óseo y respiratorio; además, el Cd está clasificado como carcinógeno para los seres humanos [27]. La contaminación por cadmio en aguas está aumentando significativamente, debido al rápido desarrollo de muchas industrias químicas. Éste se utiliza comúnmente en la fabricación de baterías, galvanizado del acero, tintas de impresión y la producción de fertilizantes fosfatados artificiales. La presencia de Cd en los efluentes de estas industrias contamina el medio ambiente. De ahí que, se ha prestado gran atención a la contaminación por Cd y se han tomado medidas importantes estableciendo regulaciones internacionales con un límite de descarga permitida de Cd en aguas residuales entre 0.003 y 0.005 mg/L [28], [29].

El cadmio es un metal pesado con características hidroquímicas específicas que provocan su movilidad potencial en las aguas. El cadmio es considerado un ácido de Lewis blando (aceptor de electrones) que tiene tendencia a enlazarse a bases blandas (especies que poseen una carga negativa o un par de electrones para compartir) [10]. El pH juega un papel determinante con respecto a la forma en la cual está presente el cadmio en los sistemas acuosos. En la Figura 1.2 se presenta el diagrama de especiación de los complejos de cadmio presentes en soluciones acuosas en función del pH. Puede observarse que el cadmio permanece en solución como Cd^{2+} a un pH casi neutro ($< 6,5$) [30], [31].

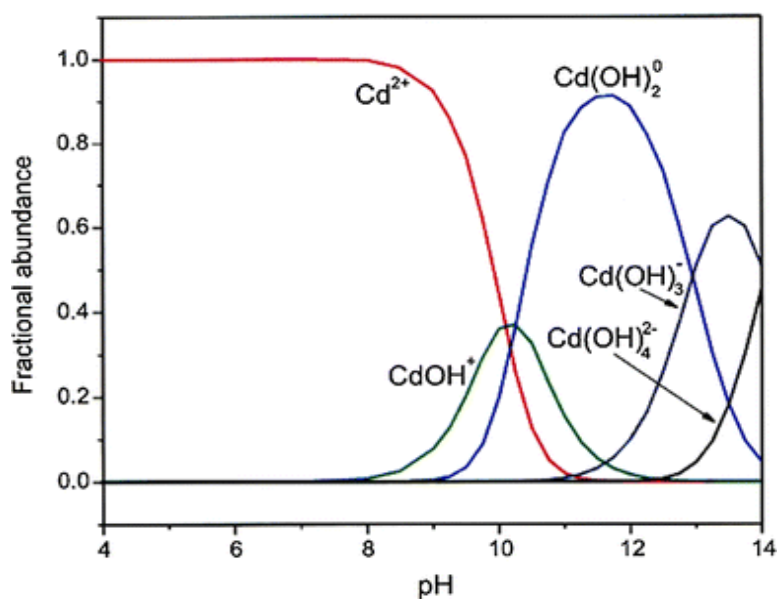


Figura 1.2. Diagrama de especiación de los complejos de cadmio presentes en soluciones acuosas [32].

1.2 Tratamientos para la eliminación de los contaminantes en las aguas.

Debido a la problemática generada por la presencia de dichos contaminantes en el agua, es necesario buscar alternativas para eliminarlos. En la actualidad, existen varios métodos para el tratamiento de los efluentes que contienen diferentes tipos de contaminantes. Las técnicas existentes pueden dividirse en tres categorías: (1) biológicos, los cuales incorporan alguna forma de organismo vivo en su proceso; (2) químicos, los más conocidos son procesos de

oxidación avanzada, procesos electroquímicos, la oxidación, la ozonización y la irradiación ultravioleta; (3) físicos, los más comunes dentro de esta categoría son adsorción, coagulación o floculación, intercambio iónico, filtración por membrana, nanofiltración, ultrafiltración y osmosis inversa [17]. Sin embargo, la mayoría de los métodos mencionados anteriormente presenta desventajas tales como costos elevados, una alta producción de subproductos al final del proceso, la generación de contaminantes secundarios tóxicos, un alto consumo energético y condiciones especiales para el crecimiento y desarrollo de microorganismos. Entre los métodos mencionados anteriormente, la adsorción ha encontrado amplia aplicación debido a que es un procedimiento simple, de fácil adaptación en los sistemas existentes de tratamiento de aguas residuales y muy eficiente para la remoción de diferentes contaminantes presentes en aguas [13], [33].

Aunque los primeros estudios de adsorción se enfocaron en remover un sólo tipo de contaminante (sistemas monocomponente), es bien sabido que las aguas residuales son una mezcla compleja de diferentes contaminantes [3], [12]. De allí que, los estudios que implican la eliminación simultánea de contaminantes de diferente naturaleza química (sistemas multicomponente), constituyen un tema de creciente interés en la actualidad.

1.2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso en el que la especie a eliminar es retenida en la superficie de un material adsorbente, involucrando interacciones físicas y/o químicas en la superficie de dicho material. El proceso de adsorción se produce entre una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida o gaseosa que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas. Debido a la afinidad del adsorbente por el adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado mediante diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido. La afinidad del adsorbente por el adsorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida [17], [34].

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción se clasifica en dos tipos [7]:

a) *Adsorción física o de Van der Waals*: El adsorbato está unido a la superficie por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles, idénticas a las fuerzas moleculares de cohesión que están implicadas en la condensación del vapor sobre los líquidos. La energía de adsorción es baja ($< 8 \text{ KJ / mol}$)

b) *Adsorción química o quimisorción*: Implica cambiar o compartir electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, resultando en una reacción química. El enlace formado entre el adsorbato y el adsorbente es esencialmente un enlace químico y es más fuerte que en la adsorción física. La energía de adsorción es mayor ($> 8 \text{ KJ / mol}$).

Existen diferentes variables que pueden afectar el proceso de adsorción, algunas relativas al medio y otras dependientes de las especies que interactúan [35]. Entre las más importantes se encuentran:

- pH de la solución: el pH de la disolución acuosa afecta tanto las propiedades superficiales del material como la forma química del compuesto a eliminar, y es el factor más importante en la adsorción de especies de naturaleza catiónica, aniónica y neutras [36].
- Temperatura: Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción puede ser positivo o negativo. Generalmente se da el primer caso, indicando que el proceso es endotérmico y se favorece con la temperatura. A pesar de ello, las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre el proceso de adsorción [37].
- Concentración del adsorbato: La fuerza iónica de la solución determina la intensidad de la adsorción, pues la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en soluciones diluidas que concentradas [2].
- Masa del adsorbente: A pesar de que no influye en el equilibrio de adsorción, es un parámetro que condiciona hasta cierto punto la velocidad del proceso, siendo más rápido cuanto mayor sea la dosis del material adsorbente [38].

- Presencia de otras especies: La presencia de otros compuestos en la solución hace que éstos puedan competir con el adsorbato de interés por los sitios de unión, disminuyendo la retención del mismo [39].
- Tiempo de contacto: La velocidad de interacción entre el adsorbato y el adsorbente puede tener una mayor tasa de adsorción si el tiempo de contacto es largo. Dependiendo de las características del adsorbente y su eficiencia, el tiempo óptimo requerido para la eliminación del adsorbato disminuye [17].

Uno de los principales retos de investigación en el área de la adsorción, está relacionado con el desarrollo de materiales adsorbentes de bajo costo y alta efectividad. De allí que la obtención de adsorbentes a partir de residuos agroindustriales, representa una buena alternativa para disminuir los costos de operación asociados a éste método de eliminación de contaminantes en aguas [13], [40]; y reducir el costo implicado en la disposición de residuos agroindustriales.

1.2.1.1 Materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa o cristalina. En la literatura, se ha propuesto el uso de una amplia variedad de materiales como adsorbentes de contaminantes de diferente naturaleza. Entre éstos se destacan el carbón activado, los nanotubos de carbono, materiales magnéticos, resinas sintéticas, y materiales disponibles de forma natural como las zeolitas, arcillas, entre otros. Sin embargo, los adsorbentes naturales por lo general requieren un tratamiento adicional para mejorar su efectividad [40].

Entre las principales características de un buen material adsorbente se encuentran: alta área superficial, alta porosidad y un tamaño de partícula pequeño. Además, debe tener buenas propiedades mecánicas como la resistencia a la abrasión, alta remoción del contaminante en cortos períodos de tiempo y variedad de grupos funcionales que puedan actuar como sitios activos para la adsorción de las moléculas del contaminante [41].

Sin embargo, es muy importante durante el proceso de elección del adsorbente, tener en cuenta otros factores como un bajo costo de producción, una alta capacidad de adsorción, la posibilidad de aplicarlo a una amplia variedad de especies, la selectividad en presencia de

otros contaminantes (tales como sales, metales pesados, etc) y otras características que puedan ser importantes para su aplicación en aguas residuales [42].

En los últimos años, se ha prestado gran atención a la obtención de biochar para ser usado como adsorbente, este es producido por la descomposición térmica de biomasa residual [13]. La alta disponibilidad, el bajo costo de producción y su potencial para la generación de materiales con propiedades fisicoquímicas adecuadas para su uso como adsorbente, lo convierten en un material muy atractivo [13]. Entre los principales residuos agroindustriales usados se encuentran la borra de café, los residuos de la palma de aceite, el bagazo de caña de azúcar, las cáscaras de diferentes frutas, el aserrín, entre otros [43].

De acuerdo con lo anterior, las propiedades fisicoquímicas que influyen en el comportamiento de adsorción de los diferentes materiales adsorbentes incluyen el área superficial, la porosidad, el pH, la densidad de carga superficial, los grupos funcionales y el contenido mineral. A partir de estas características se puede tener un panorama de cómo será la interacción entre el adsorbente y el contaminante durante el proceso de adsorción.

Existen diferentes técnicas para obtener los biochar derivados de los residuos agroindustriales, con el fin de mejorar las características de los materiales para lograr mayores capacidades de adsorción frente a un contaminante determinado. A continuación, en la Tabla 1.2 se establecen los diferentes métodos de activación.

Tabla 1.2. Tipos de métodos de activación durante la obtención del adsorbente

Métodos de activación	Descripción	Característica
Tratamiento previo	Lavado y secado del precursor.	Elimina impurezas y otros compuestos presentes en la superficie.
Activación física o térmica	Tratamiento térmico en atmósfera oxidante o pirólisis a temperaturas < 800°C.	Aumenta el área superficial y el volumen de los poros.

Activación química	Impregnación con un agente químico (NaOH, ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ , Fe ₂ O ₃).	Aumenta la presencia de variados grupos funcionales en la superficie del adsorbente.
Activación termoquímica	Impregnación con un agente químico (NaOH, ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ , Fe ₂ O ₃), seguido de un tratamiento térmico o pirólisis.	Aumenta el área superficial y los diferentes grupos funcionales.
Mezcla de diferentes residuos agroindustriales + activación térmica	Se realiza una mezcla de diferentes biomásas y proporciones, seguido de un tratamiento térmico en atmósfera oxidante o pirólisis a temperaturas < 900°C.	Las características de cada precursor se complementan para obtener un producto mejorado.

La selección del material precursor y del método de activación para la obtención del adsorbente, serán determinantes en la generación de las diferentes propiedades fisicoquímicas que permitirán definir la versatilidad del material preparado para la eliminación de contaminantes de diferente naturaleza en sistemas acuosos. A continuación, en la Tabla 1.3 se puede identificar que, de acuerdo con el tipo de modificación, se pueden obtener materiales con grupos funcionales determinados, variedad de áreas superficiales y condiciones específicas de acuerdo con las propiedades que requiera el contaminante a ser eliminado.

Tabla 1.3. Propiedades de algunos materiales adsorbentes dependiendo del método de transformación.

Adsorbente	Contaminante	Método de activación	Propiedades de caracterización			Ref.
			Área BET (m ² g ⁻¹)	Análisis FTIR (grupo funcionales generados)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	
Hojas de guayaba (activadas)	Cd ²⁺	Activación química con NaOH	100.76	Enlaces O-H, C-H, C=C y -SO ₃	19.2	[44]
Hojas de piña	MB	Activación termoquímica usando ZnCl ₂ (500°C)	1002	Enlaces C-O, C-H, C-O-C, N-H y O-H	288.34	[45]
Desechos de cangrejo	P	Pirólisis a 800°C	-	CaCO ₃ , CaO y Ca(OH) ₂	70.9	[46]
Residuos de pino	Cd ²⁺	Pirólisis a 600°C	189.6	C=C, COH y COOH	85.8	[47]
Paja de trigo	MB	Activación química con K ₂ S ₂ O ₈ y DMAEMA	-	Enlaces O-H, C-H, C-O-C, C=C, C=O y COO ⁻	506	[48]

Cáscara de huevo y fibra de palma	P	Mezcla de precursores y pirólisis a 600°C	-	CaCO ₃ y Ca(OH) ₂	72	[49]
--	---	---	---	--	----	------

- Uso de la cáscara de naranja como adsorbente

La naranja dulce (*Citrus sinensis Osbeckes*) es una de las frutas más saludables y consumida en el mundo. Tiene un alto contenido de vitamina C. Su contenido es básicamente 45% de zumo, 20 a 40% de piel y un 20 a 30% de pulpa y semillas. Aproximadamente un 90% de su contenido es agua con un 5% de azúcares. La naranja es el fruto obtenido del naranjo dulce (nombre científico: *Citrus × sinensis*), un antiguo árbol híbrido originario de India, Vietnam y el sureste de China [50].

La producción de naranja en Colombia asciende a 497.226 toneladas por año. Su principal consumo es en el mercado en fresco, es decir, se emplea en la obtención de jugo recién exprimido en hogares, restaurantes, puestos ambulantes, cadenas hoteleras, entre otros [51].

Después de consumir la naranja, es importante tener en cuenta los residuos que se generan, los cuales están constituidos principalmente por cáscaras, semillas y membranas capilares. En Colombia, las empresas de jugos cítricos desechan entre 15 y 25 toneladas de cáscara de naranja por semana, generando alta cantidad de residuos, de los cuales una parte es usada para extraer pectina, limoneno [52], [53] y biopolímeros naturales que se utilizan en la industria alimentaria y farmacéutica [54]. El residuo remanente se desecha sin algún tipo de aprovechamiento. El mayor interés es buscar darles un valor agregado a los residuos y al mismo tiempo disminuir el impacto ambiental que estos producen.

Desde hace algunos años la cáscara de naranja se ha usado como adsorbente para eliminar diferentes tipos de contaminantes desde soluciones acuosas, y se han realizado diferentes tratamientos para mejorar sus propiedades fisicoquímicas, donde el lavado de la biomasa y los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, usando agentes químicos (ZnCl₂, H₃PO₄

y NaOH), entre otras [4], [55]–[59] son los más estudiados. La Tabla 1.4 muestra diferentes transformaciones que se han realizado a la cáscara de naranja y la aplicación que se le ha dado para la eliminación de diferentes contaminantes. Por ejemplo, la modificación de la cáscara de naranja con agentes químicos como el ZnCl_2 y H_3PO_4 , resultan ser muy efectivos para la adsorción de MB ya que se obtienen altas capacidades de adsorción, por la alta generación de porosidad y el aumento de grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente [4], [55]. De otro lado, la cáscara de naranja sin ningún tratamiento tiene muy buena afinidad para adsorción de Cd^{2+} , y esto es debido a que los grupos superficiales de la cáscara de naranja están cargados negativamente ($\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 3.5$) en aguas, por lo tanto, la interacción con el metal se da por medio de atracción electrostática [7]. Finalmente, la cáscara de naranja modificada con Fe^{3+} resulta ser muy eficiente para eliminar el P, ya que está demostrado que los adsorbentes magnéticos mejoran la capacidad de adsorción [6].

- Uso de la cáscara de huevo como adsorbente

El huevo es uno de los alimentos de mayor consumo a nivel mundial, debido a su alto valor nutricional y su bajo precio. La producción anual de huevo en Colombia es de 982.895 toneladas [60]. El alto consumo de huevo genera un elevado volumen de cáscara como residuo. La cáscara de huevo representa entre el 10 y el 12% de su peso y está conformada en un 94% de carbonato de calcio (CaCO_3), 1% de carbonato de magnesio (MgCO_3), 1% de fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y un 4% de materia orgánica [61]. Por lo tanto, la cáscara de huevo es un residuo rico en Ca que puede utilizarse como una fuente nueva y rentable de este elemento. Según las regulaciones de la Unión Europea (UE), la cáscara de huevo es un residuo peligroso por su alta disposición, el cual asciende a 250 mil toneladas anuales en todo el mundo, y esto implica encontrar alternativas para la disposición final de este residuo [49]. Los métodos de eliminación más comunes para la cáscaras de huevo son 26.6% como fertilizante, 21.1% como ingredientes de alimento para animales, 26.3% descartados en botaderos municipales y 15.8% usados en otras formas [62]. Debido a esta problemática, muchos investigadores se han interesado en buscar un aprovechamiento en diversas áreas de estos residuos. Específicamente en la adsorción de contaminantes, se han evaluado diferentes

modificaciones y tratamientos para producir adsorbentes a partir de la cáscara del huevo. Particularmente, al usar este residuo en la adsorción de fósforo, se ha demostrado que los tratamientos térmicos mejoran la capacidad de adsorción dado que se generan óxidos e hidróxidos de calcio, los cuales se han identificado como sitios activos en la adsorción de fosfato [63]. Además, se ha demostrado que la modificación de diferentes tipos de residuos agroindustriales con iones metálicos, como el calcio (contenido en la cáscara de huevo), mejora la capacidad de adsorción de aniones, tales como el fosfato [9]. En la Tabla 1.4 se muestran diferentes transformaciones que se han realizado a la cáscara de huevo y la aplicación que se le ha dado en la adsorción de fósforo. En el estudio realizado por Köse y Kivanç (2011) [63] determinaron que la cáscara de huevo calcinada a 800°C es un adsorbente eficaz y de gran disponibilidad para la eliminación de fosfato, ya que identificaron que tanto el CaCO_3 como el CaO son componentes importantes para adsorber el fósforo. Sin embargo, obtienen una baja capacidad de adsorción (23.02 mg g^{-1}) comparada con otros trabajos. En un estudio más reciente realizado por Liu, et al. (2019) se usó un adsorbente preparado a partir de una mezcla de cáscara de huevo y paja de arroz pirolizada a 800°C para eliminar el fosfato y obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 231 mg g^{-1} . Además, los compuestos de CaO adsorbidos con fosfato se pueden aplicar directamente como un fertilizante para mejorar las condiciones del suelo [64]. Los adsorbentes constituidos por mezclas de desechos agrícolas no han sido obtenidos mediante calcinación, el cuál es un método bastante sencillo y económico para la obtención de este tipo de materiales.

Tabla 1.4. Diferentes transformaciones de la cáscara de naranja y huevo aplicado a diferentes contaminantes.

Tratamiento	Contaminante	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	pH	Cinética de adsorción	Isoterma de adsorción	Mecanismos de adsorción	Referencia
Activación termoquímica usando ZnCl ₂ (800°C en atmósfera de N ₂)	MB	339.82	8	Pseudo-segundo orden y difusión intra-particula	Sips y Langmuir	Atracción electrostática, interacciones π – π, formaciones de enlaces de hidrógeno	[55]
Cáscara de naranja pirolizada a 800 ° C	MB	476	6	Pseudo-segundo orden	Langmuir	-	[5]
Cáscara de naranja lavada (OP) y activación	MB	14.16 para OP y 18.28 SOP	OP 4 y SOP 9	Pseudo-segundo orden y difusión intra-particula	Freundlich	Atracción electrostática	[56]

química usando NaOH (SOP)							
Activación química de la cáscara de naranja usando H ₃ PO ₄ .	MB	307.63	6.2	Pseudo-segundo orden	Langmuir	Atracción electrostática e interacciones $\pi - \pi$	[4]
Cáscara de naranja lavada	Cd ²⁺	59.5	7	-	Langmuir y Freundlich	Atracción electrostática y complejación	[7]
Cáscara de naranja pirolizada a 700 ° C	Cd ²⁺	114.69	7	Pseudo-segundo orden	Langmuir	Interacciones Cd- π y precipitación superficial	[65]
Cáscara de naranja lavada	Cd ²⁺	4.90	5	Pseudo-segundo orden	Langmuir	-	[66]
Cáscara de naranja	Cd ²⁺	76.92	7	Pseudo-segundo orden	Langmuir	Complejación e intercambio iónico	[67]

modificada con Fe ₂ O ₃								
Cáscara de naranja modificada con Fe ³⁺ y Fe ²⁺ y pirolizada a 250°C	P	1.24	-	-	Langmuir	Atracción electrostática	[6]	
Cáscara de huevo y paja de arroz (1:1) pirolizado a 800°C	P	231	7	Pseudo-segundo orden	Langmuir	Precipitación	[64]	
Cáscara de huevo calcinada en el horno a 800°C	P	23.02	5.65	Pseudo-segundo orden	Freundlich	Atracción electrostática	[63]	

1.2.1.2 Métodos de caracterización para los adsorbentes

Caracterizar los adsorbentes es muy importante dado que permite establecer propiedades físicas y químicas de la superficie del material, y así conocer la afinidad adsorbato-adsorbente que podría existir. Las principales propiedades que se investigan en los materiales adsorbentes son: área superficial, punto de carga cero (pH_{PZC}) y grupos funcionales en la superficie, las cuales son propiedades que determinan la capacidad de adsorción y la eficiencia de los adsorbentes [2], [13]. A continuación, en la Tabla 1.5, se presenta información de las principales técnicas de caracterización que se realizan a los materiales adsorbentes.

Tabla 1.5. Principales técnicas de caracterización de los materiales adsorbentes.

Técnica	Información
Análisis elemental	Determina el porcentaje de composición química en términos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno.
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Estudia la morfología y textura de la superficie del adsorbente. Mediante las imágenes de alta resolución que proporciona esta técnica, se evidencia la forma y tamaño de los poros del material adsorbente.
Análisis de adsorción-desorción de N_2	En este análisis se aplica la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y es posible determinar el área superficial BET y la porosidad del adsorbente.
Análisis termogravimétrico (TGA)	A medida que cambia la temperatura en el análisis, se obtiene una pérdida de masa del adsorbente y es posible determinar el contenido de humedad, material volátil, carbono fijo y cenizas en el material adsorbente.
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Identifica los grupos funcionales que están presentes en la superficie del adsorbente, antes y después de la adsorción.

Punto de carga cero (pH_{PZC})	Se define como el pH en el cual la carga superficial es igual a cero. Cuando el $pH > pH_{PZC}$ la densidad de carga del material es negativo, mientras que un $pH < pH_{PZC}$ la densidad de carga es positivo.
Titulación Boehm	Cuantifica los grupos ácidos (carboxílicos, lactónicos y fenólicos) y básicos que están presentes en la superficie de los adsorbentes.
Difracción de rayos X (DRX)	Permite la identificación y cuantificación de las fases cristalinas presentes en los adsorbentes.
Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	Determina la composición química del adsorbente, para los elementos que están comprendidos entre el Sodio ($Z = 11$) y el Uranio ($Z = 92$).

Después de obtener los materiales adsorbentes y realizar la caracterización para establecer las principales propiedades físicas y químicas, se debe estudiar su comportamiento frente al contaminante que se desea eliminar en el sistema monocomponente (presencia de un solo contaminante). Por lo general se realiza mediante modelos cinéticos y de equilibrio de adsorción. El primer tipo es referente al estudio de la cinética y el segundo tipo está relacionado con los estudios de isoterma.

1.2.1.3 Modelos de cinéticas e isoterma de adsorción

La cinética del proceso de adsorción es importante durante los estudios de adsorción, ya que indica la velocidad a la que un contaminante es removido de la solución por medio del material adsorbente y proporciona datos valiosos para la comprensión del mecanismo de adsorción. Estos modelos cinéticos incluyen principalmente las ecuaciones de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intraparticular. A continuación, en la Tabla 1.6 se describe cada uno de los modelos.

Tabla 1.6. Modelos de cinéticas de adsorción.

Pseudo-primer orden	
Supuesto	Asume que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la fisisorción, debido a la transferencia de masa del contaminante hacia la superficie del adsorbente [68]
Ecuación	$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1}{2.303} t$ <p>Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden (min^{-1}); q_t y q_e (mg/g) son las cantidades de adsorbato adsorbido en un tiempo t y en el equilibrio respectivamente, t (min) [69]. Al realizar una gráfica de $\log (q_e - q_t)$ en función del tiempo, los valores de q_e y k_1 pueden ser determinados a partir del intercepto y la pendiente, respectivamente.</p>
Pseudo-segundo orden	
Supuesto	Asume que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la quimisorción, y predice que la velocidad de adsorción está directamente relacionada con el cuadrado del número de sitios de adsorción desocupados [21]
Ecuación	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ <p>Donde q_e y q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente, y k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo-orden (g/mg min) [70]. Basados en los datos experimentales de q_t y t, la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y la constante de velocidad de pseudo-segundo-orden (k_2) pueden ser determinadas de la pendiente y el intercepto, respectivamente, de un gráfico de t/q_t vs t.</p>
Difusión intra-particular	
Supuesto	Asume que el mecanismo de adsorción se desarrolla mediante diferentes pasos: difusión externa, difusión en el poro y adsorción en la superficie del poro [40]
Ecuación	$q_t = k_{di} \sqrt{t} + C_i$ <p>Donde k_{di} es la constante de velocidad de difusión intra-particular (mg/g $\text{min}^{1/2}$). El parámetro C_i (mg/g) da información acerca del grosor de la capa</p>

límite. Los valores de k_{di} y C_i pueden ser calculados de la pendiente y el intercepto al graficar q_t vs \sqrt{t} .

Las isothermas de adsorción son útiles para describir cómo un contaminante interactúa con los materiales adsorbentes, y son vitales para optimizar el uso de dichos adsorbentes, indicando por medio de sus parámetros los posibles mecanismos de adsorción, lo cual permite un diseño eficiente de los sistemas de adsorción. Los modelos más frecuentes en la literatura son Langmuir, Freundlich, Temkin, los cuales se describen a continuación.

Tabla 1.7. Modelos de isothermas de adsorción

Modelo de isoterma de Langmuir	
Supuesto	<p>Asume lo siguiente: (i) una molécula (adsorbato) ocupa un solo sitio en el adsorbente que tiene una superficie homogénea, y todos los sitios tienen la misma energía; (ii) cuando todos los sitios de adsorción están ocupados, el adsorbente se satura (con una capacidad de Q_{\max}) y no habrá más adsorción en los sitios ocupados; (iii) el adsorbato forma una única superficie (monocapa); (iv) no existe interacción entre moléculas adsorbidas [21], [71]</p>
Ecuación	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$ <p>Donde C_e y Q_e representan la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L) y la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), respectivamente. Q_m indica la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y la constante K_L es la constante de Langmuir (L/g). Al graficar C_e/Q_e vs C_e, se obtienen líneas rectas, de donde K_L y Q_m se pueden calcular usando el intercepto y la pendiente, respectivamente.</p>
Factor de separación adimensional (R_L)	<p>En el modelo de Langmuir por medio del factor de separación adimensional (R_L) también se puede decir si el proceso de adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$), desfavorable ($R_L > 1$) o irreversible ($R_L = 0$). El factor de separación adimensional (R_L) se calcula de la siguiente manera:</p>

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Donde R_L es el factor de separación adimensional, K_L es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración inicial del adsorbato.

Modelo de isoterma de Freundlich

Supuesto Es útil para describir datos de equilibrio y características de adsorción para sistemas heterogéneos. Los supuestos del modelo de Freundlich son: (i) la energía de adsorción disminuye logarítmicamente con el incremento lineal del número de sitios ocupados, y (ii) no existe límite para la cantidad de adsorbato que pueda unirse a la superficie del adsorbente (multicapa) [21], [72].

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Ecuación Donde K_F es la constante de Freundlich, la cual presenta altos valores cuando el adsorbato tiene mayor afinidad hacia los sitios de adsorción o enlace y la constante n es el factor de heterogeneidad. K_F y n se pueden determinar del intercepto y pendiente de la relación lineal de $\log Q_e$ vs $\log C_e$.

Modelo de isoterma de Temkin

Supuesto Se basa en el supuesto de que el calor de la adsorción disminuye linealmente con un aumento de la cobertura del adsorbente [73]

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$$

Ecuación Donde C_e y q_e representan la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L) y la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), respectivamente, b es la constante asociada con el calor de la adsorción (kJ/mol); K_T es la constante de Temkin (L/g); T es la temperatura (K) y R es la constante de los gases (0.008314 kJ/mol K). Al graficar q_e en función de $\ln C_e$, se obtienen las constantes, donde K_T y b se pueden calcular usando el intercepto y la pendiente, respectivamente

Por lo general, la literatura ha reportado que el modelo de pseudo segundo orden es el modelo que mejor ajuste tiene en los contaminantes estudiados (MB, P y Cd^{2+}), indicando que la quimisorción es la etapa que determina el proceso de adsorción [4], [21], [55], [74], [75]. En el caso de las isothermas de adsorción, Langmuir es el modelo más reportado en la gran mayoría de los casos, estableciendo que el proceso de adsorción se da en sitios homogéneos de la superficie del adsorbente [75]–[78].

En la Tabla 1.4, se hace una recopilación de diferentes transformaciones de la cáscara de naranja y huevo aplicado a contaminantes MB, P y Cd^{2+} , y se puede observar estas tendencias mencionadas en cuanto a las cinéticas e isothermas de adsorción.

1.2.1.4 Adsorción en sistemas multicomponente

La adsorción en sistemas multicomponentes propone muchos retos para la investigación, ya que en las aguas reales existen en simultáneo más de un contaminante, por lo que las interacciones que puedan presentarse entre las diferentes especies contaminantes en solución, afectará de manera positiva o negativa el proceso de remoción [79]. En las aguas residuales, las interacciones competitivas de diferentes especies químicas, a menudo controlan su biodisponibilidad y su movilidad, lo que se convierte en un reto al momento de proponer diferentes alternativas de tratamiento para la remoción de los diferentes contaminantes [80]. Por lo tanto, al estudiar la remoción de contaminantes en sistemas multicomponente, se busca evidenciar si existe una sinergia para la eliminación de ambos contaminantes, o si al contrario existen efectos competitivos que limitan la adsorción de uno o ambos contaminantes.

Como se mencionó anteriormente en la sección 1.3, existen diferentes factores que pueden afectar el proceso de adsorción, lo que confiere una mayor complejidad a la remoción de contaminantes en sistemas multicomponente. Por tanto, la selección de un buen adsorbente, es fundamental para lograr una remoción eficaz de los contaminantes en solución. Asociado a esto, también es importante conocer la naturaleza química de los contaminantes en solución, como las cargas superficiales, el peso iónico y la estructura molecular, ya que estos factores serán determinantes para que se lleve a cabo el proceso de adsorción. Otra variable muy importante para tener en cuenta es el pH, ya que puede afectar tanto al adsorbente como a los

contaminantes. Además, el aumento de la concentración de uno de los contaminantes es otra de las variables que puede tener un efecto sobre el proceso de adsorción. Por lo tanto, estudiar el comportamiento de los factores mencionados anteriormente es indispensable para ahondar en la comprensión de los fenómenos que ocurren en los procesos de adsorción en sistemas multicomponente [81], [82].

A través de la relación de las capacidades de adsorción (R_q) se pueden determinar el efecto que tienen dos contaminantes sobre el rendimiento del adsorbente en un sistema binario [83]. A continuación, se muestra la Ecuación (1):

$$R_q = \frac{q_{e,i}}{q_{0,i}} \quad (1)$$

Donde q_e , y q_0 , son las capacidades de adsorción del contaminante i en el sistema de componente binario y el sistema de componente único. La literatura ha informado que si $R_q > 1$, la adsorción del contaminante i fue promovido por el otro contaminante; si $R_q = 1$, no hay ningún efecto sobre la capacidad de adsorción del contaminante i ; Si $R_q < 1$, la adsorción del contaminante i fue inhibido por el otro contaminante.

Una de las mezclas más comúnmente encontrada en las aguas residuales es la de colorantes-metal. Algunas de las industrias que generan una alta cantidad de estos compuestos en conjunto son las industrias de cuero, textil, pinturas, tintes y farmacéutica [84]. Debido a esto, la mayoría de las mezclas de contaminantes se acumulan en el agua en concentraciones que superan los límites de descarga permitidos en el medio ambiente y aumentan los riesgos en la salud para los seres humanos, la vida acuática y todo el ecosistema. Por lo tanto, se debe encontrar un material adsorbente que funcione adecuadamente para la eliminación conjunta de ambos contaminantes.

Generalmente, el movimiento de metales pesados puede aumentar en solución acuosa cuando hay presencia de compuestos orgánicos. Esto hace que la matriz del agua sea más compleja, y por ello, aumenta la competencia entre los colorantes catiónicos y los metales pesados por los mismos sitios activos en el adsorbente. De esta manera, se puede disminuir la remoción de alguno de los contaminantes o incluso de ambos. Por otro lado, también podría haber

formación de complejos entre los metales pesados y los contaminantes orgánicos en solución acuosa [3].

En la Tabla 1.8, se presentan algunos estudios de sistemas multicomponentes usando azul de metileno y un metal pesado. Se observa que no se presenta una tendencia en cuanto a la existencia de efectos antagónicos, sinérgicos o la no interacción de los contaminantes. Como se mencionó anteriormente, esto se debe a que los adsorbentes son obtenidos de diversas formas, por lo tanto, los efectos dependen de las interacciones que se establezcan entre el contaminante y el adsorbente y de las características fisicoquímicas que tenga el material. Por ejemplo, en la adsorción simultánea de Cu (II) y MB, generalmente existe antagonismo para ambos contaminantes, porque compiten por los mismos sitios activos presentes en el adsorbente, y como resultado se obtiene una disminución en la capacidad de adsorción de Cu (II) y MB en el sistema multicomponente [79], [85]. Caso contrario ocurre en la adsorción simultánea de Cd²⁺ y MB, ya que existe un efecto sinérgico porque se mejora la capacidad de adsorción de Cd²⁺ en presencia de MB. Esto se debe principalmente a que podría interactuar de dos maneras diferentes en el sistema; es decir, por medio de las interacciones generadas directamente con la superficie del adsorbente y también debido a una interacción adicional con el colorante mediante la formación de complejos con este [83], [86]. Así tendría más alternativas para ser eliminado del sistema multicomponente y disminuir su concentración en la solución acuosa.

Tabla 1.8. Diferentes materiales usados en sistemas multicomponente de colorantes y metales pesados.

Adsorbente	Concentraciones del experimento (mg/L)	Adsorción monocomponente		Adsorción multicomponente		Efecto	Referencia
		Capacidad de adsorción (mg/g)		Capacidad de adsorción (mg/g)			
Hidrocarburo derivado del bambú como precursor	Cu (II) 100 / MB 200	Cu (II)	MB	Cu (II)	MB	Antagónico	[79]
	MB 700 / Cu (II) 80	119.1 0	870	94.14	287		
Biocomposite de silicato de magnesio y posterior carbonización hidrotermal	Cd (II) 60 / MB 100	Cd (II)	MB	Cd (II)	MB	Sinérgico (Cd (II) mostró un ligero incremento en la capacidad de adsorción en presencia de MB). Antagónico (MB fue afectada en su capacidad de adsorción por la presencia del Cd (II) en el sistema multicomponente)	[86]
	MB 180 / Cd (II) 50	104	325	108	200		

Levadura de panadería modificada con xantato	Cd (II) 100 / MB 50	Cd ²⁺	MB	Cd ²⁺	MB	Sinérgico (la capacidad de adsorción de Cd ²⁺ aumenta en presencia de MB). La capacidad de adsorción de MB casi no se ve afectada por la presencia de Cd ²⁺	[83]
	MB 50 / Cd (II) 50	224.5	56.25	267	57.88		
Paja de trigo lavada	Cu (II) 20 / MB 200	Cu (II)	MB	Cu (II)	MB	Antagónico	[85]
	MB 100 / Cu (II) 45	4.42	33.97	2.37	23.22		

1.2.1.5 Mecanismos de adsorción

Los mecanismos de adsorción son una descripción detallada que se realiza de los diferentes tipos de interacción que intervienen durante el proceso de adsorción entre el material adsorbente y el contaminante. Los mecanismos de adsorción se establecen luego de analizar las propiedades del material adsorbente antes y después del proceso de adsorción mediante diferentes técnicas de caracterización, y los resultados obtenidos de los modelos de cinéticas e isothermas, los cuales son muy importantes para identificar las interacciones químicas que están involucrados durante el proceso de adsorción [40].

Para proponer un mecanismo de adsorción, se deben tener en cuenta muchos parámetros que están involucrados, entre algunos se pueden mencionar, el tipo de contaminante (catiónico, aniónico, orgánico), el pH de la solución, el pH_{PZC} del material adsorbente, los grupos funcionales que están presentes, el tipo de tratamiento y método de activación que se aplicó al residuo agroindustrial, entre otros [69], [87]. Por lo tanto, dependiendo de todos los parámetros que estén involucrados, puede existir un único mecanismo de adsorción, o una mezcla de diversos mecanismos asociados a la eliminación de un contaminante en particular.

Los principales mecanismos de adsorción que han sido propuestos para la eliminación de los diferentes contaminantes son: interacción electrostática, interacción $\pi - \pi$, interacción por puentes de hidrógeno, precipitación, intercambio iónico, intercambio de ligandos, complejación de la esfera interna y complejación de la esfera externa [14], [88], [89]. A continuación, se dará una explicación más completa de cada uno de los mecanismos de adsorción mencionados anteriormente.

La interacción electrostática es uno de los mecanismos más estudiados y reportado para diferentes tipos de contaminantes. Este mecanismo se ve fuertemente influenciado por el pH de la solución y el pH_{PZC} del adsorbente. La interacción ocurre por medio de la atracción electrostática entre una carga positiva y una negativa. Si el pH de la solución es mayor al valor de pH_{PZC} del adsorbente, se puede establecer esta interacción para el MB y Cd^{2+} , ya que estos contaminantes tienen carga positiva y el material estaría cargado negativamente [87]. En el caso contrario, si el pH de la solución es inferior al valor de pH_{PZC} del adsorbente, el material estaría cargado positivamente y la carga que tienen los iones fosfato es negativa.

En comparación con otros mecanismos, las interacciones electrostáticas se consideran etapas de adsorción fáciles y reversibles [90].

Uno de los mecanismos que está involucrado en la adsorción de MB y P es la interacción por puentes de hidrógeno. El enlace de hidrógeno es el resultado de la interacción entre los átomos de hidrógeno presentes en los iones fosfato y los grupos que contienen oxígeno en la superficie del adsorbente; mientras que para el MB, la interacción se da entre el nitrógeno de la molécula del colorante y el grupo OH presente en la superficie del adsorbente [88], [91].

La interacción $\pi - \pi$, generalmente está presente en la adsorción de MB y Cd^{2+} , esta interacción ocurre entre la estructura aromática del material adsorbente y los pares libres de electrones del Cd^{2+} o los anillos tipo bencénico en la molécula de MB [11].

El intercambio iónico se relaciona con el reemplazo de iones, y pueden ser tipo catiónicos, dado que se intercambian iones cargados positivamente (cationes), o tipo aniónicos, que intercambian iones con carga negativa (aniones). El intercambio iónico interviene en el proceso de adsorción de fosfato y Cd^{2+} . El anión fosfato se podría intercambiar con óxidos, cloruros, sulfatos que pueden estar presente en la estructura del adsorbente y el catión Cd^{2+} se puede reemplazar por metales que están en la superficie del material [28], [92]. Este tipo de adsorción se considera reversible, ya que en la mayoría de los casos los iones se pueden recuperar del material adsorbente.

El mecanismo de adsorción por medio del intercambio de ligandos también está relacionado con el reemplazo de iones, específicamente, los grupos fosfato reemplazan a los grupos hidróxido y moléculas de agua que están presente en la superficie del adsorbente. La adsorción de fosfato por medio del intercambio de ligandos está relacionada con la formación de complejos de esfera interna, y esta complejación, comparada con el intercambio iónico, presenta una unión más fuerte de iones fosfato con el adsorbente [1].

La precipitación es otro de los mecanismos de adsorción que ocurre con el P y Cd^{2+} . La precipitación de las especies de fosfato es uno de los mecanismos más mencionados para este anión, especialmente para los materiales que son modificados con Ca, Mg, Al, Fe y La [46]. En el caso de Cd^{2+} , la precipitación puede formar compuestos insolubles [47], [69]. Por lo general, este proceso es rápido y los fosfatos precipitados no se recuperan fácilmente.

En la Figura 1.3, se puede observar un esquema de los mecanismos de adsorción expuestos para los contaminantes estudiados en este trabajo.

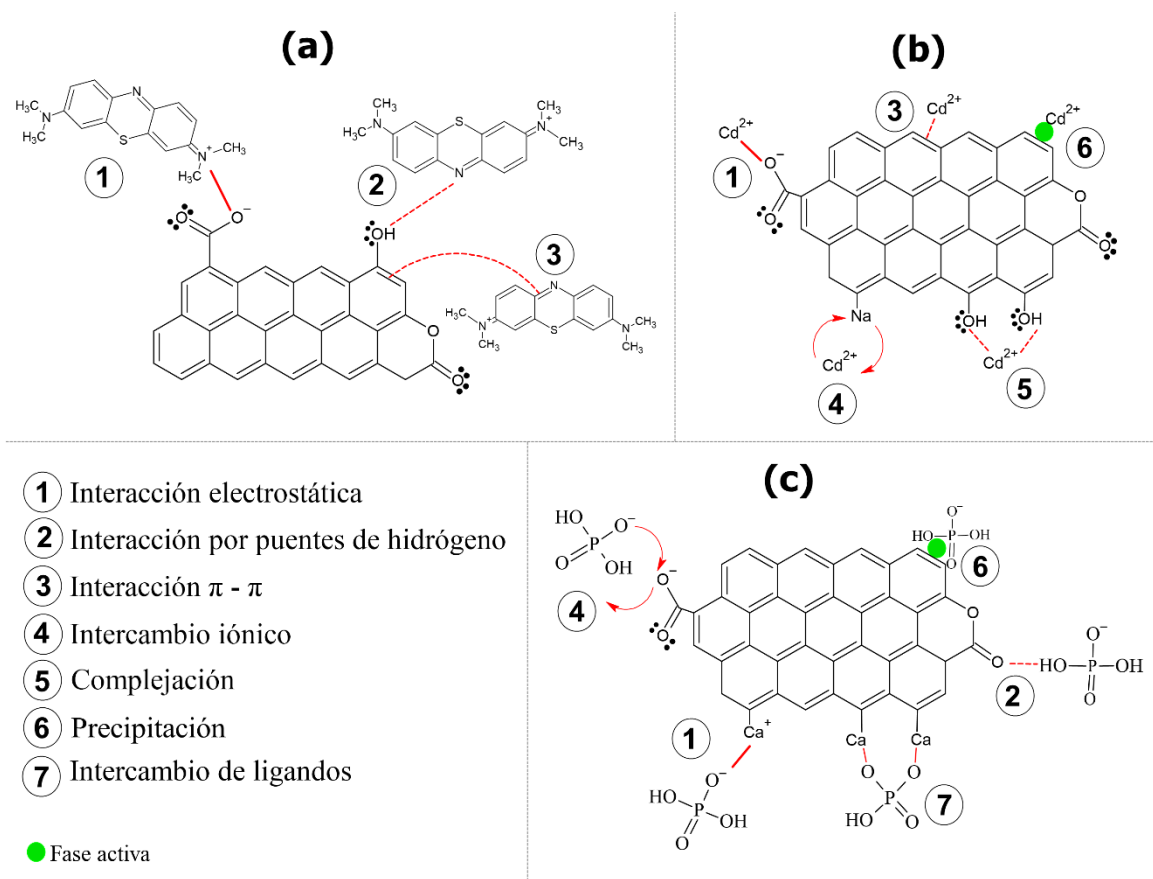


Figura 1.3. Principales mecanismos de adsorción presentes en la eliminación de contaminantes catiónicos, iónicos y orgánicos. (a) MB; (b) Cd^{2+} ; (c) P

En la gran mayoría de investigaciones en sistemas monocomponente se estudian todas las interacciones posibles que pueden existir entre el contaminante y el material adsorbente. Sin embargo, la mayoría de los estudios en sistemas multicomponente están enfocados a la modelación o identificación de los efectos de tipo sinérgicos o competitivos que pueden ocurrir entre los contaminantes implicados. M. Song, et al. 2019 [83], propusieron que las interacciones que gobiernan el proceso de adsorción para el sistema multicomponente de Cd^{2+} y MB sobre un material adsorbente obtenido a partir de levadura de panadería

modificada con xantato, corresponden a interacciones de tipo electrostáticas entre el MB y la superficie cargada negativamente del adsorbente, y la generación de sitios adicionales de enlace para el Cd^{2+} que ocurre como consecuencia de la formación de complejos entre la molécula de MB y el metal. Por tanto, un mayor entendimiento de las interacciones que pueden tener lugar durante el proceso de adsorción es clave para lograr mejorar la comprensión de los fenómenos implicados en los procesos de eliminación de contaminantes en aguas residuales (mezcla multicomponente de contaminantes).

1.3 Justificación

La contaminación del agua y la generación de altas cantidades de desechos agroindustriales sin algún tipo de aprovechamiento son dos problemas ambientales que requieren de estudio para plantear soluciones efectivas hacia el mejoramiento del medio ambiente [93], [94]. Por esta razón, el uso de los residuos agroindustriales para remover los contaminantes presentes en el agua es un reto en la actualidad [56], [57]. Este estudio está dirigido específicamente a los residuos de cáscara de naranja debido a que se ha reportado, que pueden ser usados como materiales adsorbentes para eliminar contaminantes inorgánicos y orgánicos desde sistemas acuosos [59], [74].

La mayoría de los estudios, evalúan matrices en las cuales solo existe un contaminante y no tienen en cuenta que en las aguas residuales hay diferentes tipos de contaminantes. Por esto, es importante estudiar sistemas multicomponente (binarios), para evaluar el comportamiento de un contaminante en presencia de otro, por ejemplo, un colorante y un metal pesado, para poder establecer si existe competencia o sinergia en la adsorción de alguno de los dos adsorbatos [79], [83], [95]. De este modo, tanto los estudios en los sistemas individuales y binarios de los diferentes contaminantes, como la caracterización fisicoquímica de los materiales adsorbentes antes y después del proceso de adsorción, conlleva a definir cuáles son los principales mecanismos de adsorción entre el adsorbente y los diferentes contaminantes.

La estrategia planteada para esta investigación consistió en realizar experimentos de adsorción en sistemas monocomponente y multicomponente, usando el azul de metileno como colorante, el Cd^{2+} como metal pesado y el fosfato como contaminante aniónico. La superficie de los adsorbentes se caracterizó usando diferentes técnicas de análisis para plantear posibles interacciones entre el adsorbente y los diferentes contaminantes y se evaluaron parámetros cinéticos y de isothermas para calcular la capacidad de adsorción y la favorabilidad del proceso de adsorción.

1.4 Referencias

- [1] I. W. Almanassra, G. Mckay, V. Kochkodan, M. Ali Atieh, and T. Al-Ansari, “A state of the art review on phosphate removal from water by biochars,” *Chem. Eng. J.*, vol. 409, p. 128211, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128211.
- [2] S. Afroze and T. K. Sen, “A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 229 (225), pp. 1–50, 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z A.
- [3] T. O. Ajiboye, O. A. Oyewo, and D. C. Onwudiwe, “Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review,” *Chemosphere*, vol. 262, p. 128379, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128379.
- [4] A. Guediri, A. Bouguettoucha, D. Chebli, N. Chafai, and A. Amrane, “Molecular dynamic simulation and DFT computational studies on the adsorption performances of methylene blue in aqueous solutions by orange peel-modified phosphoric acid,” *J. Mol. Struct. J.*, vol. 1202, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127290.
- [5] M. T. Amin, A. A. Alazba, and M. Shafiq, “Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 191, p. 735, 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7915-0.
- [6] B. Chen, Z. Chen, and S. Lv, “A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 716–723, 2011,

doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.067.

- [7] H. Nguyen, S. You, and H. Chao, “Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods : A comparison study,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 2671–2682, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.05.009.
- [8] S. Giraldo, I. Robles, L. A. Godínez, N. Acelas, and F. Elizabeth, “Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry,” *Sometido Mol.*, 2021.
- [9] R. Liu, L. Chi, X. Wang, Y. Sui, Y. Wang, and H. Arandiyana, “Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 5269–5286, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.08.008.
- [10] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, and M. Naushad, “Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029.
- [11] S. Fan et al., “Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions : Kinetics , isotherm , thermodynamic and mechanism,” *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 432–441, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.107.
- [12] B. E. Jiménez Cisneros, *La Contaminación Ambiental en México: Causas, efectos y tecnología apropiada*. México: Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A. C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA, 2001.
- [13] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, “Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water,” *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100233, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.
- [14] S. Fan, Y. Wang, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, and X. Li, “Removal of methylene blue

- from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 601–611, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.12.019.
- [15] W. Qian, X. Luo, X. Wang, M. Guo, and B. Li, “Ecotoxicology and Environmental Safety Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 157, no. March, pp. 300–306, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.03.088.
- [16] WHO, “WHO guidelines for drinking-water quality,” 2006. [Online]. Available: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq3/es/.
- [17] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [18] K. Mojsov, D. Andronikov, A. Janevski, A. Kuzelov, and S. Gaber, “The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents,” *Adv. Technol.*, vol. 5 (1), pp. 81–86, 2016, doi: 10.5937/savteh1601081m.
- [19] Y. Huan, “Acrylic acid grafted-multi-walled carbon nanotubes and their high-efficiency adsorption of methylene blue,” *J. Mater. Sci.*, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-04167-3.
- [20] J. J. Salazar-rabago, R. Leyva-ramos, J. Rivera-utrilla, R. Ocampo-perez, and F. J. Cerino-cordova, “Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 32–40, 2017, doi: 10.1016/j.serj.2016.11.009.
- [21] N. Y. Acelas, B. D. Martin, D. López, and B. Jefferson, “Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media,” *Chemosphere*, vol. 119, pp. 1353–1360, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.024.
- [22] A. Ramirez, S. Giraldo, J. García-Nunez, E. Flórez, and N. Acelas, “Phosphate

- removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column,” *J. Water Process Eng.*, vol. 26, no. October, pp. 131–137, 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.10.008.
- [23] J. Zhang et al., “Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(III) doped mesoporous silicates material,” *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 507–511, 2010, doi: 10.1016/S1001-0742(09)60141-8.
- [24] L. Chen et al., “Preferable removal of phosphate from water using hydrous zirconium oxide-based nanocomposite of high stability,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 284, pp. 35–42, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.048.
- [25] H. Bacelo, A. M. A. Pintor, S. C. R. Santos, R. A. R. Boaventura, and C. M. S. Botelho, “Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 381, p. 122566, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122566.
- [26] W. K. Kim et al., “Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures,” *Bioresour. Technol.*, vol. 138, pp. 266–270, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.186.
- [27] J. Godt et al., “The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health,” *J. Occup. Med. Toxicol.*, vol. 1 (22), pp. 1–6, 2006, doi: 10.1186/1745-6673-1-22.
- [28] K. Pyrzynska, “Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, p. 102795, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2018.11.040.
- [29] World Health Organization, “Guidelines for Drinking-water Quality,” 2011. doi: 10.1007/978-1-4020-4410-6_184.
- [30] A. Kubier, R. T. Wilkin, and T. Pichler, “Cadmium in soils and groundwater: A review,” *Appl. Geochemistry*, vol. 108, p. 104388, 2019, doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104388.
- [31] R. Leyva-Ramos, J. R. Rangel-Mendez, J. Mendoza-Barron, L. Fuentes-Rubio, and R. M. Guerrero-Coronado, “Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon,” *Water Sci. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 205–211, 1997, doi:

10.1016/S0273-1223(97)00132-7.

- [32] A. D. Davis, C. J. Webb, J. L. Sorensen, D. J. Dixon, and R. Hudson, “Geochemical thermodynamics of cadmium removal from water with limestone,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 77:37, pp. 1–5, 2018, doi: 10.1007/s12665-017-7205-5.
- [33] G. L. Noyola A., Morgan J., “Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales,” 2013. [Online]. Available: <http://es.slideshare.net/EdwinMamaniVilcapaza/seleccion-de-tecnologias-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales-municipales>.
- [34] A. K. Tovar Arce, “Valorización integral de cáscaras de naranja mediante extracción de pectina y elaboración de carbón activado,” Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, S.C., 2017.
- [35] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [36] Ihsanullah et al., “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes : Critical review of adsorption applications,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 157, pp. 141–161, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.039.
- [37] S. D. Reyes Ortega, “Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de verde malaquita- amarillo 5 en solución acuosa,” Universidad Autónoma del Estado de México, 2017.
- [38] G. Li et al., “Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar,” *Bioresour. Technol.*, vol. 206, pp. 16–22, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.12.087.
- [39] L. Fang, L. Li, Z. Qu, H. Xu, J. Xu, and N. Yan, “A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 342, pp. 617–624, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.072.
- [40] R. Tareq, N. Akter, and S. Azam, “Chapter 10 - Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation,” *Biochar from Biomass*

Waste, pp. 169–210, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8.

- [41] S. Giraldo, I. Robles, A. Ramirez, E. Flórez, and N. Acelas, “Mercury removal from wastewater using agroindustrial waste adsorbents,” *SN Appl. Sci.*, no. 30, p. 2: 1029, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2736-x.
- [42] J. Yu, B. Yue, X. Wu, Q. Liu, and F. Jiao, “Removal of mercury by adsorption : a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 6, pp. 5056–5076, 2016, doi: 10.1007/s11356-015-5880-x.
- [43] L. V. P. Gonzalez, S. P. M. Gómez, and P. A. G. Abad, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia,” *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.*, vol. 8, no. 2, pp. 141–150, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.22490/21456453.2040>.
- [44] O. Abdelwahab, Y. Ossama Fouad, N. K. Amin, and H. Mandor, “Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 34 (2), pp. 351–358, 2014, doi: 10.1002/ep.
- [45] M. N. Mahamad, M. A. Ahmad Zaini, and Z. A. Zakaria, “Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 102, pp. 274–280, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.03.009.
- [46] J. H. Park, J. J. Wang, R. Xiao, B. Zhou, R. D. Delaune, and D. C. Seo, “Effect of pyrolysis temperature on phosphate adsorption characteristics and mechanisms of crawfish char,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 525, pp. 143–151, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.04.078.
- [47] J. H. Park et al., “Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 553, pp. 298–307, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.06.032.
- [48] Q. Lin, K. Wang, M. Gao, Y. Bai, L. Chen, and H. Ma, “Effectively removal of cationic and anionic dyes by pH-sensitive amphoteric adsorbent derived from agricultural waste-wheat straw,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 76, pp. 65–72, 2017,

doi: 10.1016/j.jtice.2017.04.010.

- [49] S. Pérez, J. Muñoz-Sadaña, N. Acelas, and E. Flórez, “Phosphate removal from aqueous solutions by heat treatment of eggshell and palm fiber,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104684, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104684.
- [50] L. E. Allan Piguave and C. J. Vera Rosales, “Obtención de bebidas congeladas,” Universidad de Guayaquil, 2012.
- [51] DANE, “El cultivo de la naranja Valencia (*Citrus sinensis* [L .] Osbeck) y su producción como respuesta a la aplicación de correctivos y fertilizantes y al efecto de la polinización dirigida con abeja *Apis mellifera*,” *INSUMOS Y FACTORES Asoc. A LA Prod. Agropecu.*, vol. 52, p. 99, 2016.
- [52] N. Benitez Monsalve, “Con cáscaras de naranja, quieren mejorar la industria y el ambiente colombiano,” *La Opinión*, 2016. <https://www.laopinion.com.co/economia/con-cascaras-de-naranja-quieren-mejorar-la-industria-y-el-ambiente-colombiano-108367#OP>.
- [53] A. K. Tovar, L. A. Godínez, F. Espejel, R.-M. Ramírez-Zamora, and I. Robles, “Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach : Production of high-quality pectin and activated carbon,” *Waste Manag.*, vol. 85, pp. 202–213, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2018.12.029.
- [54] M. Kebaili, S. Djellali, M. Radjai, N. Drouiche, and H. Lounici, “Valorization of orange industry residues to form a natural coagulant and adsorbent,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 64, pp. 292–299, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.03.027.
- [55] J. K. Bediako et al., “Evaluation of orange peel-derived activated carbons for treatment of dye-contaminated wastewater tailings,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, pp. 1053–1068, 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07031-8.
- [56] T. A. Salman and M. I. Ali, “Potential Application of Natural and Modified Orange Peel as an Eco – friendly Adsorbent for Methylene Blue Dye,” *Iraqi J. Sci.*, vol. 57, no. February, pp. 1–13, 2016.
- [57] M. Boumediene, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, “Characterization

of two cellulosic waste materials (Orange and Almond Peels) and their use for the removal of Methylene Blue from aqueous solutions,” *Maderas. Cienc. y Tecnol.*, vol. 17, no. 1, pp. 69–84, 2015, doi: 10.4067/S0718-221X2015005000008.

- [58] A. Khalfaoui, I. Bendjamaa, T. Bensid, A. H. Meniai, and K. Derba, “Effect of calcination on orange peels characteristics: Application of an industrial dye adsorption,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 38, pp. 361–366, 2014, doi: 10.3303/CET1438061.
- [59] A. Andreas, J. Reinaldo, and K. Tertira, “A Study on The Adsorption Equilibrium and Kinetics of Methylene Blue onto Orange Peel Wastes as Biosorbents,” *2nd Int. Conf. Ind. Mech. Electr. Chem. Eng.*, pp. 59–62, 2016, doi: 10.1109 / ICIMECE.2016.7910435.
- [60] FENAVI, “Producción de huevos en Colombia,” FEDERACIÓN NACIONAL DE AVICULTORES DE COLOMBIA, 2021. <https://fenavi.org/informacion-estadistica/#1538665086683-1fa13793-f85c>.
- [61] A. Bedoya-Salazar and M. P. Valencia-González, “Usos potenciales de la cáscara de huevo de gallina (*Gallus gallus domesticus*): una revisión sistemática,” *Rev. Colomb. Cienc. Anim. - RECIA*, vol. 12 (2), p. e776, 2020, doi: 10.24188/recia.v12.n2.2020.776.
- [62] P. N. R. Burga Jacobi, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales de cáscara de huevo como insumo para la elaboración de pintura látex de color,” 2018.
- [63] T. E. Köse and B. Kivanç, “Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell,” *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 34–39, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.129.
- [64] X. Liu, F. Shen, and X. Qi, “Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw,” *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 694–702, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.227.
- [65] H. N. Tran, S. J. You, and H. P. Chao, “Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar,” *Waste Manag. Res.*,

vol. 34, no. 2, pp. 129–138, 2016, doi: 10.1177/0734242X15615698.

- [66] M. A. Mahmoud and M. M. El-Halwany, “Adsorption of Cadmium onto Orange Peels: Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics,” *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, vol. 5, no. 5, p. 1000238, 2014, doi: 10.4172/2157-7064.1000238.
- [67] V. K. Gupta and A. Nayak, “Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 180, pp. 81–90, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.006.
- [68] U. I. A, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, and M. Abdullahi, “Kinetics , equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, pp. 265–273, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.04.006.
- [69] H. Li, X. Dong, E. B. da Silva, L. M. de Oliveira, Y. Chen, and L. Q. Ma, “Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications,” *Chemosphere*, vol. 178, pp. 466–478, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.072.
- [70] X. Tan et al., “Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions,” *Chemosphere*, vol. 125, pp. 70–85, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- [71] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [72] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, no. 1, pp. 385–470, 1907.
- [73] M. J. Temkin and V. Pyzhev, “Recent modifications to Langmuir isotherms,” *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, vol. 12, pp. 217–222, 1940.
- [74] M. Boumediene, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, “Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto orange peel and desorption study,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1700–1711, 2018, doi: 10.26872/jmes.2018.9.6.190.
- [75] J. Park et al., “Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various

- pine tree residues and pyrolysis temperatures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 553, pp. 298–307, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.06.032.
- [76] M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, “Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 62, pp. 437–445, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.015.
- [77] E. Antunes, M. V. Jacob, G. Brodie, and P. A. Schneider, “Isotherms, kinetics and mechanism analysis of phosphorus recovery from aqueous solution by calcium-rich biochar produced from biosolids via microwave pyrolysis,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 395–403, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.011.
- [78] L. López, A. P. Ramirez, S. Giraldo, E. Flórez, and N. Y. Acelas, “Removal of dyes from aqueous solutions by adsorbent prepared from coffee residues,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1386, no. 1, doi: 10.1088/1742-6596/1386/1/012035.
- [79] B. Li, J. Lv, J. Guo, S. Fu, M. Guo, and P. Yang, “The polyaminocarboxylated modified hydrochar for efficient capturing methylene blue and Cu (II) from water,” *Bioresour. Technol.*, vol. 275, pp. 360–367, 2019, doi: j.biortech.2018.12.083.
- [80] B. E. Paternina Ruiz, M. N. Piol, A. B. Saralegui, N. Caracciolo, and S. P. Boeykens, “Remoción de iones metálicos de mezclas binarias usando dolomita,” *ESTEC Conf. Proc.*, vol. 2018, pp. 679–689, 2018, doi: 10.18502/keg.v3i1.1471.
- [81] C. R. Girish, “Multicomponent adsorption and the interaction between the adsorbent and the adsorbate: A review,” *Int. J. Mech. Eng. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 177–188, 2018.
- [82] R. A. Wuana, F. E. Okieimen, and R. N. Vesuwe, “Mixed contaminant interactions in soil: Implications for bioavailability, risk assessment and remediation,” *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 12, pp. 691–706, 2014, doi: 10.5897/AJEST2013.1624.
- [83] M. Song et al., “Simultaneous adsorption of Cd 2 + and methylene blue from aqueous

- solution using xanthate-modified baker ' s yeast,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 36 (6), pp. 869–879, 2019, doi: 10.1007/s11814-019-0283-1.
- [84] C. Ling, F. Q. Liu, C. Long, T. P. Chen, Q. Y. Wu, and A. M. Li, “Synergic removal and sequential recovery of acid black 1 and copper (II) with hyper-crosslinked resin and inside mechanisms,” *Chem. Eng. J.*, vol. 236, pp. 323–331, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.058.
- [85] Y. Wu, L. Zhang, C. Gao, J. Ma, X. Ma, and R. Han, “Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 12, pp. 3229–3234, 2009, doi: 10.1021/je900220q.
- [86] T. Xiong et al., “Insight into highly efficient removal of cadmium and methylene blue by eco-friendly magnesium silicate-hydrothermal carbon composite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1107–1117, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.115.
- [87] K. Gayathri and N. Palanisamy, “Methylene blue adsorption onto an eco-friendly modified polyacrylamide / graphite composites : Investigation of kinetics , equilibrium , and thermodynamic studies,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1577261.
- [88] S. I. Siddiqui, F. Zohra, and S. A. Chaudhry, “Nigella sativa seed based nanohybrid composite-Fe₂O₃ – SnO₂ / BC : A novel material for enhanced adsorptive removal of methylene blue from water,” *Environ. Res.*, vol. 178, no. August, p. 108667, 2019, doi: 10.1016/j.envres.2019.108667.
- [89] Z. Haider, M. Gao, W. Qiu, M. S. Islam, and Z. Song, “Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution,” *Chemosphere*, vol. 246, p. 125701, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125701.
- [90] A. A. Aryee, E. Dovi, R. Han, Z. Li, and L. Qu, “One novel composite based on functionalized magnetic peanut husk as adsorbent for efficient sequestration of phosphate and Congo red from solution: Characterization, equilibrium, kinetic and mechanism studies,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 598, pp. 69–82, 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.03.157.

- [91] L. Sellaoui et al., “Insights of the adsorption mechanism of methylene blue on brazilian berries seeds: Experiments, phenomenological modelling and DFT calculations,” *Chem. Eng. J.*, vol. 394, p. 125011, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125011.
- [92] S. Zhao, B. Wang, Q. Gao, Y. Gao, and S. Liu, “Adsorption of phosphorus by different biochars,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 50, no. 2, pp. 73–80, 2017, doi: 10.1080/00387010.2017.1287091.
- [93] F. S. Awad, K. M. AbouZied, W. M. Abou El-Maaty, A. M. El-Wakil, and M. S. El-Shall, “Effective removal of mercury(II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets,” *Arab. J. Chem.*, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.06.018.
- [94] M. Liu, J. Dong, W. Wang, M. Yang, Y. Gu, and R. Han, “Study of methylene blue adsorption from solution by magnetic graphene oxide composites,” *Desalin. Water Treat*, vol. 147, pp. 398–408, 2019.
- [95] V. Hernández-montoya, M. A. Pérez-cruz, D. I. Mendoza-castillo, and M. R. Moreno-virgen, “Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures,” *J. Environ. Manage.*, vol. 116, pp. 213–221, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.12.010.

Capítulo 2

Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

El residuo de cáscara de naranja con y sin transformación presenta alta capacidad de adsorción para remover fosfato, azul de metileno y Cd^{2+} de medios acuosos en sistemas monocomponente y/o multicomponente.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Determinar la capacidad de adsorción de fosfato, azul de metileno y Cd^{2+} en soluciones acuosas usando cáscaras de naranja con y sin modificación en sistemas mono y multicomponente.

2.2.2 Objetivos específicos

- Desarrollar materiales adsorbentes a partir de la cáscara de naranja, mediante diferentes transformaciones químicas y termoquímicas para su posterior uso como adsorbente de contaminantes en el agua.
- Evaluar la adsorción en sistemas monocomponente del fosfato, azul de metileno y Cd^{2+} desde soluciones acuosas usando los materiales adsorbentes obtenidos a partir de la cáscara de naranja y proponer un esquema de los mecanismos de adsorción.

- Evaluar el proceso de adsorción en sistemas multicomponente de azul de metileno y Cd^{2+} usando un material adsorbente obtenido a partir de la cáscara de naranja.

Capítulo 3

Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry

Artículo Aceptado: Molecules-1257784, 2021

Abstract

Chemical and thermochemical transformations were performed on orange peel to obtain materials that were characterized and further tested to explore their potential as adsorbents for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solutions. The results show the high potential of some of these materials for MB adsorption due not only to surface area of the resulting substrate but also to the chemistry of the corresponding surface functional groups. Fitting of the kinetic as well as the equilibrium experimental data to different models suggests that a variety of interactions are involved in MB adsorption. The overall capacities for these substrates (larger than 192.31 mg g^{-1}) were found to compare well with those reported for activated carbon and other adsorbents of agro-industrial origin. According to these results and complementary with theoretical study using Density Functional Theory (DFT) approximations, it was found the most important adsorption mechanisms of MB correspond to (i) electrostatic interactions; (ii) H-bonding and (iii) π (MB)- π (biochar) interactions. In view of these findings, it can be concluded that adsorbent materials obtained from orange peel, constitute a good alternative for the removal of MB dye from aqueous solutions.

3.1 Introduction

Contamination of water bodies by the continuous discharge of wastewater containing dyes from textile, paper, cosmetic and, pharmaceutical industries [1], [2], have caused a deterioration of aquatic ecosystems and, methylene blue (MB) is one of the most harmful basic/cationic dyes, used for dyeing products such as wood, silk, and cotton. [3]–[5] .

Reducing the organic dye contaminations, it is of great importance due to the inherent toxicity of the dye molecules and because these compounds decrease light penetration within water and all the photosynthetic processes are seriously affected. Therefore, several organic dye reduction techniques to remove the dye component from the wastewater have been developed. Adsorption compared to other treatment techniques, such as, chemical deposition, reverse osmosis, coagulation, and flocculation [6], [7] has been identified as a superior technology due to its low cost, high efficiency, ease of operation, wide variety of available adsorbents which can be used repeatedly for many cycles and proves to be very cost-effective [8].

Adsorbents produced from agro-industrial wastes are considered as an interesting alternative due to their high accessibility, low production cost, high porosity, variety of surface functional groups and high efficiency for dye removal [9]–[11]. In fact, it will help to solve the problem of agro-industrial waste disposal through the development of a circular economy with the efficient valorization of these wastes.

In Colombia, citrus juice companies discard between 15 and 25 tons of orange peel (OP) where only a fraction is employed to extract pectin, limonene [12] and, biopolymers used in the food and pharmaceutical industry [13]. The remaining residue is frequently disposed without any further use. Chemical and physical modifications of OP allow to design adsorbent materials to the efficient removal of organic contaminants, such as MB. For example, heat treatments at low temperatures allow to obtain adsorbent materials rich in oxygenated functional groups [14] and low surface areas [15]; while the use of chemical activating agents allows to modify both the surface area and the quantity and variety of surface functional groups. For example, $ZnCl_2$ allows generating adsorbent materials with

high surface area due to dehydration and elimination of the most volatile biomass components [16] while H_3PO_4 allows to generate a surface rich in oxygenated functional groups [17], such as carboxylic, lactonic and phenolic groups, which have been reported as active in the MB adsorption process. The combination of different biomass modification processes allows obtaining materials with varied physicochemical properties to be applied in the elimination of pollutants. Several authors have reported good adsorption properties for the material adsorbent produced from OP to remove MB from water with adsorption capacities ranging from 7.57 to 218 $mg\ g^{-1}$ or thermally transformed materials and for chemically transformed materials [18]–[21]. These properties are comparable with the ones reported for commercial activated carbons, where the maximum adsorption capacities are from 45 to 195 $mg\ g^{-1}$ [13], [21]–[25].

The main drawback is that most of the studies are focused on determining adsorption capacities [26] and characterizing the process through the application of kinetic and isotherm models [27], [28], and very few studies [29], [30] have been reported where computational chemistry tools are also combined to understand the adsorption mechanism and the role of functional groups present in the materials used. For instance, in their study, Sellaoui et al. 2020, found that the hydrogen and oxygen functionalities of biomass surface were the major in charge functional groups for dye adsorption. Density functional theory (DFT) has become a powerful and informative tool to (i) assess the atomic understanding of the adsorption mechanism; (ii) achieve the design of a "functionalized" material to remove cationic dyes and (iii) predict the feasibility of adsorption of a specific adsorbent targeting a particular adsorbate. The molecular understanding of these interactions and, the influence of pH on the MB removal process, are important parameters because it will allow the understanding of the adsorption mechanism and the optimization of the process conditions not only for dye removal, but for the subsequent regeneration of the adsorbent and eventually, for the design of other novel engineered adsorbent surfaces.

Thus, the novelty of the present work was the systematic transformation of biomass to produce adsorbent materials of different nature and, the characterization of the interactions between MB and the adsorbents by using the experimental data related with density functional theory (DFT) calculations.

3.2 Methodology

3.2.1 Materials and transformation methods

Fig. 3.1 presents a summary of the different methods of peel orange transformations. The methodology to obtain the adsorbent materials is described in detail below.

Orange peel (OP) for this study was collected after consuming orange juice. The residue was washed several times with distilled water and dried in an oven at 105°C for 12 h. The material was then cut into small pieces, grounded (particle size < 0.420 mm) and stored. OP biomass was modified by thermal, chemical and thermochemical transformations. Initially, the OP biomass was transformed by heat treatment at different temperatures using an oven set at temperatures of 250, 350, 450 and 550°C for 30 minutes. The resulting materials were labeled OP-250, OP-350, OP-450 and OP-550, respectively. Chemical transformation was performed using ZnCl₂ and H₃PO₄. A known amount of OP was immersed in a ZnCl₂ (3 M) solution for 24 h and then heated to a temperature of 105°C in an oven for 12 h [16]. The material thus prepared was labeled as AZOP. Different OP samples were immersed in a solution of H₃PO₄ (0.6 M) for 2 h and then dried at 95°C for 12 h [31]. This material was labeled as AHOP. Thermochemical activation on the other hand was performed using ZnCl₂ and H₃PO₄. For activation with ZnCl₂, the OP sample was impregnated with ZnCl₂ (3 M) under constant stirring (200 rpm) for 24 h. One part was taken to a muffle furnace and calcinated at 550°C (called AZOP-550) and the other part at 600°C (called AZOP-600). The calcination process for both samples lasted 30 minutes. Each sample was then immersed in an HCl solution (2 M) and stirred at 200 rpm for 3 h followed by a washing stage with distilled water up to a neutral pH was obtained. For thermochemical activation with H₃PO₄, the same chemical transformation procedure was carried out. Then the sample was then taken to the muffle furnace where the sample was heated at 600°C for 3 hours under nitrogen flowing at 150 cm³ min⁻¹. This material was labeled as AHOP-600. Finally, all the activated materials were vacuum filtered, dried in an oven at 105°C for 12 hours and macerated to a particle-size < 0.420 mm.

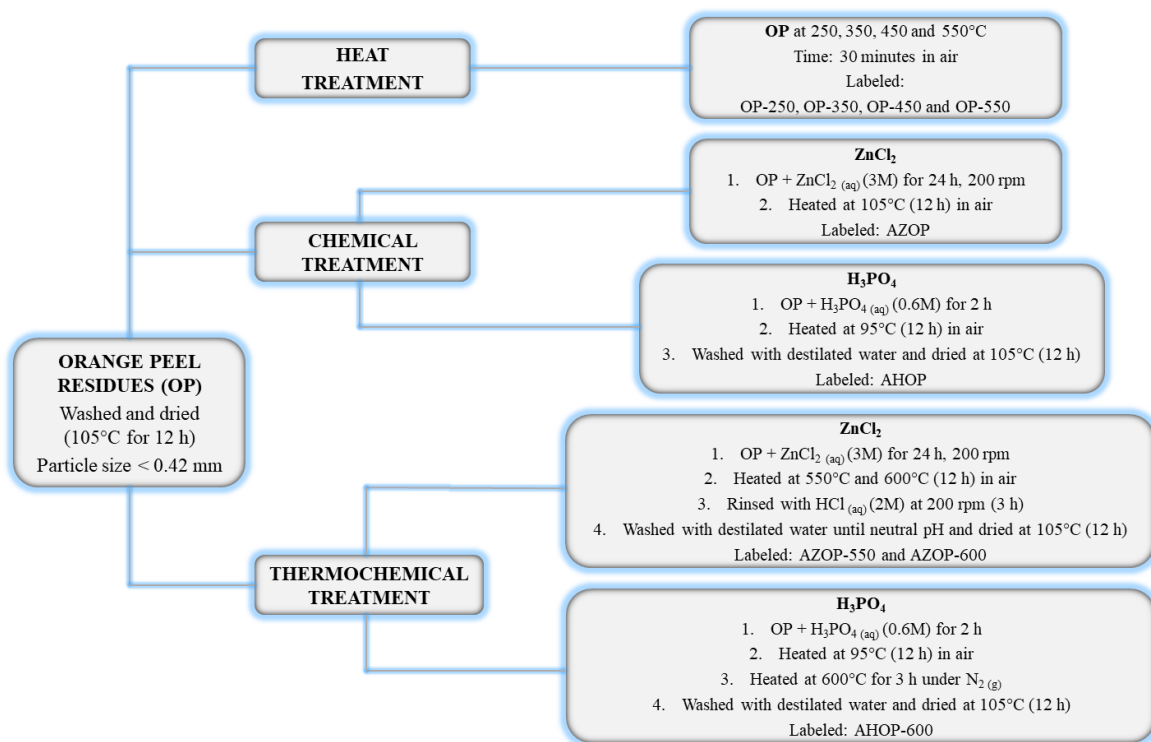


Fig. 3.1. Orange peel transformation methods to obtain adsorbent materials.

3.2.2 Physicochemical characterization

The physicochemical characterization of the materials was performed using different analysis techniques. In order to assess (OP) composition, the proximate analysis and elemental analysis were carried out. The surface area determination was performed by using the BET method (Brunauer, Emmett and Teller) and the active functional groups were studied by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) in the of 4000 to 450 cm^{-1} range using a Spectrum two-PerkinElmer with UATR. While the pH of zero point charge (pH_{PZC}) was determined by the salt addition method [32] and, the acidic and basic surface functional groups of the materials were quantified using the method proposed by Boehm [33].

3.2.3 Adsorption tests

3.2.3.1 Batch adsorption studies

In this study the effects of pH, and the adsorption time on adsorption performances were evaluated by using batch adsorption studies. Firstly, preliminary adsorption tests were performed to assess the performance of the different materials as follows: for each adsorbent material, a sample of 0.05 g was mixed in an erlenmeyer flask with 50 mL of MB solutions with a concentration of 50 mg L⁻¹ at natural pH (~7.4). The solution was kept under stirring (200 rpm) for 2 hours and the remaining concentration of MB in solution was determined using the spectrophotometer (VIS-DR 3900) absorption response at $\lambda = 665$ nm.

The MB removal percentage for each sample was calculated using equation (1) and, the dye adsorption capacity of the materials was determined employing equation (2).

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \times V \quad (2)$$

In these equations, C_0 (mg L⁻¹) corresponds to the initial concentration of MB in solution, C_t (mg L⁻¹) corresponds to MB concentration at time (t) and q_t (mg g⁻¹) means the amount of MB adsorbed per g of adsorbent material at time t , V (L) is the volume of the solution and w (g) represents the mass of the adsorbent material. From these tests, the materials with the best adsorption performance were selected for the kinetic and isothermal adsorption analysis. To evaluate the influence of pH on MB adsorption, a MB solution of 100 mg L⁻¹ was adjusted at pH values of 2, 4, 6, 8 and 10 by using either NaOH or HCl (0.1 M) solutions and the adsorbent materials tests were OP, AZOP-550, and AHOP.

3.2.3.2 Adsorption isotherms and kinetics

Batch experiments were conducted to evaluate the rate and adsorption equilibrium phenomena related to MB adsorption on OP, AZOP-550 and AHOP. A stock solution of 1000 mgL⁻¹ MB was prepared and, the varying concentration of MB (50, 100, 150, 200, and 250 mg L⁻¹) was prepared from the stock solution. After that, 500 mL of each solution were mixed with 0.5 g of the adsorbent material at natural pH and 25°C. The mixture was stirred at 200 rpm with a rotating propeller and samples were taken at different times until the equilibrium conditions were reached. In order to eliminate dilution effects, it was verified in every experiment that the total subtracted volume did not exceeded 5% of the total volume [34].

All the experimental data were adjusted to the pseudo-first, pseudo-second order and the intra-particle diffusion kinetic models [35]–[37] following the equations shown in Table A.1 (see Anexo A). And the adsorption isotherm models used to fit the experimental data were Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich models, which are presented in Table A.2 (see Anexo A) [38]–[41].

3.2.4 DFT calculations

The adsorption interactions between MB⁺ and the functional groups of the adsorbent materials were characterized through quantum chemical calculations. All the calculations were performed with the Gaussian09 software package [42] using the DFT-B3LYP method with a basis set of 6-31+G(d,p). All the geometry optimization and the vibrational frequencies analysis were conducted by taking into account the solvent effect, which considers long-range implicit hydration by applying the integral equation formalism variant of the polarized continuum model (IEFPCM) [43]. The local minimum potential energy values for each structure were confirmed since imaginary frequencies did not occur. Simulations of adsorbent materials surfaces with different oxygenated functional groups

were conducted based on the experimental results. The adsorption energy (E_{ads}) of MB^+ on the carbonaceous model was determined by using Eq (3):

$$E_{ads} = E_{(MB^+)-surface} - (E_{(MB^+)} + E_{surface}) \quad (3)$$

where $E_{(MB^+)-surface}$ is the total energy of the complex formed by MB^+ and the carbonaceous surface. $E_{(MB^+)}$ corresponds to the total energy of the MB^+ molecule, and $E_{surface}$ is the total energy of the carbonaceous model.

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Performance of adsorbent material on MB removal: Preliminary tests

To assess which materials have the best adsorption performance, preliminary MB adsorption experiments were carried out on all the adsorbents (Fig. 3.2).

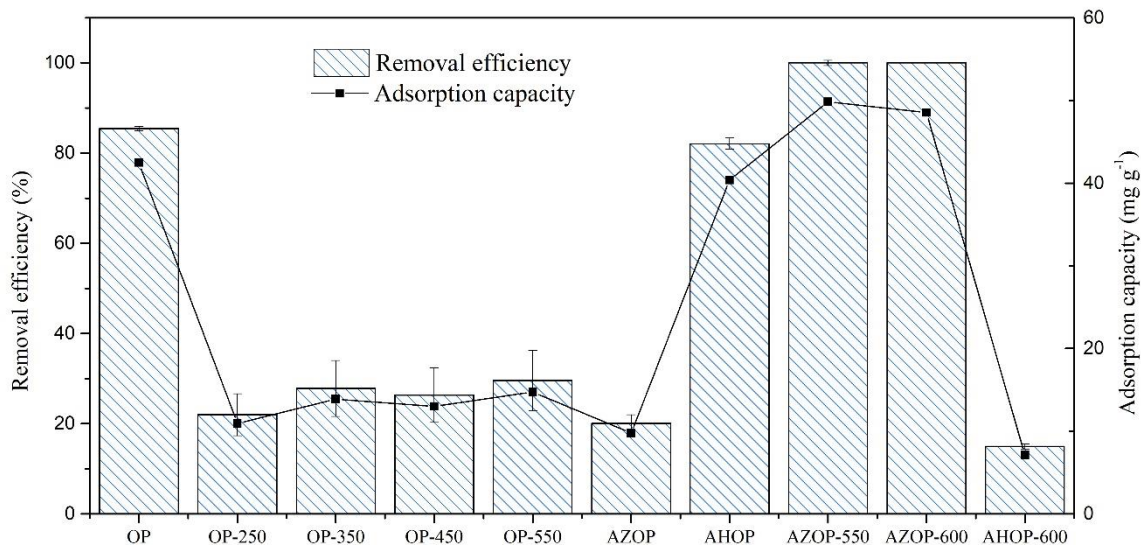


Fig. 3.2. Comparison of MB removal efficiency and adsorption capacity for the different adsorbent materials.

For materials produced from thermal transformation of biomass (OP-250, OP-350, OP-450, OP-550), low removal capacities can be observed and also, there is no significant effect of biomass calcination temperature on the MB removal capacity, with values between 10.95 and 14.75 mg g⁻¹ for OP-250 and OP-550, respectively.

For AZOP and AHOP materials produced by chemical transformation, it is evidenced that AHOP is 5 times better in terms of removal efficiency and adsorption capacity respect to AZOP. However, when AHOP is compared with OP, very similar behavior can be evidenced. It should be that the addition of phosphoric acid, does not modify the oxygenated groups on the material surface, and therefore there is no change in the active groups for the adsorption of MB [17]. Whereas when ZnCl₂ is used, it is evident that there is a blockage of the active groups for the adsorption of MB, which are present in OP.

The materials produced from the thermochemical modification showed that the materials modified with ZnCl₂ are more efficient for the removal of MB in comparison to the ones activated with H₃PO₄. For AHOP-600 only a removal of 16 % of MB was observed. It is probably due to carbonization at high temperatures where surface functional groups that contain oxygen are released, limiting the number of active sites for MB adsorption [37]. While it has been reported that for carbonaceous materials activated with ZnCl₂, high temperatures favor the formation of porosity generated by the dehydrating nature of this activating agent. With this observation, it is possible to deduce that MB adsorption occurs both by interaction with oxygenated functional groups and by porosity.

However, at this point, it is not possible to identify which of these two ways of adsorption is the one that contributes the most to the removal of MB by OP, and AZOP-550. For this, it was necessary to carry out a detailed textural analysis and chemical properties of the surface functional groups of these materials. Table 3.1 and 3.2, show that for OP, AHOP and AZOP-550, the materials with the highest MB removal efficiency there is a great difference in textural and chemical properties. For instance, OP and AHOP-600 are materials with low surface area (3 and 7 m²g⁻¹, respectively), while AZOP-550 is a material with very good porosity development (1078 m²g⁻¹). In this way, while the adsorption capacity of AZOP-550 is about 15% larger than that of the other two materials (OP and AHOP) (see Fig. 3.2), the corresponding surface area is about 350 and 180 times larger than those of OP and AHOP,

respectively. It suggested that the interaction with functional groups is the main path of MB adsorption on these last materials.

The effect of OP treatment on surface morphology (area and pore volume) should therefore be coupled to chemical changes on the surface functional groups that define MB-adsorbent surface intermolecular interactions and therefore, the adsorption capacity of the materials. Fig. 3.3 shows the FTIR spectra for OP, AHOP and AZOP-550 adsorbents. While OP and AHOP show very similar spectra, the IR response for AZOP-550 is characterized by noticeable changes that are related to the degradation of functional groups and breaking of chemical bonds due to the high temperature of thermochemical process [44]. The bands in OP and AHOP show a signal at 3330 cm^{-1} that is related to the O-H stretch mode of the hemicellulose and the signal at 2921 cm^{-1} that is associated with the C-H elongation vibrations of lignin. The presence of C=O at 1730 cm^{-1} is attributed to the ketone or aldehyde groups of hemicellulose and the signal located at 1641 cm^{-1} is related to carboxylic acid moieties. The band at 1515 cm^{-1} , is associated to the vibration of the lignin aromatic ring, the signal at 1360 cm^{-1} is attributed to the stretching of the C-O bonds of carboxylic acids present in cellulose, hemicellulose and lignin groups and the peak around 1019 cm^{-1} may be related to the elongation of the vibration of C-O bonds in phenols, ethers and alcohols [24], [44]. In the case of the spectrum for the thermochemically modified material, AZOP-550, the signals at 3640 , 1693 , 1573 , 1165 and 876 cm^{-1} are related to the presence of OH, C=O, C=C, bending of the C-C-C and the C-O [24], [45], [46].

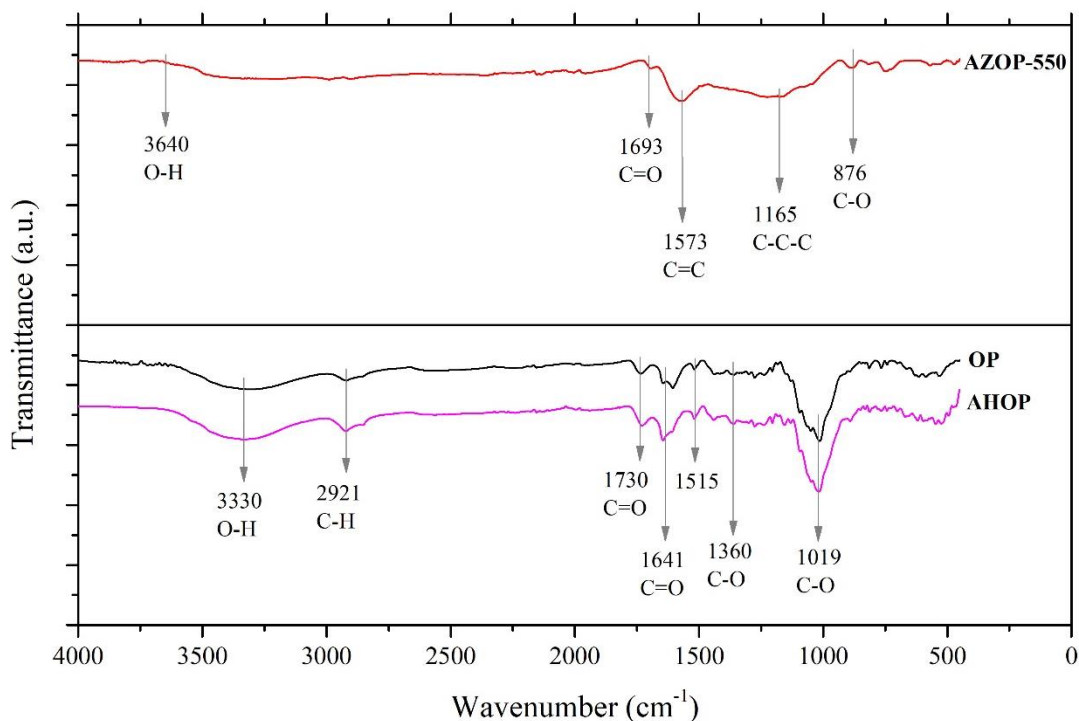


Fig. 3.3. FTIR Spectra of OP, AHOP and, AZOP-550 adsorbents.

From Table 3.2, it can be observed that OP and AHOP are the materials with the highest amount of oxygenated functional groups, being 1.8 and 2.3 times higher with respect to AZOP-500, respectively.

The reduce of the total number of acidic groups (lactone and phenol groups) on the surface of AZOP-550, can be explained by the decomposition reactions of the cellulose, hemicellulose and pectin, the main components of the OP biomass [44]. The larger concentration of acidic surface functional groups on OP and AHOP should be playing an important role in the selectivity and adsorption capacity for MB removal [47]. In these cases, there is less surface adsorption area than that of AZOP-550 but there is a larger density of acidic groups that, depending on the protonation state, should explain the behavior of adsorption interaction sites. Therefore, depending on the pH, different types of interactions take place between MB and the adsorbent materials.

Table 3.1. Textural properties of the adsorbent materials under study

Material	Surface Area BET (m ² g ⁻¹)	Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)
OP	3.098	0.0013
AHOP	7.0142	0.0030
AZOP-550	1078.56	0.5205

Table 3.2. Content of surface chemical groups for the adsorbent materials under study.

Material	Carboxylic group (mmol g ⁻¹)	Lactone group (mmol g ⁻¹)	Phenol group (mmol g ⁻¹)	Total acid sites (mmol g ⁻¹)	Total basic sites (mmol g ⁻¹)	pH (PZC)
OP	0.650	0.925	0.200	1.774	0.000	3.5±0.08
AHOP	0.925	1.325	-	2.250	0.125	3.4±0.11
AZOP-550	0.775	0.150	0.050	0.975	0.225	6.3±0.03

3.3.2 pH effect on MB adsorption

The pH value of the solution is an important parameter to control the adsorption process, since it may affect MB adsorption by changing the surface charge of the adsorbents and ionization behavior of adsorbents and dye [48]. Fig. 3.4 shows the influence of pH on MB adsorption for OP, AHOP and AZOP-550. At pH 2, the MB removal efficiency is lower for OP and AHOP than for AZOP-550. A pH values higher than 4, MB removal increases for OP and AHOP and remains roughly constant for the AZOP-550 material. These results suggest that there is a common pH dependence for OP and AHOP that is not observed for AZOP-550. To understand the pH influence, it is necessary taking into account the pH_(PZC) of the adsorbents and the pK_a (3.8) for MB [49]. For MB, pH values above 3.8, the cationic species are the preponderant MB⁺ species in the solutions [50]. For adsorbents, Table 3.2 shows that OP and AHOP have pH_(PZC) values of 3.5 and 3.4, respectively, while AZOP has

a value of 6.3 (see Anexo A Fig. A2). Similar observations have been reported in the literature, where M. Boumediene, et al. [51] obtained a $pH_{(PZC)}$ of 3.8 for orange peel without any transformation and A. Guediri, et al. [52] transformed the orange peel using H_3PO_4 and obtained a $pH_{(PZC)}$ of 3.34. This observation suggests that at pH value of 2 OP, AHOP and MB are positively charged and therefore the low dye removal percentages.

At pH values above the $pH_{(PZC)}$ the adsorbent materials are negatively charged, favoring the cationic MB adsorption through electrostatic interactions. On the other hand, the pH does not have a significant effect for MB adsorption over AZOP-550, indicating that for the AZOP-550 material the high surface area and porosity are the main factors that control the MB adsorption process.

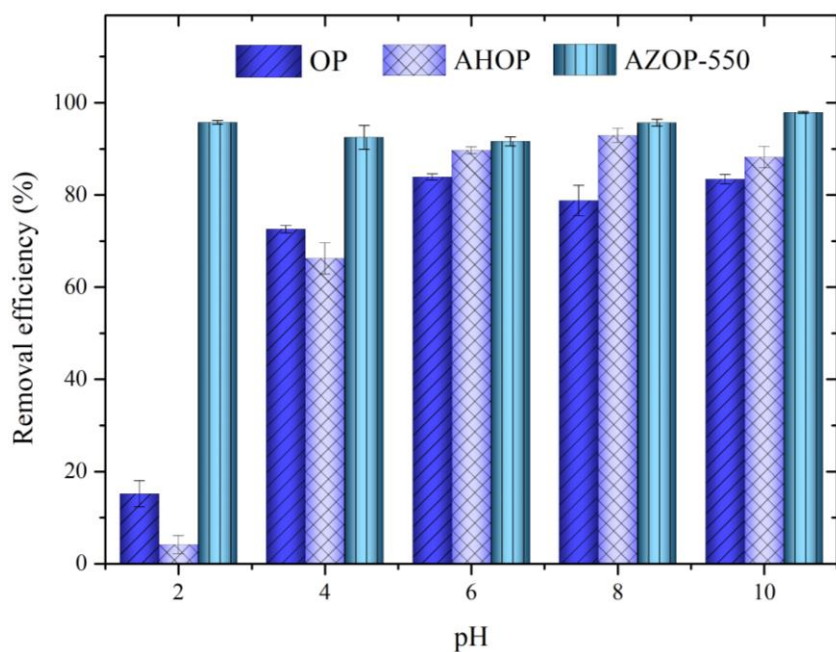


Fig. 3.4. Effect of pH in the MB adsorption for the different substrates under study.

3.3.3 Adsorption kinetics

Table A.4 (see Anexo A) shows the kinetic parameters obtained from the fitting of the experimental data to the pseudo-first, pseudo-second order and to the intra-particle diffusion models. The results show values of $R^2 = 0.999$ for the pseudo-second order indicating that this model is a good representation of the MB adsorption process. Since this

model considers the dependence of the adsorption rate on two concentrations, it can be assumed that chemisorption is the controlling step of the MB adsorption process over OP, AHOP and AZOP-550.

To identify the reaction adsorption pathways and mechanisms that operate in these processes, the intra-particle diffusion model was employed. Table A.4 (see Anexo A) shows a good fit to this model for MB removal on OP, AHOP and AZOP-550, where the values of k_{1d} are larger than the ones of k_{2d} , suggesting that surface adsorption is faster than the adsorption inside the pores. C_2 values are larger than the values of C_1 , indicate that the contribution of adsorption on the surface when compared to that taking place in the pores is more important. This results are consistent with reports of MB removal using different adsorbents produce from biomass [23], [51], [52]. It is evident that MB adsorption on all the adsorbent materials is a complex process involving multiple mechanisms (adsorption on the surface and diffusion within the pores of the adsorbent) for which the analysis of equilibrium adsorption data could shed some light.

3.3.4 Adsorption isotherms

Four isotherm models were employed to assess the adsorption of MB on the adsorbent materials at equilibrium. According to the R^2 values (Table 3.3), all the models fitted the experimental data very well indicating a complex adsorption equilibrium process for all materials that partially follows the mechanisms that define the models under consideration. From Table 3.3, R_L value for all adsorbent materials falls in the range $0 < R_L < 1$ suggesting that the adsorption process is in all cases favorable. Fitting of the experimental data to the Langmuir adsorption model also reveals that the maximum adsorption capacities (Q_m) for OP, AHOP and AZOP-550, correspond to 192.31, 277.78 and 232.56 mg g⁻¹, respectively. The fact that (Q_m) is in the same order of magnitude for the three adsorbent materials, that is, a similar active adsorption surface area, is consistent with a picture of relatively low area and optimized MB adsorption chemical surface structure for OP and AHOP, and a large surface and poorly chemically structured surface for AZOP-550 (see Anexo A Fig. A.4).

As can be seen in Table 3.3, the fitting of the experimental adsorption data to the Freundlich model also suggests that MB adsorption takes place by a mixture of interactions with the different functional groups of the adsorbent surface; involving as expected, a variety of specific interaction energies. In addition, the n values that were found from fitting of the experimental data to the Freundlich model, are larger than 1, indicating that adsorption corresponds to a physical process. This observation is supported by the fitted b values < 8 kJ mol⁻¹ obtained from the Temkin model, which are characterized by a physical adsorption processes, that results from van der Waals type weak interactions [53]. The weak physical nature of the interaction of MB with the OP, AHOP or AZOP-550 adsorbent materials, is further supported by the E value (average adsorption energy) obtained from the Dubinin-Radushkevich model ($E < 8$ kJ mol⁻¹) [54].

Table 3.3. Parameters for the different isotherm adsorption models for the adsorption of MB on OP, AZOP-550 and AHOP.

Material	OP	AHOP	AZOP-550
Langmuir			
Q_m (mg g⁻¹)	192.31	277.78	232.56
K_L (L mg⁻¹)	0.03	0.02	0.54
R_L	0.40 - 0.11	0.48- 0.16	0.4 - 0.01
R²	0.97	0.98	1.00
Freundlich			
K_F (mg g⁻¹)	14.17	16.24	83.60
n	1.86	1.87	3.03
R²	0.85	0.98	0.73
Temkin			
K_T (L g⁻¹)	0.31	4.39	9.12
b (kJ mol⁻¹)	0.06	0.04	0.06
R²	0.96	0.98	0.89
Dubinin-Radushkevich			

K_{DR} (mol² kJ⁻²)	20.39	18.83	0.31
q_s (mg g⁻¹)	134	166	206
E (KJ mol⁻¹)	0.16	0.16	1.28
R²	0.98	0.86	0.94

3.3.5 Adsorption mechanism

Fig. 3.5 shows the spectra of MB before and after adsorption on OP, AHOP and AZOP-550. The characteristic bands of methylene blue are : 1594 cm⁻¹, which corresponds to the vibration of C-N at 1487 cm⁻¹, related to the C-C bond of the aromatic ring, 1390 cm⁻¹, associated to the vibration of C-N in the -N(CH₃)₂⁺ group, 1331 cm⁻¹, related to the -CH₃ group and 879 cm⁻¹ corresponding to the C-H bond in the aromatic ring [55]. After MB adsorption, shifts in the IR bands are observed. For instance, in OP and AHOP adsorbents the band at 1605 cm⁻¹ shifts to 1594 cm⁻¹ (C-N), the band at 1484 is slightly displaced to 1487 cm⁻¹ (C-C) and the signal at 890 cm⁻¹ shifts to 879 cm⁻¹ (C-H). While these shifts may reflect π - π interactions in the adsorption process, electrostatic interactions should be reflected by the shift of the band (from 1402 to 1390 cm⁻¹) which is associated to the functional group containing the positively charged N as well as by the symmetrical deformation of -CH₃ which shifts from 1323 to 1331 cm⁻¹ [56]. For AZOP-550, IR band shifts of the C-N and C-C bonds of the aromatic rings (from 1574 and 1470 to 1594 and 1487 cm⁻¹, respectively) suggest that the main dye adsorption force for this substrate, corresponds to π - π interactions.

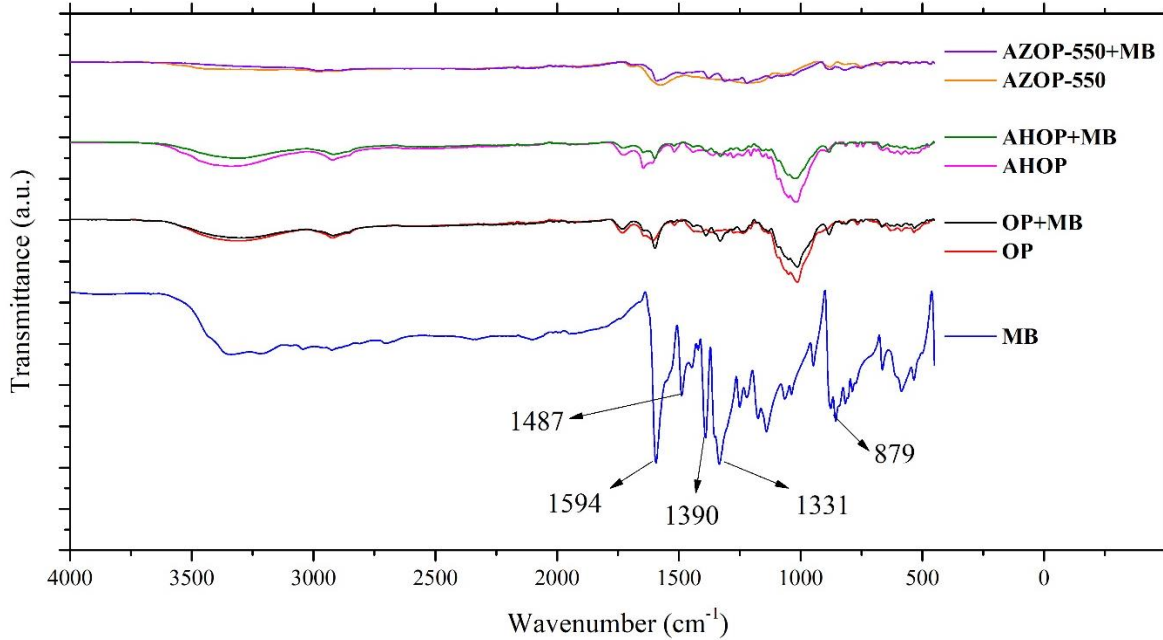


Fig. 3.5. FTIR Spectra of the biochar materials under study before and after MB adsorption.

From the analysis of the experimental data previously discussed, it is possible to suggest that MB adsorption on OP, AHOP and AZOP-550 is taking place by a mixture of the following interactions. (i) hydrogen bonds (interaction between the N (Nitrogen) of the MB structure and an OH group on the surface of the adsorbent material), (ii) $\pi - \pi$ interactions between the aromatic structure of the material and the benzenic rings of MB and, (iii) electrostatic interactions, which are presented at $\text{pH} > 4$, that is, above the pH_{pzc} of the materials and the pK_a of the dye, the MB dye is a cationic species capable of interacting with the negatively charged surface of OP and AHOP (for AZOP-550, surface deprotonation takes at pH values higher than 6.3). These observations are consistent with previous studies on MB adsorption on the surface of different adsorbents produced from biomass [4], [11], [45], Fig. 3.6 shows a schematic representation of the interactions that should be taking place during the MB adsorption event.

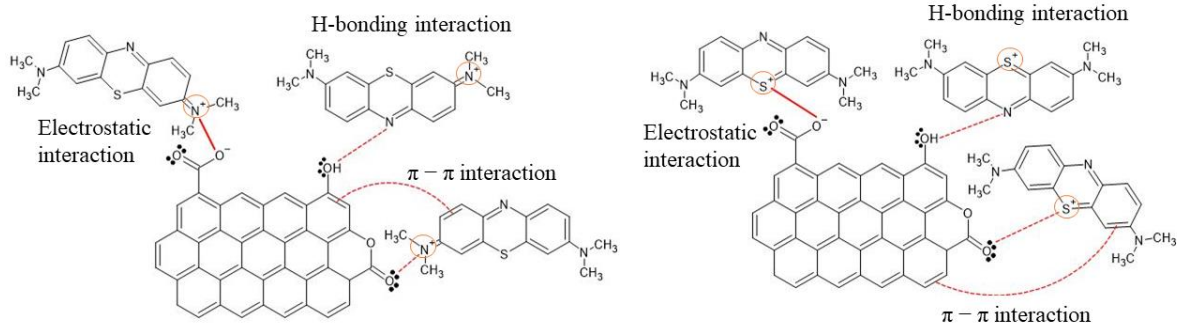


Fig. 3.6. Scheme of the adsorption interactions of MB on biochar materials.

The characterization of the interactions between MB^+ and the adsorbent materials, was carried out through theoretical calculations. As it was previously discussed, in this work, three adsorption mechanisms have been considered: i) π - π stacking interactions, ii) electrostatic interactions and iii) surface complexation reactions (H-bonding) with the chemical moiety (amino) of MB^+ and the (HO-) group on the adsorbent surface. Fig. 3.7 shows visual illustrations of these interactions and the corresponding adsorption energies are provided in Table 3.4.

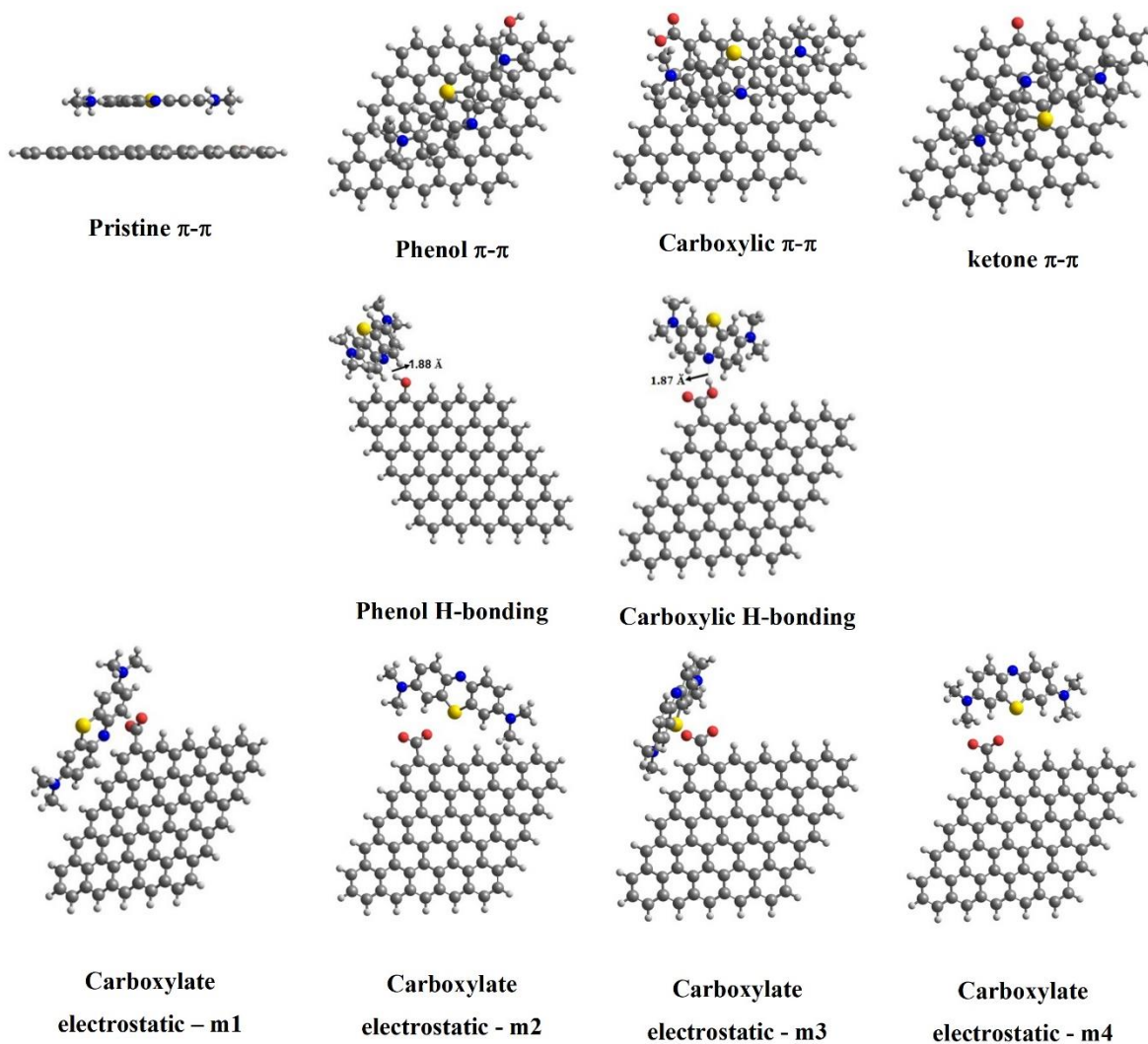


Fig. 3.7. The optimized structures of MB^+ adsorption on oxygenated, and pristine carbon surface.

From these results, it can be concluded that (i) in all cases, an adsorbent surface containing oxygenated functional groups is characterized by higher adsorption energies with MB than a surface without these functional groups, (the ketone group constitutes an exception); (ii) the aromatic rings of MB^+ favor π - π stacking interactions, (iii) strong MB^+ - carbon surface interactions are due to electrostatic effects while weak MB^+ - carbon surface interactions are due to π - π stacking phenomena, iv) the sequence of maximum adsorption energy is electrostatic (-8.46 kcal/mol) > H - bonding (- 6.44 kcal/mol) > π - π stacking

interactions (-0.50 kcal/mol). This agrees with the experimental results, where it was found that at pH values above the pH_{pzc} , the surface is negatively charged and therefore, the highest adsorption of MB^+ takes place.

Table 3.4. Adsorption energy values ($kcal\ mol^{-1}$) for the interactions between methylene blue with a pristine carbon surface and different oxygen functional groups (The total energy (u.a) of all systems are presented in the Table A.5.)

Interactions	Functional groups				
	Pristine	Phenol (-OH)	Carboxylate (-COO-)	Carboxylic (-COOH)	Ketone (-CO)
Adsorption energy ($kcal\ mol^{-1}$)					
(π - π)	0.20	-0.50		-0.25	1.61
(H-bonding)		-5.76		-6.44	
Electrostatic			-3.60 (m1)		
			-8.46 (m2)		
			-8.08 (m3)		
			-7.95 (m4)		

On the other hand, AZOP-550 may be characterized by adsorption from diffusion in the pores of the adsorbent due to the high surface area of this material ($1078.56\ m^2\ g^{-1}$). This interpretation is supported by the higher R^2 value obtained from fitting the experimental data to the intraparticle diffusion model for AZOP-550 when compared to the values computed for OP and AHOP.

3.3.6 Comparison with other adsorbents

Table 3.5 shows the comparison of the maximum adsorption capacity (Q_m) of MB on OP, AHOP and, AZOP-550 with some recent reports dealing with OP-based adsorbent materials. Inspection of the content of Table 3.5 shows that residues from orange peel have a great potential for the production of efficient adsorbent materials for MB removal in aqueous solutions.

Obtaining low-cost adsorbent materials is the main objective for the use of adsorption processes in the removal of contaminants from water. In this study, the three materials used require very simple methodologies and very affordable production costs. However, using orange peel without any transformation is an advantage, since it does not need an additional procedure to improve its adsorption capacity, and compared to other materials in an economic context it is very cost-effective to use OP as an adsorbent.

Table 3.5. Comparison of maximum adsorption capacities of MB on different adsorbents.

Material	Treatment	pH	Q_m (mg g ⁻¹)	Reference
OP	Washed biomass	pH natural (4.5)	192.31	This study
AZOP-550	Thermochemical activation using ZnCl ₂ (550°C)	pH natural (7.5)	232.56	This study
AHOP	Chemical activation using H ₃ PO ₄	pH natural (3.7)	277.78	This study
ZnCl ₂ -AC	Thermochemical activation using ZnCl ₂ (800°C)	7-8	281.52	[23]

OP	Washed biomass	4	14.16	[21]
SOP	Chemical activation using NaOH	9	18.28	[21]
OP	Washed biomass	pH natural (4.2)	218	[25]
OP- H ₃ PO ₄	Chemical activation using H ₃ PO ₄	pH natural (6.2)	307.63	[52]
COP 400°C	Calcination a 400°C	4.98	14.85	[19]
OP- ZnCl ₂	Chemical activation using ZnCl ₂	9	7.57	[18]

3.4 Conclusions

The results found in this study show that using different transformations, it is not only possible to obtain adsorbent materials from orange peel residues but that these materials are effective for MB removal. The existence of oxygenated surface functional groups on the obtained adsorbents (such as –OH, –COO⁻, –COOH and –CO) allows at specific pH values that guarantee the deprotonation of surface oxygenated groups, interactions with the cationic dye MB in aqueous solution. This effect is compensated with large adsorbent areas that can be obtained by thermochemical treatment to generate partially oxygenated adsorbent biochar. The kinetic and isothermal parameters on the other hand, allowed to conclude that the adsorption process involves a mixture of both physical and chemical interactions, obtaining high adsorption capabilities for MB. Based on DFT calculations and FTIR analysis before and after MB adsorption, it can be concluded that the main mechanisms that exist in the dye adsorption process on the different adsorbent materials are: (i) electrostatic interaction between the positive charge of the MB molecule and the negative charge of the adsorbent surface due to oxygenated functional groups; ii) Surface complexation reactions (H-bonding)

among the functionality (amino) of the MB⁺ with (HO⁻) of the oxygenated groups on carbon surface and iii) π (MB)- π (biochar) interactions.

3.5 References

- [1] S. Fan, Y. Wang, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, and X. Li, "Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 601–611, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.12.019.
- [2] W. Qian, X. Luo, X. Wang, M. Guo, and B. Li, "Ecotoxicology and Environmental Safety Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 157, no. March, pp. 300–306, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.03.088.
- [3] J. Fu *et al.*, "Treatment of simulated wastewater containing Reactive Red 195 by zero-valent iron/activated carbon combined with microwave discharge electrodeless lamp/sodium hypochlorite," *J. Environ. Sci.*, vol. 22 (4), pp. 512–518, 2010, doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60142-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60142-X).
- [4] S. Fan *et al.*, "Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism," *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 432–441, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.107.
- [5] Y. Huan, "Acrylic acid grafted-multi-walled carbon nanotubes and their high-efficiency adsorption of methylene blue," *J. Mater. Sci.*, 2019, doi: 10.1007/s10853-019-04167-3.
- [6] C. H. Nguyen, C. C. Fu, and R. S. Juang, "Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways," *J. Clean. Prod.*, vol. 202, pp. 413–427, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.110.

- [7] S. A. Ali, I. Y. Yaagoob, M. A. J. Mazumder, and H. A. Al-Muallem, “Fast removal of methylene blue and Hg(II) from aqueous solution using a novel super-adsorbent containing residues of glycine and maleic acid,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 369, no. November 2018, pp. 642–654, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.082.
- [8] Z. Yang, Y. Chai, L. Zeng, Z. Gao, J. Zhang, and H. Ji, “Efficient removal of copper ion from waste water using a stable chitosan gel material,” *Molecules*, vol. 24, p. 4205, 2019, doi: 10.3390/molecules24234205.
- [9] S. Giraldo, A. P. Ramirez, M. Ulloa, E. Flórez, and N. Y. Acelas, “Dyes removal from water using low cost absorbents,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 935, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/935/1/012011.
- [10] A. P. Ramírez Muñoz, S. Giraldo, E. Flórez Yepes, and N. Y. Acelas Soto, “Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 46 (1), pp. 33–41, 2017, doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62851.
- [11] S. I. Siddiqui, F. Zohra, and S. A. Chaudhry, “Nigella sativa seed based nanohybrid composite-Fe₂O₃ – SnO₂ / BC : A novel material for enhanced adsorptive removal of methylene blue from water,” *Environ. Res.*, vol. 178, no. August, p. 108667, 2019, doi: 10.1016/j.envres.2019.108667.
- [12] N. Benitez Monsalve, “Con cáscaras de naranja, quieren mejorar la industria y el ambiente colombiano,” *La Opinión*, 2016. <https://www.laopinion.com.co/economia/con-cascaras-de-naranja-quieren-mejorar-la-industria-y-el-ambiente-colombiano-108367#OP>.
- [13] M. Kebaili, S. Djellali, M. Radjai, N. Drouiche, and H. Lounici, “Valorization of orange industry residues to form a natural coagulant and adsorbent,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 64, pp. 292–299, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.03.027.
- [14] A. Ahmadpour, M. Zabihi, T. R. Bastami, M. Tahmasbi, and A. Ayati, “Rapid removal of mercury ion (II) from aqueous solution by chemically activated eggplant hull adsorbent,” *J. Appl. Res. Water Wastewater*, vol. 6, pp. 236–240, 2016.

- [15] M. Ahmad *et al.*, “Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water,” *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 536–544, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.042.
- [16] S. Giraldo, I. Robles, A. Ramirez, E. Flórez, and N. Acelas, “Mercury removal from wastewater using agroindustrial waste adsorbents,” *SN Appl. Sci.*, no. 30, p. 2: 1029, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2736-x.
- [17] M. Danish, R. Hashim, M. N. M. Ibrahim, and O. Sulaiman, “Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 418–425, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.003.
- [18] A. Andreas, J. Reinaldo, and K. Tertira, “A Study on The Adsorption Equilibrium and Kinetics of Methylene Blue onto Orange Peel Wastes as Biosorbents,” *2nd Int. Conf. Ind. Mech. Electr. Chem. Eng.*, pp. 59–62, 2016, doi: 10.1109 / ICIMECE.2016.7910435.
- [19] A. Khalfaoui, I. Bendjamaa, T. Bensid, A. H. Meniai, and K. Derba, “Effect of calcination on orange peels characteristics: Application of an industrial dye adsorption,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 38, pp. 361–366, 2014, doi: 10.3303/CET1438061.
- [20] M. Boumediene¹, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, “Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions,” *Maderas. Cienc. y Tecnol.*, vol. 17 (1), pp. 69–84, 2015, doi: 10.4067/s0718-221x2015005000008.
- [21] T. A. Salman and M. I. Ali, “Potential Application of Natural and Modified Orange Peel as an Eco – friendly Adsorbent for Methylene Blue Dye,” *Iraqi J. Sci.*, vol. 57, no. February, pp. 1–13, 2016.
- [22] M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, “Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 62, pp. 437–445, 2014, doi:

10.1016/j.indcrop.2014.09.015.

- [23] J. K. Bediako *et al.*, “Evaluation of orange peel-derived activated carbons for treatment of dye-contaminated wastewater tailings,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, pp. 1053–1068, 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07031-8.
- [24] M. T. Amin, A. A. Alazba, and M. Shafiq, “Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 191, p. 735, 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7915-0.
- [25] M. Boumediene, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, “Characterization of two cellulosic waste materials (Orange and Almond Peels) and their use for the removal of Methylene Blue from aqueous solutions,” *Maderas. Cienc. y Tecnol.*, vol. 17, no. 1, pp. 69–84, 2015, doi: 10.4067/S0718-221X2015005000008.
- [26] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, “Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water,” *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100233, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.
- [27] S. Agarwal, I. Tyagi, V. Kumar, N. Ghasemi, M. Shahivand, and M. Ghasemi, “Kinetics, equilibrium studies and thermodynamics of methylene blue adsorption on Ephedra strobilacea saw dust and modified using phosphoric acid and zinc chloride,” *J. Mol. Liq.*, vol. 218, pp. 208–218, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.02.073.
- [28] A. S. Franca, L. S. Oliveira, and M. E. Ferreira, “Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds,” *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 267–272, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.11.017.
- [29] L. Sellaoui *et al.*, “Insights of the adsorption mechanism of methylene blue on brazilian berries seeds: Experiments, phenomenological modelling and DFT calculations,” *Chem. Eng. J.*, vol. 394, p. 125011, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125011.
- [30] Y. Achour, M. Khouili, H. Abderrafia, S. Melliani, M. R. Laamari, and M. El Haddad,

- “DFT Investigations and Experimental Studies for Competitive and Adsorptive Removal of Two Cationic Dyes onto an Eco-friendly Material from Aqueous Media,” *Int. J. Environ. Res.*, vol. 12, no. 6, pp. 789–802, 2018, doi: 10.1007/s41742-018-0131-x.
- [31] A. K. Tovar, L. A. Godínez, F. Espejel, R.-M. Ramírez-Zamora, and I. Robles, “Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach : Production of high-quality pectin and activated carbon,” *Waste Manag.*, vol. 85, pp. 202–213, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2018.12.029.
- [32] E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita, and G. J. Zagury, “Determination of point of zero charge of natural organic materials,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, pp. 7823–7833, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-1115-7.
- [33] S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, and H. A. Andreas, “Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 4, pp. 1252–1261, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
- [34] A. Ramirez, R. Ocampo, S. Giraldo, E. Padilla, E. Flórez, and N. Acelas, “Removal of Cr (VI) from an aqueous solution using an activated carbon obtained from teakwood sawdust : Kinetics , equilibrium , and density functional theory calculations .,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 2, p. 103702, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103702.
- [35] U. I. A, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, and M. Abdullahi, “Kinetics , equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, pp. 265–273, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.04.006.
- [36] N. Y. Acelas, B. D. Martin, D. López, and B. Jefferson, “Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media,” *Chemosphere*, vol. 119, pp. 1353–1360, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.024.

- [37] R. Tareq, N. Akter, and S. Azam, "Chapter 10 - Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation," *Biochar from Biomass Waste*, pp. 169–210, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8.
- [38] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [39] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, no. 1, pp. 385–470, 1907.
- [40] M. J. Temkin and V. Pyzhev, "Recent modifications to Langmuir isotherms," *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, vol. 12, pp. 217–222, 1940.
- [41] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [42] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 09, Revision A.01. Gaussian Inc," Jan. 2009.
- [43] T. A. Keith and M. J. Frisch, "Inclusion of Explicit Solvent Molecules in a Self-Consistent-Reaction Field Model of Solvation," in *Modeling the Hydrogen Bond*, vol. 569, American Chemical Society, 1994, pp. 22–35.
- [44] Z. Li *et al.*, "Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions : Experiments , characterization and physical interpretations," *Chem. Eng. J.*, vol. 388, no. December 2019, p. 124263, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124263.
- [45] K. Gayathri and N. Palanisamy, "Methylene blue adsorption onto an eco-friendly modified polyacrylamide / graphite composites : Investigation of kinetics , equilibrium , and thermodynamic studies," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1577261.
- [46] S. Shakoor and A. Nasar, "Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 66, pp. 154–163, 2016, doi:

10.1016/j.jtice.2016.06.009.

- [47] H. T. Thi *et al.*, “Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste,” *Sci. Total Environ.*, vol. 725, p. 138325, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138325.
- [48] K. A. Guimarães Gusmão, L. V. Alves Gurgel, T. M. Sacramento Melo, and L. Frédéric Gil, “Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects,” *J. Environ. Manage.*, vol. 118, pp. 135–143, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.01.017.
- [49] J. J. Salazar-rabago, R. Leyva-ramos, J. Rivera-utrilla, R. Ocampo-perez, and F. J. Cerino-cordova, “Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 32–40, 2017, doi: 10.1016/j.serj.2016.11.009.
- [50] H. Rodrigues Sousa *et al.*, “Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 5432–5442, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.011.
- [51] M. Boumediene, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, “Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto orange peel and desorption study,” *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1700–1711, 2018, doi: 10.26872/jmes.2018.9.6.190.
- [52] A. Guediri, A. Bouguettoucha, D. Chebli, N. Chafai, and A. Amrane, “Molecular dynamic simulation and DFT computational studies on the adsorption performances of methylene blue in aqueous solutions by orange peel-modified phosphoric acid,” *J. Mol. Struct. J.*, vol. 1202, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127290.
- [53] X. Zhang *et al.*, “Adsorption-reduction removal of Cr(VI) by tobacco petiole pyrolytic biochar: Batch experiment, kinetic and mechanism studies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 268, pp. 149–157, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.07.125.

- [54] H. Nguyen, S. You, and A. Hosseini-bandegharaei, “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review,” *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [55] B. Li, J. Lv, J. Guo, S. Fu, M. Guo, and P. Yang, “The polyaminocarboxylated modified hydrochar for efficient capturing methylene blue and Cu (II) from water,” *Bioresour. Technol.*, vol. 275, pp. 360–367, 2019, doi: j.biortech.2018.12.083.
- [56] Z. Wu *et al.*, “Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater,” *Water Res.*, vol. 67, pp. 330–344, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.09.026.

Capítulo 4

Remoción de azul de metileno y Cd^{2+} en soluciones acuosas usando cáscaras de naranja: estudios de adsorción en sistemas mono y multicomponente

Resumen

En este capítulo se estudió la adsorción de azul de metileno (MB) y cadmio (Cd^{2+}) en sistemas mono- y multicomponente, usando cáscara de naranja sin alguna transformación. El adsorbente fue caracterizado mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) antes y después del proceso de adsorción. En el estudio de sistemas monocomponente, mediante el ajuste de los datos al modelo de isotermas de Langmuir se determinó la capacidad de adsorción máxima de 263.16 y 32.68 mg g^{-1} para MB y Cd^{2+} , respectivamente. Por otro lado, entre los resultados obtenidos para los sistemas multicomponentes (Cd^{2+} y MB), se tiene que ocurren dos fenómenos diferentes durante el proceso de adsorción; a bajas y altas concentraciones iniciales de Cd^{2+} (50 mg L^{-1} , 200 mg L^{-1}), el colorante se ve afectado por la presencia del Cd^{2+} evidenciándose una disminución en su capacidad de adsorción. De otro lado, a concentraciones iniciales de Cd^{2+} de 100 mg L^{-1} , la capacidad de adsorción del Cd^{2+} aumentó con el incremento en la concentración de MB (50 – 200 mg L^{-1}), ya que existe una sinergia entre los dos contaminantes mejorando la eliminación del metal con respecto al sistema monocomponente de Cd^{2+} . Finalmente se estudió la desorción y regeneración del material adsorbente, encontrando que el material puede ser usado en varios ciclos sin pérdida significativa de su capacidad de adsorción. En vista de los buenos resultados y el bajo costo que tiene este material adsorbente, es evidente su potencial para la remoción separada o simultánea de Cd^{2+} y MB en soluciones acuosas.

4.1 Introducción

La contaminación del agua por la presencia de metales pesados y colorantes orgánicos y la generación de altas cantidades de desechos agroindustriales sin ningún tipo de aprovechamiento, son dos problemáticas ambientales actuales que requieren soluciones efectivas [1]–[3]. Los continuos vertimientos de colorantes y metales pesados provenientes de diferentes sectores industriales han provocado el deterioro de los ecosistemas acuáticos como consecuencia de la toxicidad asociada a dichos contaminantes. Los colorantes pueden afectar las actividades fotosintéticas, porque se reduce la penetración de la luz solar y se agota el nivel de oxígeno presente en el agua generando a su vez malos olores. Los metales se biomagnifican a lo largo de la cadena alimentaria, hasta llegar a los seres humanos. Altos contenidos de metales pesados en el cuerpo humano afectarán las actividades enzimáticas, lo que resultará en una variedad de enfermedades, principalmente en los riñones y en los sistemas óseo y respiratorio. Además, ambos contaminantes pueden conducir al riesgo potencial de cáncer [4]–[6]. Por tanto, la contaminación de las aguas debido a la presencia de colorantes y metales pesados se ha convertido en una amenaza inevitable tanto para la salud humana como para el medio ambiente [7], [8].

El tratamiento de aguas residuales para la eliminación de colorantes y metales pesados es un área principal de investigación desde las últimas tres décadas. El uso de materiales adsorbentes producidos a partir de residuos agroindustriales hace que la adsorción sea un tratamiento sostenible para la eliminación de contaminantes [9], [10]. Diferentes investigadores han reportado la eliminación adecuada tanto de metales pesados como de colorantes desde aguas residuales usando residuos agroindustriales, tales como, madera, cáscaras de frutas, cáscara de arroz, semillas, entre otros [3], [7], [11]–[15], las capacidades de adsorción reportadas indican que dichos materiales son promisorios para la obtención de adsorbentes altamente eficientes.

En particular, la cáscara de naranja sin ningún tratamiento y con transformación química o física ha mostrado buenas capacidades de adsorción para Cd^{2+} y Azul de Metileno (MB) [16]–[19]. Aunque los adsorbentes obtenidos a partir de esta biomasa han demostrado ser eficientes, la mayoría de las investigaciones son enfocadas a estudios en sistemas de un sólo

contaminante (monocomponente) y limitadas en cuanto a la explicación de los mecanismos de adsorción involucrados. El entendimiento de las interacciones que existen entre adsorbato-adsorbente, del efecto de la presencia tanto del colorante como del metal pesado y el conocimiento de las características específicas de cada sistema, puede contribuir hacia el diseño de adsorbentes para mejorar las condiciones de operación en el proceso de adsorción [20], [21].

Debido a que el agua residual presenta gran variedad de contaminantes, como compuestos aniónicos, catiónicos y/u orgánicos es importante realizar estudios en sistemas multicomponente [22]–[24]. Por ejemplo, ha sido reportado que el agua residual desechada por las industrias de acabado textil y fabricación de tintes incluyen metales pesados, que actúan como mordiente en el método de teñido [25]. La remoción simultánea de metales pesados y colorantes orgánicos desde aguas residuales ha llegado a ser un tópico de particular interés, ya que las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de ambos contaminantes hacen que el tratamiento de éstas aguas residuales constituya todo un desafío [26]. Los análisis de sistemas multicomponente permiten evaluar el comportamiento de un contaminante en presencia de otro y finalmente establecer si existe competencia o sinergia en la adsorción de alguno de los dos adsorbatos [26], [27]. En los últimos años, diferentes estudios han centrado sus investigaciones en la adsorción de sistemas multicomponente para colorantes y metales pesados [28], [29]. Li, et al. 2019 [30] prepararon un material a partir de bambú modificado con grupos amino, hidroxilo y carboxilato para eliminar simultáneamente MB y Cu^{2+} ; encontrando que las capacidades de adsorción de Cu^{2+} y MB disminuyeron gradualmente en un sistema binario en comparación con las de sus sistemas monocomponente al incrementar la presencia del segundo contaminante. Por otro lado Song, et al. 2019 [26] sintetizaron un adsorbente a partir de levadura de panadería modificada con xantato y lo utilizaron para la adsorción simultánea de Cd^{2+} y MB en solución acuosa, encontrando que en la solución binaria (Cd^{2+} y MB), la capacidad de adsorción de MB es independiente de la presencia de Cd^{2+} , mientras que, la capacidad de adsorción de Cd^{2+} aumentó en presencia de MB. Los autores enfatizan, que ese comportamiento ocurre por la quelación de los iones metálicos con el MB en respuesta a las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el colorante, lo que generó sitios adicionales de enlace para los iones metálicos durante el proceso de adsorción. Contradictoriamente, Xiong, et al. 2019 [31],

evaluaron la capacidad de adsorción de un biocomposite de Mg y encontraron que en el sistema binario Cd^{2+} –MB la capacidad de adsorción de Cd^{2+} mostró un ligero incremento en comparación con la del sistema monocomponente del metal; mientras que la cantidad adsorbida de MB fue significativamente afectada por la presencia del Cd^{2+} en el sistema multicomponente, evidenciado por la disminución de la capacidad de adsorción de MB en un 18%. Los autores indican que esto se debe principalmente a la competencia directa entre Cd^{2+} y MB por los mismos sitios de adsorción en el biocomposite, quienes consideran que la atracción electrostática es la fuerza principal para la adsorción de Cd^{2+} y MB. Por tanto, la disminución de sitios disponibles para MB condujo a una menor capacidad de adsorción.

Aunque existen diferentes estudios usando la cáscara de naranja (OP) para la adsorción en sistemas monocomponente de MB y Cd^{2+} [19], [32]–[36], para sistemas multicomponentes, hasta el momento no se han encontrado reportes en la adsorción simultánea de ambos contaminantes, especialmente donde utilicen como material adsorbente OP sin ningún tipo de modificación. Por tanto, el objetivo de esta investigación es evaluar el efecto sinérgico y/o antagónico en el proceso de adsorción multicomponente de MB y Cd^{2+} determinando las principales interacciones involucradas en cada proceso. Para esto, se realizaron experimentos de adsorción en sistemas monocomponente y multicomponente, usando el azul de metileno (MB) y Cd^{2+} . Se evaluaron parámetros de isothermas para calcular la capacidad de adsorción y la favorabilidad del proceso de adsorción. La superficie de los adsorbentes se caracterizó usando FTIR para plantear posibles interacciones y establecer el mecanismo de adsorción entre el adsorbente y los diferentes contaminantes.

4.2 Metodología

4.2.1 Preparación y caracterización del adsorbente

La cáscara de naranja (OP) fue recolectada después de su consumo en bebidas en Medellín-Colombia. Una vez recolectada, se lavó varias veces con agua destilada para eliminar impurezas y se secó en un horno a 105 °C durante 12 horas, luego se cortó en trozos

pequeños y se molió hasta tener un tamaño de partícula menor a 0.420 mm. Finalmente, la biomasa se almacenó hasta su uso.

Los grupos funcionales presentes en el adsorbente y sus interacciones con los contaminantes se determinaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR (Spectrum two-PerkinElmer con UATR), en el rango de 4000 a 450 cm^{-1} , antes y después del proceso de adsorción.

4.2.2 Pruebas de adsorción

Los experimentos de adsorción de MB y Cd^{2+} usando OP como adsorbente, fueron realizados mediante pruebas tipo batch. Como ha sido previamente reportado, el pK_a del MB es de 3.8 [37]. Por tanto, se escogió un pH de la solución mayor que el pK_a , para que el MB esté cargado positivamente. De otro lado, como puede deducirse del diagrama de especiación del cadmio (ver Figura 1.2) [38], este metal se encuentra en su forma iónica Cd^{2+} en solución acuosa hasta un pH de 8. De allí que, es adecuado trabajar a un pH de 7 para ambos contaminantes. Para tal fin, se preparó una solución a un pH controlado de 7, para garantizar que las especies cargadas positivamente MB^+ y Cd^{2+} se encuentren disponibles en solución. Además, estas mismas condiciones de pH han sido reportadas en estudios previos para la adsorción de Cd^{2+} y colorantes [26], [29], [39].

4.2.3 Experimentos en sistema monocomponente

Para determinar el tiempo óptimo de contacto para cada contaminante, los experimentos tipo batch se realizaron agregando 50 mg de OP a un erlenmeyer y se mezclaron con 50 mL de solución de MB o Cd^{2+} con una concentración de 250 mg L^{-1} del contaminante a un pH igual a 7. El sistema se dejó en agitación a 200 rpm durante 6, 12, 24, 48 y 72 horas. Todas las medidas de la concentración del contaminante remanente en solución se realizaron usando un espectrofotómetro HACH (VIS-DR 3900). La concentración de MB se midió usando una longitud de onda de 665 nm y una curva de calibración con soluciones de concentración

conocida en el rango de 0.0625 – 640 mg L⁻¹. La concentración de Cd²⁺ se determinó mediante colorimetría con el método de HACH 10217 (TNT852).

La capacidad de adsorción de MB y Cd²⁺ se determinó con la ecuación (1).

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \times V \quad (1)$$

donde, q_t (mg g⁻¹) es la cantidad del contaminante adsorbido en un tiempo t , C_0 (mg L⁻¹) es la concentración inicial del contaminante en la solución y C_t (mg L⁻¹) es la concentración del contaminante en el tiempo t , V (L) es el volumen de la solución y w (g) es la masa del material adsorbente.

Seguidamente se realizaron las isotermas de adsorción para cada uno de los contaminantes variando las concentraciones desde 50 hasta 250 mg L⁻¹, al tiempo óptimo de contacto determinado, el cual fue establecido a 24 h para ambos contaminantes (MB y Cd²⁺). Posteriormente, los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de isotermas de Langmuir [40] y Freundlich [41], de acuerdo a las ecuaciones 2 y 3, respectivamente (ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Ecuaciones de los modelos de isotermas

Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$
Freundlich	$\text{Log} Q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (3)$

C_e : concentración en equilibrio del adsorbato (mg L⁻¹); q_e : cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg g⁻¹); Q_m : capacidad máxima de adsorción (mg g⁻¹); K_L : constante de Langmuir (L g⁻¹); K_F : constante de disociación de Freundlich (mg g⁻¹); n : constante relacionada con la intensidad de la reacción.

4.2.4 Experimentos en sistema multicomponente

La adsorción en un sistema multicomponente de MB y Cd^{2+} sobre el material OP se realizó bajo las condiciones experimentales mencionadas anteriormente. Se definió una matriz de 3×3 mediante la combinación de las concentraciones de 50, 100 y 200 mg/L para ambos contaminantes.

Para un mejor entendimiento de los sistema multicomponente y para establecer si existe una sinergia o inhibición en la adsorción de un contaminante sobre otro, es importante evaluar la relación de las capacidades de adsorción (R_q), la cual puede determinar los efectos que tienen ambos contaminantes sobre el rendimiento del adsorbente en un sistema de componentes binarios [26]. A continuación, se muestra la Ecuación (4):

$$R_q = \frac{q_{e,i}}{q_{0,i}} \quad (4)$$

Donde q_e , y q_0 , son las capacidades de adsorción del contaminante i en el sistema binario y el sistema monocomponente, respectivamente. La literatura ha informado que si $R_q > 1$, la adsorción del contaminante i fue promovido por el otro contaminante; si $R_q = 1$, no hay ningún efecto sobre la capacidad de adsorción del contaminante i ; Si $R_q < 1$, la adsorción del contaminante i fue inhibido por el otro contaminante.

4.2.5 Desorción y regeneración del adsorbente

Para estudiar la desorción y ciclos de reuso del adsorbente, primero se adicionaron 0.2 g de OP en 200 mL de una solución combinada de MB - Cd^{2+} (200 mg L^{-1} de cada contaminante) y se dejaron en agitación durante 24 h. Después de la saturación, el adsorbente se filtró y para el proceso de desorción de los adsorbatos, se utilizó una mezcla de 20 mL de una solución 1% de HCl en etanol (v/v) y 20 mL de HNO_3 (1 M), la cual se dejó en contacto por 5 h. Después el adsorbente fue lavado con agua desionizada y secado durante 12 h en una estufa a 105 °C para usarlo nuevamente en el siguiente ciclo de adsorción.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Experimentos en sistemas monocomponente

El tiempo óptimo de contacto es el primer parámetro a considerar para determinar el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio en la adsorción de los contaminantes. En la Figura C.1 (Anexo C), se observa una rápida adsorción durante las primeras 6 horas para MB, mientras que el Cd^{2+} , no es adsorbido durante las primeras horas del proceso de adsorción. Sin embargo, ambos contaminantes mostraron haber alcanzado el tiempo de equilibrio a las 24 h, como se evidencia de las capacidades de adsorción obtenidas para tiempos mayores a 24 h, las cuales se mantuvieron constantes.

En la Tabla C.1 (Anexo C), se indican los parámetros de las isothermas encontrados para el MB y Cd^{2+} , los cuales permiten conocer la interacción entre el contaminante y el material adsorbente y determinar la capacidad máxima de adsorción de los materiales. Se observa un buen ajuste de los datos a los 2 modelos estudiados con R^2 cercanos a 0.9 (ver Figura 4.1). Mediante la isoterma de Langmuir se encontraron capacidades máximas de adsorción (Q_m) de 263.2 y 32.7 mg g^{-1} para MB y Cd^{2+} , respectivamente. La diferencia en la capacidad de adsorción para ambos contaminantes puede deberse a las propiedades que tenga tanto el material adsorbente, como los contaminantes, ya que dependiendo de esas características específicas se pueden dar las interacciones y de esta manera facilitar la adsorción. Estas capacidades son similares o mayores que las obtenidas en otros estudios en los cuales han usado la cáscara de naranja sin ningún tratamiento como material adsorbente. Por ejemplo, para MB han reportado capacidades máximas de adsorción de 14.16 y 218 mg g^{-1} [34], [35] y para Cd^{2+} de 35.71 mg g^{-1} [17]. El ajuste de los datos al modelo de Langmuir sugiere que el proceso de adsorción para ambos contaminantes se da en sitios homogéneos de la superficie. Para el modelo de Freundlich se encontraron valores de n mayores a 1, indicando que la adsorción es un proceso físico. Teniendo en cuenta el buen ajuste de ambas isothermas, se podría decir, que existe una mezcla de mecanismos de adsorción, por lo tanto, los contaminantes se adsorben sobre el material OP mediante diferentes energías de interacción, las cuales están determinadas por los diferentes grupos funcionales.

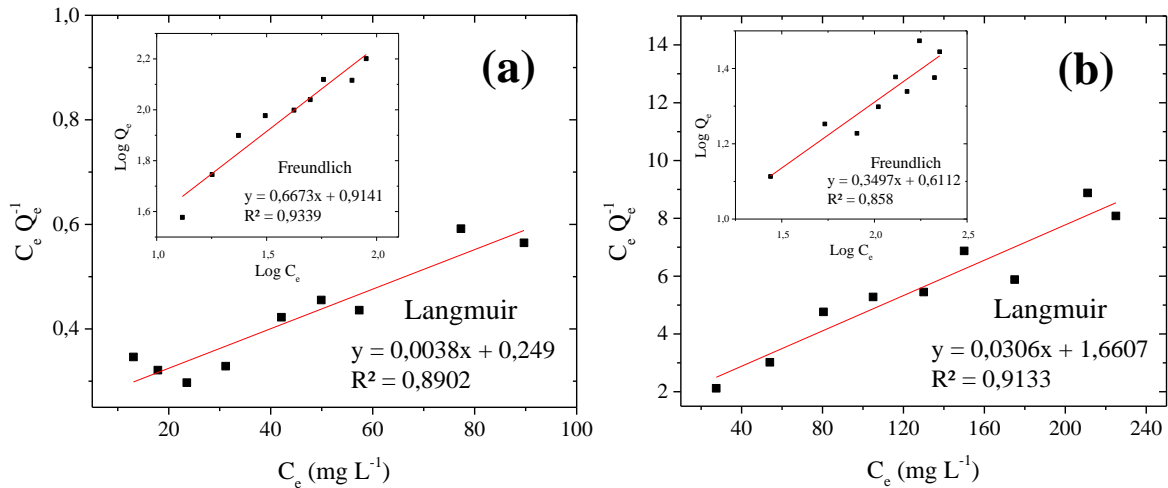


Figura 4.1. Gráficas para los modelos de isothermas del sistema monocomponente. (a) MB y (b) Cd²⁺.

4.3.2 Efecto de la concentración inicial de los contaminantes en sistemas multicomponente

La adsorción competitiva de MB y Cd²⁺ sobre OP se representa en la Figura 4.2. En la Figura 4.2a se muestra el efecto de la presencia de MB sobre la capacidad de adsorción de Cd²⁺. En esta puede observarse que existen dos tendencias dependiendo de la concentración de ambos contaminantes. Cuando se tienen bajas concentraciones iniciales de Cd²⁺ (50 mg L⁻¹), su capacidad de adsorción disminuye con respecto a la del sistema monocomponente, evidenciándose un efecto competitivo entre ambos contaminantes. Además, se observa, que este efecto es más significativo con el incremento en la concentración de MB; es decir a concentraciones más altas de MB (200 vs. 100 mg L⁻¹), se favorece la adsorción de este contaminante sobre OP, lo cual con lleva a una disminución de los sitios activos para la adsorción de Cd²⁺. Bajo las condiciones que se realizaron los experimentos de adsorción (pH = 7), las interacciones que gobiernan el proceso de adsorción son de tipo electrostático, ya que el pH de la solución es mayor al pHPZC (3.5) de OP. En este sentido, bajo estas condiciones el colorante catiónico MB⁺ interactúa más fácil con el adsorbente, bloqueando los sitios activos para Cd²⁺ y disminuyendo su porcentaje de remoción. Esta inhibición en el

proceso de adsorción de Cd^{2+} (50 mg L^{-1}) generado por la presencia de MB se evidencia con los valores de $R_q < 1$ para estos dos sistemas (ver Figura 4.3a). En el caso de la concentración intermedia de Cd^{2+} (100 mg L^{-1}), en presencia de MB ($50, 100$ y 200 mg L^{-1}), las capacidades de adsorción de Cd^{2+} aumentaron del 30 al 50 % con respecto al sistema monocomponente, lo cual indica que existe un efecto sinérgico en la adsorción de Cd^{2+} , que es corroborado por los valores de $R_q > 1$ (ver Figura 3a). Esto es debido, a que parte del Cd^{2+} puede adsorberse directamente sobre la superficie de OP y otra parte es removida mediante la complejación con moléculas de MB previamente adsorbidas en OP [20]. Song, et al. [26], estudiaron la adsorción simultánea de MB y Cd^{2+} y dentro de los resultados obtenidos mostraron que las capacidades de adsorción del metal mejoraron significativamente por la presencia del colorante, ya que éste último provee sitios adicionales de adsorción para el metal, dada de la formación de interacciones por complejación entre el metal y el colorante. Finalmente, para altas concentraciones iniciales de Cd^{2+} (200 mg L^{-1}), la presencia de MB ($50, 100$ y 200 mg L^{-1}) lleva a una disminución en la capacidad de adsorción de Cd^{2+} , y esto se hace más evidente a medida que aumenta la concentración del MB, ya que ambos contaminantes compiten por los mismos sitios activos que están disponibles sobre OP. Este incremento del efecto competitivo de los contaminantes con el aumento de la concentración se ha observado también en otros sistemas binarios, como es el caso de la combinación Cu^{2+} - azul de metileno [30].

El efecto de la concentración en la capacidad de adsorción de MB con la presencia de Cd^{2+} en la misma solución se observa en la Figura 4.2b. Los resultados indican que la capacidad de adsorción de MB disminuye gradualmente en el sistema multicomponente en comparación con la del sistema monocomponente, y esto es más evidente a medida que aumenta la concentración de Cd^{2+} . La capacidad de adsorción del sistema multicomponente con respecto al monocomponente fue disminuida entre el 50 y 80%, es decir que la eliminación de MB se ve fuertemente afectada con la presencia de Cd^{2+} . Estos resultados indican que en el sistema multicomponente la adsorción del MB y Cd^{2+} es competitiva, ya que pueden interactuar en los mismos sitios activos de OP, posiblemente por medio de atracción electrostática. Considerando la mayor movilidad en solución acuosa del ion metálico con respecto al MB, éste podría interactuar rápidamente con los sitios activos

disponibles en OP, y de esta manera obstruir espacios disponibles para la adsorción de MB, disminuyendo de esta manera su capacidad de adsorción [20]. Además, los valores obtenidos para R_q son < 1 (ver Figura 4.3b), indicando que la adsorción de MB fue inhibida por el Cd^{2+} . Xiong, et al. [28] obtuvieron resultados similares a los mencionados anteriormente, los autores concluyen que con el aumento de la concentración de Cd^{2+} la adsorción de MB disminuye porque existe una competencia directa entre Cd^{2+} y MB por los mismos sitios de adsorción y establecen que el Cd^{2+} se adsorbe preferentemente en la superficie del material adsorbente. Otro estudio realizado por Huang [21] investiga la adsorción en sistemas multicomponentes de MB y Cu^{2+} y en sus resultados muestran que la adsorción de ambos contaminantes se ve afectada por la presencia del otro, por lo que sugieren que existe una competencia entre los dos contaminantes por los mismos sitios de adsorción, asociados al grupo carboxilato ($-COO^-$) en la superficie del material, el cual interactuó con Cu^{2+} para formar complejos y con MB por medio de atracción electrostática.

El análisis de la variación en las capacidades de adsorción de ambos contaminantes en función de sus concentraciones iniciales evidencia claramente un efecto competitivo entre el Cd^{2+} y el MB por los sitios de adsorción de la OP, sugiriendo que en la mayoría de las concentraciones el proceso de adsorción es dominado por atracciones de tipo electrostático entre los grupos funcionales superficiales del adsorbente y ambos contaminantes. Sin embargo, se encontró que particularmente cuando la concentración inicial de Cd^{2+} fue de 100 mg L^{-1} se presenta un efecto sinérgico entre ambos contaminantes, el cual es responsable del aumento observado en la capacidad de adsorción del Cd^{2+} con respecto al sistema monocomponente del ión metálico.

Es importante mencionar que las diferencias encontradas entre las tendencias reportadas de las capacidades de adsorción de contaminantes similares a los estudiados podrían estar asociadas a la naturaleza química del material adsorbente empleado. De ahí, que el estudio de los grupos funcionales superficiales de dicho material y el tipo de interacciones contaminante-adsorbente generadas en el proceso de adsorción en sistemas multicomponentes, es fundamental para lograr un mayor entendimiento de todos los fenómenos que tienen lugar en este tipo de sistemas.

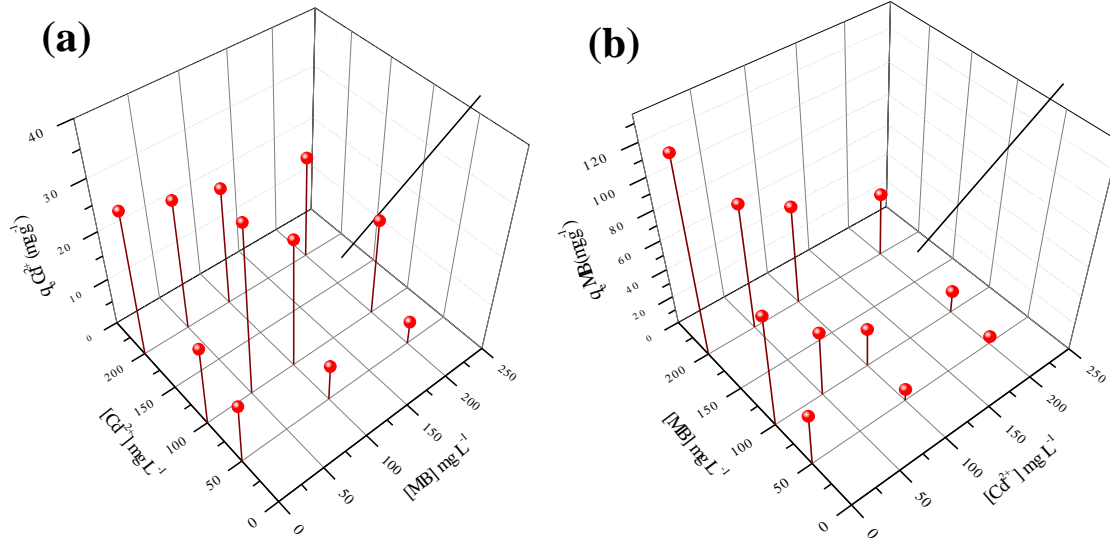


Figura 4.2. Efecto de la concentración inicial de los contaminantes en sistemas multicomponente. (a) Capacidad de adsorción para Cd^{2+} en presencia de MB; (b) Capacidad de adsorción para MB en presencia de Cd^{2+}

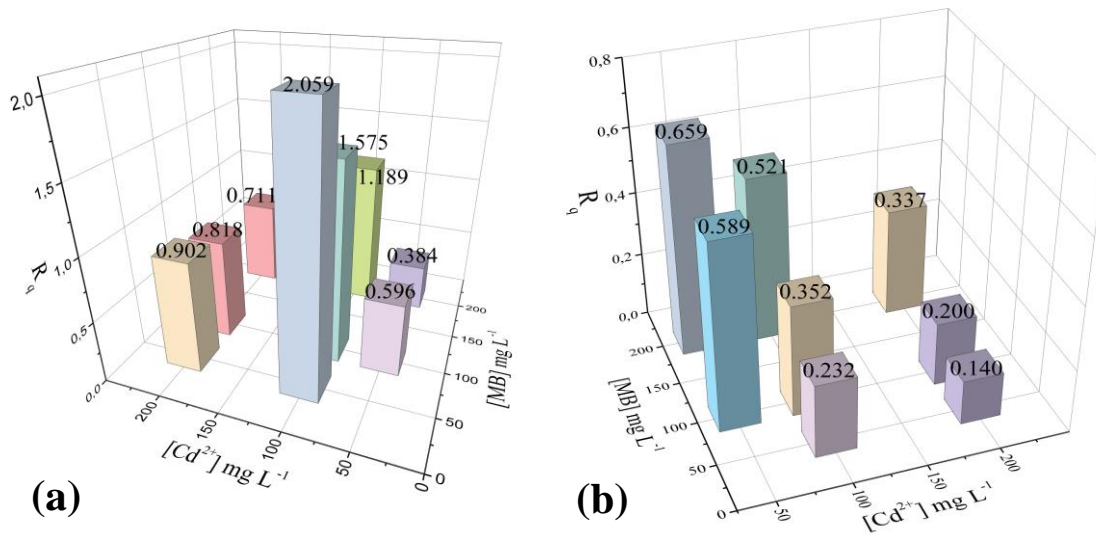


Figura 4.3. Relación de la capacidad de adsorción (R_q) (a) R_q para Cd^{2+} en presencia de MB; (b) R_q para MB en presencia de Cd^{2+}

4.3.3 Proceso de adsorción

Con el objetivo de verificar las principales interacciones entre Cd^{2+} y MB con OP, se realizó el análisis de FTIR antes y después del proceso de adsorción (Figura 4.4). Para el espectro después de la adsorción de MB sobre OP, se observó una modificación en la banda 3314 cm^{-1} (vibraciones del grupo $-\text{OH}$), la cual se desplaza hacia 3296 cm^{-1} y la aparición de una nueva banda a 1390 cm^{-1} podrían indicar la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno entre el átomo de N del MB y los grupos hidroxilos OH presentes en la superficie del adsorbente [21]. Otra evidencia de la interacción por puentes de hidrógeno ocurre en la banda a 1330 cm^{-1} , la cual se desplaza a 1329 cm^{-1} y se asocia a la deformación simétrica del grupo $-\text{CH}_3$ perteneciente a la molécula de MB. También, una banda característica de MB asociada a las vibraciones de grupos $\text{C}=\text{N}$ se desplazó de 1605 a 1598 cm^{-1} , la cuál es asociada a la generación de interacciones π - π . Estudios previos han reportado que el desplazamiento en las bandas puede deberse a cambios en la fuerza de unión del enlace químico. El desplazamiento de bandas a números de onda más bajos indica un debilitamiento del enlace; mientras que, el desplazamiento a números de onda más altos indica un aumento en la fuerza del enlace [42]. La aparición de una nueva banda en 1489 cm^{-1} que se atribuye al grupo $\text{C}=\text{C}$ y el desplazamiento de la banda desde 891 a 882 cm^{-1} asociada a $-\text{C}-\text{H}$ aromático, dan indicios que la interacción π - π puede estar presente en el proceso de adsorción entre la estructura aromática del material y los anillos tipo bencénico en la molécula del colorante [30]. Adicionalmente, se observó un desplazamiento de 1734 a 1732 cm^{-1} para la banda asociada al grupo $-\text{C}=\text{O}$ y una disminución en su intensidad, lo que podría indicar la ocurrencia de interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales carboxilato $-\text{COO}^-$ y el N cargado positivamente de la molécula de MB (Ver Figura 4.5a) [43]–[45]. Los espectros FTIR después de la adsorción de Cd^{2+} mostraron que la banda asociada con las vibraciones del grupo $-\text{OH}$ (3314 cm^{-1}) se desplazó hacia 3290 cm^{-1} , lo cual indica que existe una interacción con los grupos hidroxilo presentes en OP. Además, se observa que disminuye la intensidad de vibración en la banda a 1735 cm^{-1} asociada al grupo $\text{C}=\text{O}$. Previos reportes han señalado que el corrimiento de las bandas FTIR a más bajos números de onda y la disminución en su intensidad, podrían indicar que los iones metálicos están formando complejos con los átomos de oxígeno o nitrógeno sobre el adsorbente[46]. Estas interacciones son confirmadas por

otros estudios, que concluyeron que los grupos carboxílicos e hidroxilos son los principales grupos funcionales involucrados en los mecanismos de adsorción durante el proceso de eliminación de iones metálicos [14], [31], [47]. Estas interacciones se pueden asociar a la complejación, en la cual, los átomos de oxígeno presentes en los grupos carboxílicos e hidroxilos pueden donar un par libre de electrones a Cd^{2+} y unirlos a la superficie de OP [48], [49]. La banda en 1013 cm^{-1} asociada al enlace C-O-H, disminuye hacia 1010 cm^{-1} haciendo referencia a la interacción electrostática entre el grupo carboxílico y el Cd^{2+} . Otro cambio significativo se observa a 1519 cm^{-1} , banda relacionada con el estiramiento del doble enlace aromático C=C, el cual se desplaza a 1517 cm^{-1} después de la adsorción de Cd^{2+} . Igual sucedió en la banda relacionada con el enlace -C-H aromático ubicada 891 cm^{-1} la cual se desplazó a 889 cm^{-1} [27], [50]. Los cambios en las dos bandas mencionados anteriormente se atribuyen a la interacción Cd^{2+} - π , en la cual el Cd^{2+} es adsorbido en el doble enlace C=C aromático [49], [51]. La representación esquemática para el proceso de adsorción entre el Cd^{2+} y OP se puede ver en la Figura 4.5b.

Al observar detenidamente los cambios en las bandas para los espectros en los cuales se tienen ambos contaminantes, se puede decir que no hay variaciones significativas con respecto a los FTIR detallados anteriormente, para OP-MB y OP- Cd^{2+} . Sin embargo, se puede notar que las bandas de los espectros de OP después de la adsorción de MB y Cd^{2+} son más intensas en el espectro para el cual las concentraciones iniciales de MB y de Cd^{2+} fueron 200 mg L^{-1} y 100 mg L^{-1} , respectivamente. Además, el espectro (OP+Cd-100+MB-200) presenta mayor similitud con el espectro OP+MB. Esto se explica debido a que, para esta combinación de concentraciones, particularmente se encontró que en el equilibrio la adsorción de MB ($q_{MB} = 0.21\text{ mmol g}^{-1}$) fue favorecida frente a la de Cd^{2+} ($q_{Cd} = 0.18\text{ mmol g}^{-1}$). Este hecho es además corroborado por las concentraciones de equilibrio de ambos contaminantes, mostrando que en solución la cantidad residual de MB ($C_{e,MB} = 0.42\text{ mmol L}^{-1}$) es menor que la de Cd^{2+} ($C_{e,Cd} = 0.92\text{ mmol L}^{-1}$). Como se discutió en la sección 4.3.2., bajo estas condiciones existe una sinergia para la adsorción de Cd^{2+} dada de la generación de nuevos sitios de adsorción para este metal por la complejación con la molécula de MB. Aunque los espectros FTIR no dan información acerca de esta posible complejación, Song, et al. [26] evidenciaron este mismo fenómeno en su trabajo.

Por el contrario, el espectro FTIR de OP después de la adsorción de ambos contaminantes con concentraciones iniciales de Cd^{2+} de 200 mg L^{-1} y de MB de 100 mg L^{-1} (OP+Cd-200+MB-100) mostró que las bandas de FTIR tienen mayor similitud al espectro del sistema monocomponente de Cd^{2+} . Esto ocurre porque para esta combinación de concentraciones, la capacidad de adsorción para Cd^{2+} ($q_{\text{Cd}} = 0.22 \text{ mmol g}^{-1}$) fue más alta que para MB ($q_{\text{MB}} = 0.05 \text{ mmol g}^{-1}$), lo cual es corroborado por sus concentraciones de equilibrio ($C_{e,\text{Cd}} = 0.27 \text{ mmol L}^{-1}$ y $C_{e,\text{MB}} = 1.84$).

Tabla 4.2. Bandas de FTIR antes y después de adsorción.

Banda antes de adsorción (cm^{-1})	Banda después de adsorción (cm^{-1})				Grupo funcional
	OP-MB	OP- Cd^{2+}	OP-Cd (100 mg L^{-1})-MB (200 mg L^{-1})	OP-Cd (200 mg L^{-1})-MB (100 mg L^{-1})	
3314	3296	3290	3305	3308	-OH
1734	1734	1734	1734	1734	C=O
1605	1598	1602	1597	1599	C=N
1519	1517	1517	1517	1517	C=C
1330	1329	1326	1331	1329	-CH ₃
1013	1012	1010	1012	1012	C-O-H
891	882	889	882	886	C-H aromático

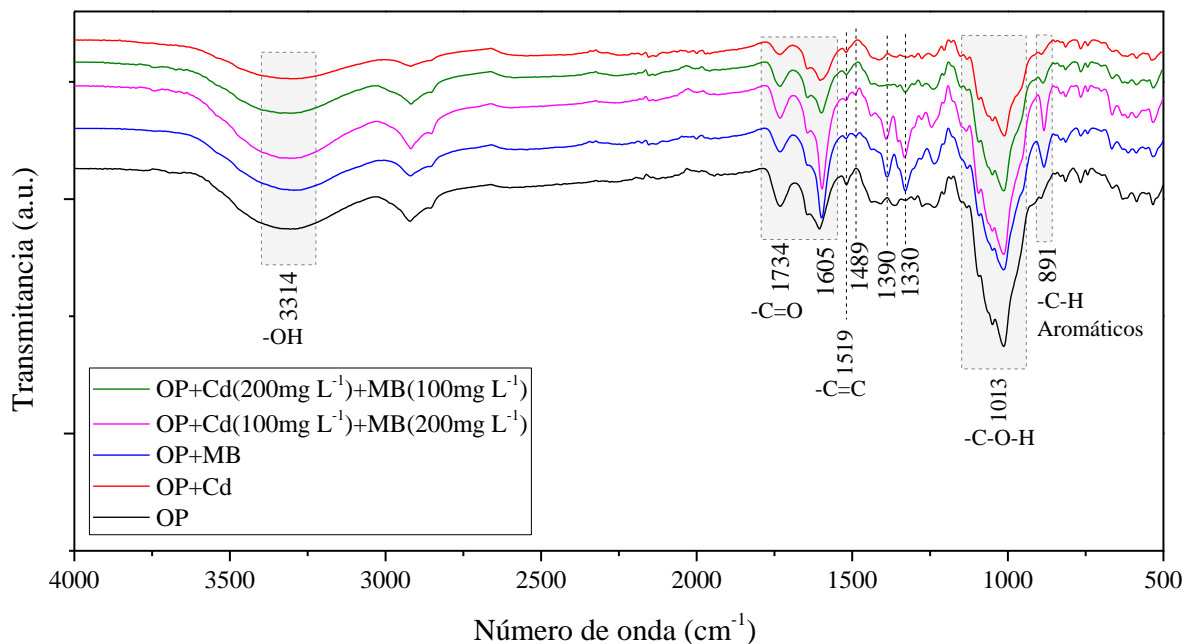


Figura 4.4. Espectros FTIR de los biochars antes y después de la adsorción.

Después de analizar todos los resultados obtenidos en el estudio multicomponente y el FTIR mencionado anteriormente, se puede establecer que existe una competencia entre ambos contaminantes por los sitios activos de OP. Particularmente, se observó una sinergia en el mecanismo de adsorción de Cd^{2+} y MB a una concentración inicial de Cd^{2+} de 100 mg L^{-1} , ya que la presencia de MB llevó a un aumento de la capacidad de adsorción de cadmio a estas condiciones con respecto al sistema monocomponente. Esto es debido a que el ion metálico tiene una interacción adicional con el colorante formando un complejo, después de que el MB interactúa con el material OP por medio de interacciones electrostáticas. De acuerdo con los resultados obtenidos en el tercer capítulo de esta tesis [52], mediante titulación Boehm se evidenció alta concentración de grupos funcionales oxigenados (grupos tipo carboxílico ($0.650 \text{ mmol g}^{-1}$), lactona ($0.925 \text{ mmol g}^{-1}$) y fenol ($0.200 \text{ mmol g}^{-1}$)) en la superficie de OP, los cuales han sido reportados como sitios activos selectivos y con buenas capacidades de adsorción del material para la remoción de iones metálicos y colorantes. De igual manera, el punto de carga cero pH (pZC) de OP fue de 3.5, lo cual indica que cuando el pH del sistema es mayor a 3.5, se favorece la interacción electrostática con contaminantes catiónicos. Debido a todo lo mencionado, se puede decir, que además de los sitios disponibles

sobre OP para la adsorción de Cd^{2+} , aparecen nuevos sitios, mediante la complejación con MB generando incremento en la capacidad de adsorción de Cd^{2+} [26], [31] (Ver Figura 4.5c).

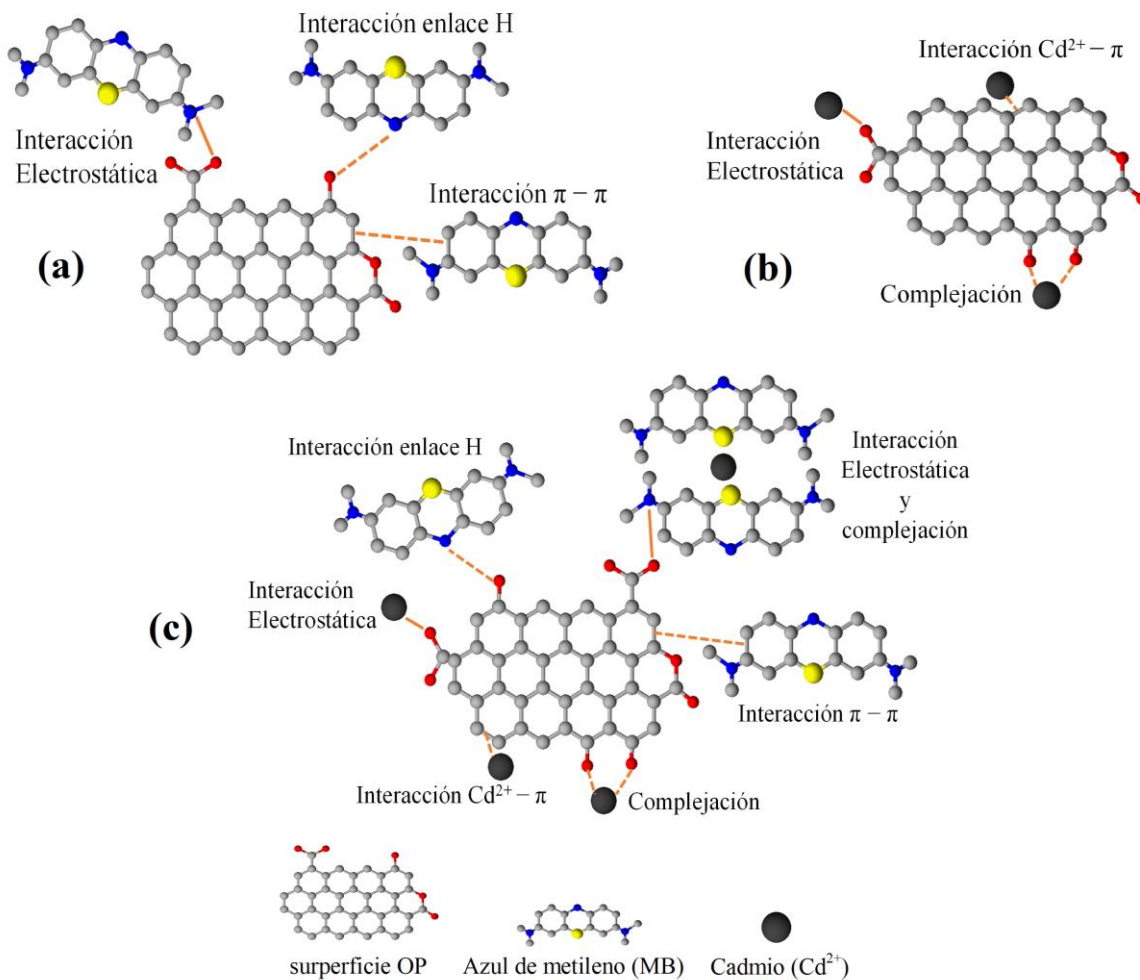


Figura 4.5. Esquema de los mecanismos de adsorción. A) Mecanismos para MB; B) Mecanismos para Cd^{2+} ; C) Mecanismos para MB y Cd^{2+} .

4.3.4 Desorción y regeneración del adsorbente

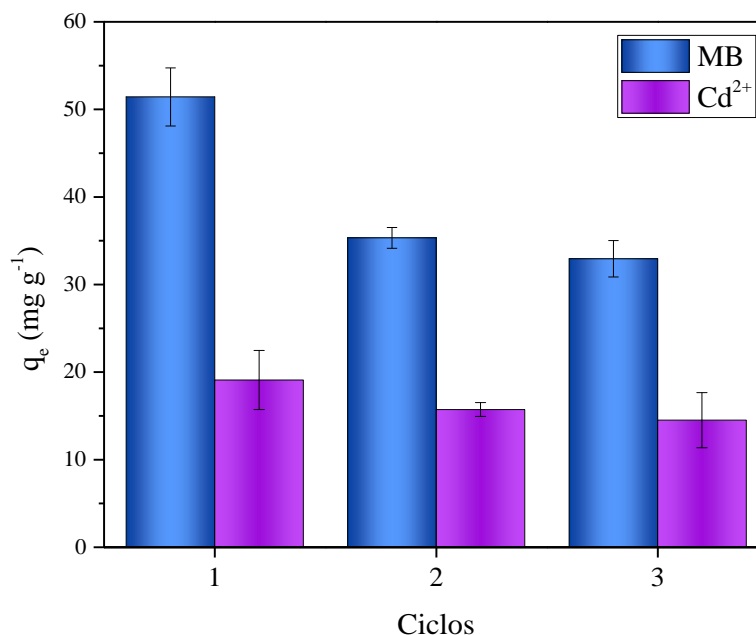


Figura 4.6. Regeneración de OP en la adsorción de MB y Cd²⁺ en un sistema multicomponente.

El proceso de regeneración de los adsorbentes es muy importante ya que cuando un adsorbente puede ser reutilizado en varios ciclos de adsorción, los costos asociados al proceso son disminuidos como consecuencia de la posibilidad de usarlo nuevamente. La Figura 4.6 muestra 3 ciclos de reuso que se realizaron al material OP para evaluar la capacidad de adsorción luego de un proceso de desorción. Se puede observar que el rendimiento de regeneración para Cd²⁺ no varió significativamente; es decir, se observó una disminución del 18% para el segundo ciclo y un 5 % para el tercer ciclo con respecto a su capacidad de adsorción inicial. Por el contrario, para el MB se evidenció una disminución en la capacidad de adsorción bastante marcada para el segundo ciclo de adsorción (30%) con respecto al primer ciclo, mientras que para el tercer ciclo sólo se observó una disminución del 7% con respecto al segundo ciclo. Estos resultados demuestran que OP es una buena opción para aplicaciones prácticas, ya que puede regenerarse y obtener nuevamente buenas capacidades de adsorción para eliminar los contaminantes presentes en la solución acuosa.

4.4 Conclusiones

La cáscara de naranja sin algún tipo de tratamiento fue eficiente en el uso de adsorción para MB y Cd^{2+} . Para el sistema monocomponente el ajuste de los datos al modelo de Langmuir permitió determinar una capacidad máxima de adsorción para MB de 263.16 mg g^{-1} y para Cd^{2+} de 32.68 mg g^{-1} . Dentro de los resultados obtenidos para la adsorción de MB y Cd^{2+} en sistemas multicomponente se encontró que la eliminación de MB se ve fuertemente afectada con la presencia de Cd^{2+} , lo cual indica que existe una competencia entre ambos contaminantes ya que pueden interactuar con los mismos sitios activos de OP. De otro lado, la adsorción a concentraciones intermedias de Cd^{2+} en presencia de MB se ve favorecida, ya que aumenta su capacidad de adsorción con respecto al sistema monocomponente, lo cual indica que existe un efecto sinérgico en la adsorción de Cd^{2+} , ya que se proporcionan nuevos sitios activos para la eliminación del Cd^{2+} dada su complejación con el colorante. Por medio de los resultados obtenidos en el FTIR antes y después de la adsorción, es posible establecer las diferentes interacciones que tiene lugar durante el proceso de adsorción en el sistema multicomponente. Particularmente, para las concentraciones en las cuales la capacidad de adsorción de Cd^{2+} fue mayor con respecto al sistema monocomponente, se propone que inicialmente ocurre una interacción electrostática entre el MB y la superficie cargada negativamente de OP y luego el Cd^{2+} , además de las interacciones que tiene directamente en la superficie de OP (complejación con el adsorbente, interacción Cd^{2+} - π , y atracciones electrostáticas) también puede tener una interacción adicional con el colorante formando un complejo con este. Por otro lado, los resultados en el proceso de desorción y regeneración del adsorbente muestran la poca afectación que tiene la capacidad de adsorción de ambos contaminantes entre el segundo y tercer ciclo, por lo tanto, se demuestra que OP presenta las características necesarias para la eliminación de contaminantes como colorantes y metales pesados que están presentes en soluciones acuosas.

4.5 Referencias

- [1] S. Giraldo, I. Robles, A. Ramirez, E. Flórez, and N. Acelas, “Mercury removal from wastewater using agroindustrial waste adsorbents,” *SN Appl. Sci.*, no. 30, p. 2: 1029, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2736-x.
- [2] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, “Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water,” *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100233, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.
- [3] R. Tareq, N. Akter, and S. Azam, “Chapter 10 - Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation,” *Biochar from Biomass Waste*, pp. 169–210, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8.
- [4] F. S. Awad, K. M. AbouZied, W. M. Abou El-Maaty, A. M. El-Wakil, and M. S. El-Shall, “Effective removal of mercury (II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets,” *Arab. J. Chem.*, 2018, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.06.018.
- [5] M. Liu, J. Dong, W. Wang, M. Yang, Y. Gu, and R. Han, “Study of methylene blue adsorption from solution by magnetic graphene oxide composites,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 147, pp. 398–408, 2019.
- [6] J. Godt et al., “The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health,” *J. Occup. Med. Toxicol.*, vol. 1 (22), pp. 1–6, 2006, doi: 10.1186/1745-6673-1-22.
- [7] Z. Chen, Y. Jing, Y. Wang, X. Meng, C. Zhang, and Z. Chen, “Applied Surface Science Enhanced removal of aqueous Cd (II) by a biochar derived from salt-sealing pyrolysis coupled with NaOH treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 511, no. January, p. 145619, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145619.
- [8] S. Fan et al., “Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions : Kinetics , isotherm , thermodynamic and mechanism,” *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 432–441, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.04.107.

- [9] A. Ramirez, S. Giraldo, J. García-Nunez, E. Flórez, and N. Acelas, "Phosphate removal from water using a hybrid material in a fixed-bed column," *J. Water Process Eng.*, vol. 26, no. October, pp. 131–137, 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.10.008.
- [10] H. Nguyen, S. You, and A. Hosseini-bandegharai, "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review," *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [11] J. K. Bediako et al., "Evaluation of orange peel-derived activated carbons for treatment of dye-contaminated wastewater tailings," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, pp. 1053–1068, 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07031-8.
- [12] S. Giraldo, A. P. Ramirez, M. Ulloa, E. Flórez, and N. Y. Acelas, "Dyes removal from water using low cost absorbents," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 935, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/935/1/012011.
- [13] A. P. Ramírez Muñoz, S. Giraldo, E. Flórez Yepes, and N. Y. Acelas Soto, "Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes," *Rev. Colomb. Química*, vol. 46 (1), pp. 33–41, 2017, doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62851.
- [14] S. Yuan et al., "Contributions and mechanisms of components in modified biochar to adsorb cadmium in aqueous solution," *Sci. Total Environ.*, vol. 733, p. 139320, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139320.
- [15] A. A. Abdelhafez and J. Li, "Removal of Pb (II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 61, pp. 367–375, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.01.005.
- [16] M. Boumediene, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, "Characterization of two cellulosic waste materials (Orange and Almond Peels) and their use for the removal of Methylene Blue from aqueous solutions," *Maderas. Cienc. y Tecnol.*, vol. 17, no. 1, pp. 69–84, 2015, doi: 10.4067/S0718-221X2015005000008.

- [17] V. K. Gupta and A. Nayak, "Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, vol. 180, pp. 81–90, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.006.
- [18] M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, "Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes," *Ind. Crops Prod.*, vol. 62, pp. 437–445, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.015.
- [19] H. Nguyen, S. You, and H. Chao, "Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 2671–2682, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.05.009.
- [20] M. Visa, C. Bogatu, and A. Duta, "Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 17, pp. 5486–5491, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.145.
- [21] W. Huang et al., "Citric acid-crosslinked β -cyclodextrin for simultaneous removal of bisphenol A, methylene blue and copper: The roles of cavity and surface functional groups," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 82, pp. 189–197, 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2017.11.021.
- [22] S. Nhandeyara, A. L. Pedrosa Xavier, F. Simões Teodoro, L. Frédéric Gil, and L. V. Alves Gurgel, "Removal of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: Mono- and multicomponent adsorption in batch mode," *Ind. Crops Prod.*, vol. 79, pp. 116–130, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.10.035.
- [23] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. H. Ju, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 616–645, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.
- [24] A. Forgionny, N. Y. Acelas, R. Ocampo-pérez, E. Padilla-ortega, R. Leyva-ramos, and E. Flórez, "Understanding mechanisms in the adsorption of lead and copper ions on chili seed waste in single and multicomponent systems: a combined experimental and computational study," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-11721-z.

- [25] C. Ling, F. Q. Liu, C. Long, T. P. Chen, Q. Y. Wu, and A. M. Li, "Synergic removal and sequential recovery of acid black 1 and copper (II) with hyper-crosslinked resin and inside mechanisms," *Chem. Eng. J.*, vol. 236, pp. 323–331, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.058.
- [26] M. Song et al., "Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and methylene blue from aqueous solution using xanthate-modified baker's yeast," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 36 (6), pp. 869–879, 2019, doi: 10.1007/s11814-019-0283-1.
- [27] H. Chen et al., "Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: Selective adsorption and influence of dissolved organic matter," *Bioresour. Technol.*, vol. 292, no. 483, p. 121948, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121948.
- [28] V. Hernández-montoya, M. A. Pérez-cruz, D. I. Mendoza-castillo, and M. R. Moreno-virgen, "Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures," *J. Environ. Manage.*, vol. 116, pp. 213–221, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.12.010.
- [29] J. Deng, X. Zhang, G. Zeng, J. Gong, Q. Niu, and J. Liang, "Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 189–200, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.045.
- [30] B. Li, J. Lv, J. Guo, S. Fu, M. Guo, and P. Yang, "The polyaminocarboxylated modified hydrochar for efficient capturing methylene blue and Cu (II) from water," *Bioresour. Technol.*, vol. 275, pp. 360–367, 2019, doi: j.biortech.2018.12.083.
- [31] T. Xiong et al., "Insight into highly efficient removal of cadmium and methylene blue by eco-friendly magnesium silicate-hydrothermal carbon composite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1107–1117, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.115.
- [32] M. T. Amin, A. A. Alazba, and M. Shafiq, "Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 191, p. 735, 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7915-0.

- [33] M. E. Fernandez, G. V. Nunell, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, "Activated carbon developed from orange peels : Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes," *Ind. Crop. Prod. J.*, vol. 62, pp. 437–445, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.015.
- [34] T. A. Salman and M. I. Ali, "Potential Application of Natural and Modified Orange Peel as an Eco – friendly Adsorbent for Methylene Blue Dye," *Iraqi J. Sci.*, vol. 57, no. February, pp. 1–13, 2016.
- [35] M. Boumediene¹, H. Benaïssa, B. George, S. Molina, and A. Merlin, "Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions," *Maderas. Cienc. y Tecnol.*, vol. 17 (1), pp. 69–84, 2015, doi: 10.4067/s0718-221x2015005000008.
- [36] A. Guediri, A. Bouguettoucha, D. Chebli, N. Chafai, and A. Amrane, "Molecular dynamic simulation and DFT computational studies on the adsorption performances of methylene blue in aqueous solutions by orange peel-modified phosphoric acid," *J. Mol. Struct. J.*, vol. 1202, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127290.
- [37] J. J. Salazar-rabago, R. Leyva-ramos, J. Rivera-utrilla, R. Ocampo-perez, and F. J. Cerino-cordova, "Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust : Effect of operating conditions," *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 32–40, 2017, doi: 10.1016/j.serj.2016.11.009.
- [38] R. Leyva-Ramos, J. R. Rangel-Mendez, J. Mendoza-Barron, L. Fuentes-Rubio, and R. M. Guerrero-Coronado, "Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon," *Water Sci. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 205–211, 1997, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00132-7.
- [39] T. Zhang, L. Zheng, H. Yu, J. Ren, L. Zhang, and P. Meng, "Solution pH affects single, sequential and binary systems of sulfamethoxazole and cadmium adsorption by self-assembled cellulose: Promotion or inhibition ?," *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, no. September 2020, p. 124084, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124084.
- [40] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.

- [41] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, no. 1, pp. 385–470, 1907.
- [42] G. Yuvaraja, N. Krishnaiah, M. V. Subbaiah, and A. Krishnaiah, "Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 114, pp. 75–81, 2014, doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.09.039.
- [43] Z. Wu et al., "Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater," *Water Res.*, vol. 67, pp. 330–344, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.09.026.
- [44] K. Gayathri and N. Palanisamy, "Methylene blue adsorption onto an eco-friendly modified polyacrylamide / graphite composites : Investigation of kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1577261.
- [45] S. I. Siddiqui, F. Zohra, and S. A. Chaudhry, "Nigella sativa seed based nanohybrid composite-Fe₂O₃-SnO₂ / BC : A novel material for enhanced adsorptive removal of methylene blue from water," *Environ. Res.*, vol. 178, no. August, p. 108667, 2019, doi: 10.1016/j.envres.2019.108667.
- [46] L. Tang et al., "An efficient chitosan-based adsorption material containing phosphoric acid and amidoxime groups for the enrichment of Cu(II) and Ni(II) from water," *J. Mol. Liq.*, vol. 331, p. 115815 Contents, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115815.
- [47] L. Wang et al., "Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater : A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 668, pp. 1298–1309, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.011.
- [48] Z. Zhou et al., "Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar," *J. Clean. Prod.*, vol. 187, pp. 996–1005, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.268.

- [49] Z. Haider, M. Gao, W. Qiu, and Z. Song, "Properties and adsorption mechanism of magnetic biochar modified with molybdenum disulfide for cadmium in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 255, p. 126995, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126995.
- [50] J. Park et al., "Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 553, pp. 298–307, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.06.032.
- [51] Z. Haider, M. Gao, W. Qiu, M. S. Islam, and Z. Song, "Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 246, p. 125701, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125701.
- [52] S. Giraldo, I. Robles, L. A. Godínez, N. Acelas, and F. Elizabeth, "Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry," *Sometido Mol.*, 2021.

Capítulo 5

Remoción y recuperación de fósforo usando un Ca-biocomposite obtenido mediante calcinación de mezclas de cáscara de naranja y cáscara de huevo

Resumen

En este capítulo del trabajo se presenta un nuevo material tipo Ca-biocomposite producido mediante la calcinación de cáscara de naranja (OP) y cáscara de huevo (ES) eficiente para la remoción y recuperación de fósforo desde soluciones acuosas sintéticas y aguas residuales domésticas. La calcinación de la mezcla OP/ES a 700°C promueve la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir del CaCO_3 presente en la cáscara de huevo. El material con una relación OP/ES = 1 en peso (OPES-1:1) presenta una capacidad máxima de adsorción de 315.25 mg P g⁻¹ a pH 6, el cual es uno de los valores reportados más altos utilizando calcinación. Los materiales fueron caracterizados por técnicas de XRD y FTIR antes y después de la eliminación de P. Los resultados muestran que la brushita ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es la principal fase de calcio obtenida a pH 6, mientras que la apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) se ve favorecida a pH superiores a 8. Además, el material adsorbente muestra una alta adsorción de P desde aguas residuales reales con un 98.6 % de recuperación de P como apatita. La prueba de biodisponibilidad demostró que el adsorbente utilizado para remover P tiene uso potencial como fertilizante ya que presentó liberación de fósforo usando agua destilada y ácido fórmico. Los resultados presentados en este trabajo mostraron que el Ca-biocomposite (OPES-1:1 calcinado), es un material bastante promisorio para la recuperación de P a partir de una solución acuosa, formando fosfatos de calcio con gran potencial para ser utilizados como un fertilizante fosfatado alternativo.

5.1 Introducción

Muchas de las actividades industriales y agrícolas desechan en sus aguas residuales un alto contenido de nutrientes, que tienen como destino final las fuentes de agua naturales. Uno de los principales nutrientes desechados es el fósforo (P). El P es un elemento esencial para todos los organismos vivos; es el principal constituyente de los fertilizantes y, su demanda mundial está aumentando [1]. La presencia de P en exceso en los cuerpos de agua naturales se asocia con un crecimiento excesivo de algas generando la eutrofización [2]. El estándar aceptable de P en efluentes industriales se ha establecido en 1 mg P L^{-1} . Sin embargo, los lagos o fuentes acuosas comienzan a generar floraciones de algas si la concentración de fosfato excede 0.03 mg P L^{-1} [3].

Para solucionar esta problemática, actualmente se dispone de varias tecnologías [4], entre las cuales la adsorción es una de las más usadas, porque es un procedimiento simple, de fácil adaptación en sistemas existentes de tratamiento de aguas residuales y muy eficiente para la eliminación de los contaminantes presentes en las aguas, además los adsorbentes se pueden recuperar y reciclar [5], [6]. En la actualidad, los bio-adsorbentes a base de residuos agroindustriales han ganado más interés como una alternativa viable de bajo costo, alta eficiencia, buena selectividad, alta disponibilidad y adaptabilidad a varios parámetros del proceso [7]. En particular, los residuos biológicos carbonatados como las conchas de ostras [8], conchas de gasterópodos [9], conchas de cangrejo [10], conchas de vieira [11], conchas de mejillones [12] y cáscaras de huevo [13]–[15] han presentado buenos resultados debido a la presencia de calcio (Ca).

La cáscara de huevo (ES) es un residuo que no ha sido estudiado en gran medida y que muestra un gran potencial en la remoción de P presente en soluciones acuosas. La ES tratada térmicamente ha mostrado capacidades de adsorción máximas (Q_{max}) de 39.0, 23.0 y 31.7 mg P g^{-1} , para ES calcinado a 700, 800 y 900 °C respectivamente [13]–[16]. Sin embargo, se ha demostrado que al emplear ES combinada con otra biomasa rica en carbono, (biocarbon: BC) se mejora la capacidad de adsorción. Por ejemplo, la fibra de palma enriquecida con ES y tratada bajo condiciones de pirólisis a 600°C, logra una capacidad de adsorción de 72.0 mg P g^{-1} [17], al emplear paja de colza se obtiene $109.7 \text{ mg P g}^{-1}$ [18] y, con paja de arroz como

BC se logra 231.0 mg P g⁻¹ [19], estos dos últimos materiales pirolizados a 800°C. Esto demuestra que la combinación de ES con un BC permite obtener mejores propiedades para la adsorción de P. El mejoramiento en la propiedades de adsorción se debe a que la porosidad generada en el BC permite mejor dispersión de las fases activas (CaO, Ca(OH)₂ y CaCO₃) y por ende mayor disponibilidad de sitios para la adsorción de P [20].

Aunque los efectos de las fases de calcio sobre la biomasa son ampliamente estudiados en diferentes campos de investigación [20]–[22], son pocos los trabajos enfocados al estudio del efecto de la biomasa sobre las fases de calcio. Se ha mostrado que al emplear altas proporciones de BC en los tratamientos térmicos para las mezclas ES-BC se favorece la formación de Ca(OH)₂ a partir de CaCO₃ a temperaturas de pirólisis a partir de 600°C [17]. El Ca(OH)₂ se acepta como la fase de Ca con mayor actividad en la remoción de P, principalmente en forma de hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃OH) [17]–[19] y brushita (CaHPO₄·2H₂O) [15], ambas fases usadas en el campo de los fertilizantes. La hidroxiapatita presenta liberación lenta debido a que su solubilidad en agua no es alta ($K_{ps} = 2.34 \times 10^{-59}$) [24], Por lo tanto, el material resultante del proceso de adsorción de P en el Ca-biocomposite presenta alto potencial como fertilizante fosfatado y acondicionador de suelos en agricultura [23].

En un estudio relacionado, Liu et al. [19] evaluaron paja de arroz enriquecida con ES, obteniendo una capacidad de adsorción de 231 mg P g⁻¹ en forma de hidroxiapatita, las pruebas de liberación de P a pH 5.0 y 7.0 mostraron una concentración de P de 0.37 y 0.25 mg P L⁻¹ después de 14 días. Adicionalmente, el OH⁻ de la hidroxiapatita ayudó a controlar el pH de suelos ácidos. Por lo tanto, los materiales del tipo ES-BC luego de ser usados en la adsorción de P tienen un gran potencial como fertilizantes, ya que al ser aplicados en el suelo no sólo hay liberación eficiente de la fase activa, sino que se contribuye al reciclaje del P y su economía circular.

Hasta el momento las mezclas de ES-BC evaluadas en la remoción de P han sido pocas, por lo que este es un campo investigativo de interés actual. La revisión de la literatura sugiere que entre los BC reportados no se ha evaluado la cáscara de naranja, la cual exhibe muchas características importantes que la convierten en un BC atractivo debido a su alta disponibilidad, bajo costo y que sus cenizas son ricas principalmente en óxidos de potasio y

calcio [25]. Adicionalmente, las mezclas ES-BC actualmente conocidas se han preparado por métodos de pirólisis y para nuestro conocimiento no se han evaluado procesos de calcinación en mezclas ES-BC.

Con base en lo anterior, este estudio busca dar respuestas a las siguientes preguntas: (i) ¿Existe un efecto de la cáscara de naranja sobre la obtención de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir del CaCO_3 presente en la ES bajo condiciones de calcinación? (ii) ¿Las mezclas ES y cáscara de naranja calcinadas presentan mejor desempeño en la adsorción de P que los materiales individuales? (iii) ¿El P adsorbido sobre la mezcla ES y cáscara de naranja posee potencial para ser liberado en suelos ácidos y de esta forma obtener materiales que puedan usarse como fertilizantes?

El adsorbente producido se evaluó en aguas residuales domésticas reales obtenidas de la planta de tratamiento de aguas residuales “Aguas claras” Bello-Antioquia. Por otro lado, con el fin de comprender los mecanismos que se ven involucrados en el proceso de adsorción en este trabajo se evaluaron diferentes condiciones de pH, y se identificaron las fases de fosfato de calcio que se favorecen (apatita, brushita u otras) en cada caso. Además, se determinó cuales presentan mayor capacidad de liberación de P en agua desionizada y en soluciones ácidas, éstas últimas para simular las condiciones de los suelos.

5.2 Metodología

5.2.1 Materiales

Los residuos agrícolas, cáscara de naranja (OP) y cáscara de huevo (ES) se obtuvieron de un mercado de alimentos local, en Medellín, Colombia. Una vez recolectadas ambas biomásas, se lavaron varias veces con agua desionizada para eliminar impurezas, se secaron en un horno a 105°C durante 24 horas, y posteriormente se trituraron y tamizaron hasta tener un tamaño de partícula inferior a $420\ \mu\text{m}$ para OP y $150\ \mu\text{m}$ para ES. Fosfato de monopotásico (KH_2PO_4 , Merck, 99%) se utilizó para la preparación de la solución de P. Las aguas residuales domésticas empleadas fueron proporcionadas por la planta de tratamiento de Aguas Claras de la ciudad de Bello, Antioquia-Colombia, al final del proceso de

tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, una vez recibida, la muestra de agua se filtró con papel de filtro de poro de 45 μm y se almacenó a 5 $^{\circ}\text{C}$.

5.2.2 Preparación de los materiales del adsorbentes

Los materiales adsorbentes se obtuvieron a partir de la mezcla de las biomásas OP y ES en relaciones 1:1 (OPES-1:1) y 2:1 (OPES-2:1). Posteriormente, se realizó una calcinación usando una mufla a temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Finalmente, los adsorbentes fueron triturados y tamizados a un tamaño inferior a 150 μm . Adicionalmente, con el fin de comparar con las biomásas individuales, ES y OP se calcinaron bajo las mismas condiciones.

5.2.3 Caracterización de los adsorbentes

El contenido de óxidos metálicos se determinó mediante fluorescencia de rayos X, XRF (Thermo Scientific ARL OPTIM'X WDXRF). Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en el adsorbente y su interacción con especies de ortofostatos, se utilizó espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR (Spectrum two-PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, EE. UU.), en el rango de 4000 a 450 cm^{-1} , antes y después del proceso de adsorción. Las fases cristalinas presentes en el material se determinaron por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro de rayos X Shimadzu XRD-6100 diffractometer con $\text{Cu K}\alpha 1 = 1.5406 \text{ \AA}$, en el rango de ángulo 2θ de 10° a 80° , con un tamaño de paso de 0.026° y un período de 50 s. Para determinar los valores de pH_{pzc} , se utilizó el método de adición de sólido [26] añadiendo cantidades idénticas de sustrato a un conjunto de soluciones de la misma fuerza iónica a diferentes valores de pH [27].

5.2.4 Pruebas de adsorción

Los experimentos de adsorción de P en los materiales adsorbentes preparados en este estudio se realizaron mediante pruebas tipo batch.

5.2.4.1 Experimentos preliminares

Inicialmente, para evaluar el rendimiento de los dos materiales obtenidos y compararlos con las biomásas individuales calcinadas a 700°C, se realizaron pruebas preliminares de adsorción, las cuales consistieron en pesar en un erlenmeyer 0.0500 g del material y mezclarlos con 50 mL de solución de 800 mg L⁻¹ de P a pH de 6. Se dejó en agitación a 200 rpm durante 24 horas y se midió la concentración de P mediante colorimetría usando un dispositivo DR 3900 Spectrum (Hach, Loveland, Colorado, EE. UU.). El porcentaje de eliminación de P se calculó según la ecuación (1) y la capacidad de adsorción de P se determinó con la ecuación (2) presente en el Anexo D.

Seguidamente, el material con mejor rendimiento fue seleccionado para realizar estudios de cinéticas e isothermas.

5.2.4.2 Efecto del pH

Uno de los principales parámetros para tener en cuenta en la adsorción es el pH, ya que influencia tanto la carga superficial del adsorbente como la carga del contaminante. Por lo tanto, en este estudio se consideró la influencia del pH en la adsorción de P usando OPES-1:1. Estos experimentos se realizaron de acuerdo con la descripción de la sección anterior con una concentración de P de 800 mg L⁻¹. A los diferentes Erlenmeyer que contenían la solución y el material se les ajustó el pH usando soluciones de 0.1 M de NaOH y HCl hasta obtener valores de 2,4,6,8 y 10.

5.2.4.3 Modelos cinéticos e isothermas de adsorción

Para determinar el tiempo óptimo de contacto para P, los experimentos se realizaron en un beaker, en el cual se agregó 0.5 g del material adsorbente y 500 mL de una solución de P con una concentración de 800 mg L⁻¹ a pH 6 y se pusieron en contacto en un reactor a una temperatura de 25 °C. El reactor se agitó a 200 rpm con una propela tipo turbina accionada por un rotor. Se tomaron muestras a diferentes tiempos hasta que se alcanzó el equilibrio. Durante todos los experimentos se garantizó que el volumen total sustraído no superara el 5% del volumen total [28]. Se evaluaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, usando la ecuación lineal y no lineal [29]–[31], de acuerdo a las ecuaciones de la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Ecuaciones modelos cinéticos.

	Forma lineal	Forma no lineal
Pseudo-primer orden	$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$

q_t: cantidad de P adsorbido en un tiempo t (mg g⁻¹); q_e cantidad de P adsorbido en equilibrio (mg g⁻¹); t: tiempo (min); k₁: Constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden (min⁻¹); k₂: Constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden (g mg⁻¹ min⁻¹).

Seguidamente se realizaron las isothermas de adsorción variando las concentraciones desde 50 hasta 800 mg L⁻¹, al tiempo óptimo de contacto determinado, el cual fue establecido a 24 h. Posteriormente, los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de isothermas de Langmuir [32] y Freundlich [33], y Langmuir- Freundlich [34] usando la ecuación lineal y no lineal, de acuerdo a las ecuaciones en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Ecuaciones de los modelos de isothermas.

	Forma lineal	Forma no lineal
--	---------------------	------------------------

Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	$q_e = \frac{C_e Q_m K_L}{C_e K_L + 1}$
Freundlich	$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e$	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Langmuir- Freundlich		$q_e = \frac{Q_m (K_a C_e)^{n_{LF}}}{(K_a C_e)^{n_{LF} + 1}}$

C_e : concentración en equilibrio del adsorbato (mg L^{-1}); q_e : cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg g^{-1}); Q_m : capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}); K_L : constante de Langmuir (L g^{-1}); K_F : constante de disociación de Freundlich (mg g^{-1}); n : constante relacionada con la intensidad de la reacción; K_a : constante de afinidad de adsorción (L mg^{-1}); n_{LF} : índice de heterogeneidad.

5.2.5 Biodisponibilidad

La biodisponibilidad de P se determinó calculando el fósforo soluble en agua (WSP), para lo cual se evaluó la solubilidad de P en ácido fórmico (AF) al 2% y con agua desionizada (DW), el cual es un indicador de la pérdida de fósforo cuando se aplica un fertilizante sólido al suelo. Ambos procedimientos se realizaron siguiendo el procedimiento informado por A. Ramírez, et al. [35].

5.3 Resultados y Análisis

5.3.1 Caracterización de los residuos agroindustriales

La caracterización de los residuos agroindustriales ayuda a identificar los posibles cambios en la composición que pueden producirse en una biomasa.

La Figura 5.1 muestra la caracterización por FTIR para los residuos agroindustriales empleados. Los espectros FTIR para ES presentan bandas a 1400, 875 y 712 cm^{-1} características del grupo CO_3^{2-} en el CaCO_3 , el cual es el principal componente de la cáscara

de huevo [13]. Por otro lado, la OP presenta señales alrededor de 3300, 2900, 1730, 1600, 1000-1100 cm^{-1} asociadas a los grupos -OH, C-H, C=O, C=C y C-O, respectivamente, las cuales son características de biomazas (materiales lignocelulósicos) [36], [37].

La caracterización química de las cenizas para OP mediante XRF se muestra en la Tabla 5.3. La composición química observada para las cenizas fue: CaO (69.29%), P_2O_5 (12.50%), MgO (9.42%) y K_2O (3.85%). Dado que las fases del Ca son activas para la eliminación de P, las cenizas de OP se convierten en un material interesante para ser usadas en procesos de remoción de este elemento. No obstante, el contenido de cenizas en OP es sólo el 3.08 % del peso, en comparación con el 45.6 % de las ES. Sin embargo, en la calcinación de las mezclas, el material volátil en OP puede favorecer la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a partir de ES, como se presenta en la siguiente sección.

Tabla 5.3. Composición química de las cenizas de OP por análisis XRF.

Fluorescencia de rayos X												
Óxidos	CaO	P_2O_5	MgO	K_2O	SO_3	CuO	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SnO_2	MnO
wt. % ^a	69.29	12.50	9.42	3.85	2.30	1.13	0.82	0.37	0.12	0.09	0.08	0.03

^a Composición de los óxidos en cenizas.

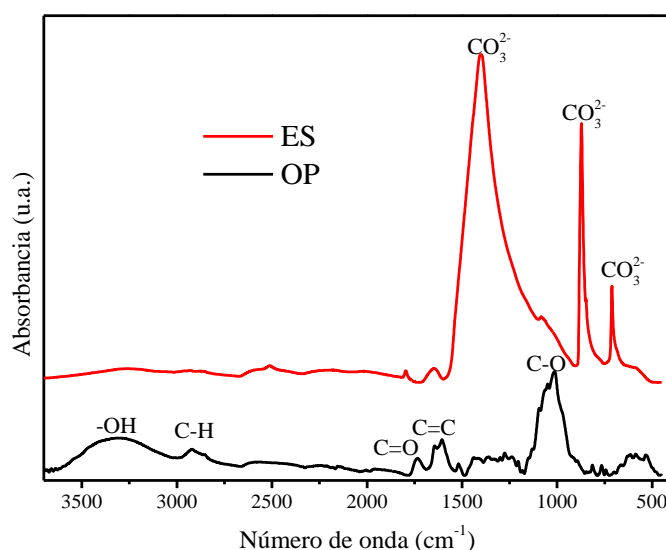


Figura 5.1. Espectros FTIR para los residuos agroindustriales, OP y ES.

5.3.2 Caracterización de las mezclas OPES calcinadas

La Figura 5.2 muestra la caracterización para los materiales calcinados ES, OP y las mezclas OPES (OPES-1:1 y OPES-2:1), la cual consiste en; a) espectros FTIR y b) patrones XRD. Los espectros FTIR muestran bandas a 712, 873 y 1400 cm^{-1} que son características del grupo CO_3^{2-} en CaCO_3 . La banda a 1151 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace simple C–O mientras que la banda a 3641 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento O–H para Ca(OH)_2 [17], [38], [39]. OPES-2:1, y OPES-1:1 muestran una mayor intensidad para la banda –OH a 3641 cm^{-1} en comparación con OP y ES, lo que indica un mayor contenido de Ca(OH)_2 , por lo tanto, un efecto importante en la formación de Ca(OH)_2 es debido a la presencia de OP en la calcinación.

Para conocer mejor las diferencias entre las dos proporciones de ES/OP empleadas se realizaron análisis XRD para ambas muestras (Figura 5.2b). Para los dos materiales se observan picos de difracción a $2\theta=18^\circ$ y 34.1° , que se atribuyen a Ca(OH)_2 (ICSD code: 15471). Por otro lado, se observan picos correspondientes a CaCO_3 , (ICSD code: 158257) [40], principalmente el pico a $2\theta=29.4^\circ$ que tiene una mayor intensidad para OPES-1:1. El ajuste matemático realizado a los patrones de XRD, de acuerdo al método Rietveld [41], mostró que después del proceso de calcinación, la muestra OPES-1:1 está conformada por 46 % de CaCO_3 y 54 % de Ca(OH)_2 , mientras que OPES-2:1 contiene un 79 % de Ca(OH)_2 , y sólo un 21 % de CaCO_3 . Las diferencias en la cantidad de CaCO_3 y Ca(OH)_2 está relacionado con la proporción OP/ES, lo cual ha sido reportado para procesos de pirólisis [17]. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se comprueba que dicho efecto también se presenta en el proceso de calcinación.

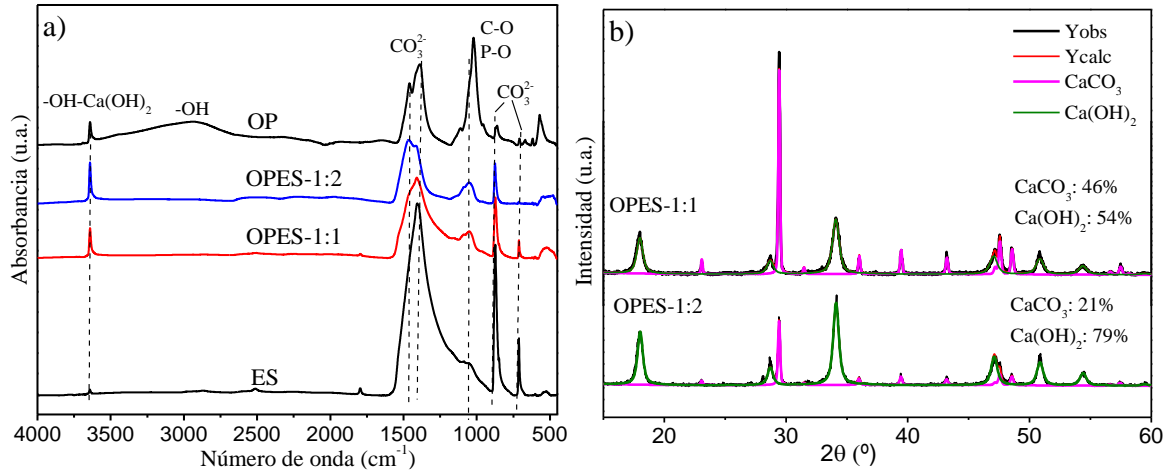


Figura 5.2. Caracterización de materiales calcinados, a) espectros FTIR, b) patrón XRD para ES, OP, OPES-1:1 y OPES-2:1.

5.3.3 Experimentos preliminares de adsorción de P

Para evaluar cuales materiales tenían mejor rendimiento en la adsorción de P se realizaron pruebas preliminares. La Figura 5.3 muestra las capacidades de adsorción de los materiales después de 24 h, tiempo suficiente para que tanto la fase Ca(OH)_2 y como la de CaCO_3 , actúen en la adsorción de iones ortofosfato. Adicionalmente, la alta concentración de P (800 mg L^{-1}) disminuye la interferencia de iones carbonato (CO_3^{2-}) [42] y hace que la alteración del pH debido a la liberación de iones OH^- sea menor durante el proceso. Para todos los casos, el valor de pH se mantuvo en el rango de 5.61-6.14 durante el tiempo de adsorción evaluado. Cabe resaltar que todos los materiales presentaron remoción de P. Particularmente, sobre la OP se logró una adsorción de $96.10 \text{ mg P g}^{-1}$, el cual es un valor mayor al reportado para otros tipos de adsorbentes preparados a base de Ca. Por ejemplo, Zhang et al. [43] obtuvieron una adsorción de $11.52 \text{ mg P g}^{-1}$ para ES enriquecida con Al. Por otro lado, la adsorción de P sobre ES fue de $208.11 \text{ mg P g}^{-1}$, lo cual es superior a lo reportado previamente para ES calcinado. Este comportamiento puede ser debido a la diferencia en la composición (cantidades de CaCO_3 y Ca(OH)_2 obtenidas) [13]–[15] o a las diferentes condiciones de trabajo, como el tamaño de partícula del adsorbente, el pH de la solución y el tiempo de contacto. Adicionalmente, es evidente que se obtuvo un mejor rendimiento para los materiales OPES, alcanzando capacidades de adsorción de 299.85 y

299.55 mg P g⁻¹, para OPES-1:1 y OPES-1:2, respectivamente. Cabe señalar que las diferencias entre ambos materiales no son significativas, sin embargo, la relación BC/ES =1 se ha reportado como la mejor relación para remoción de P en procesos de pirólisis de ES y paja de arroz [19]. Por lo cual, en este trabajo los ensayos posteriores se realizaron con el material OPES-1:1.

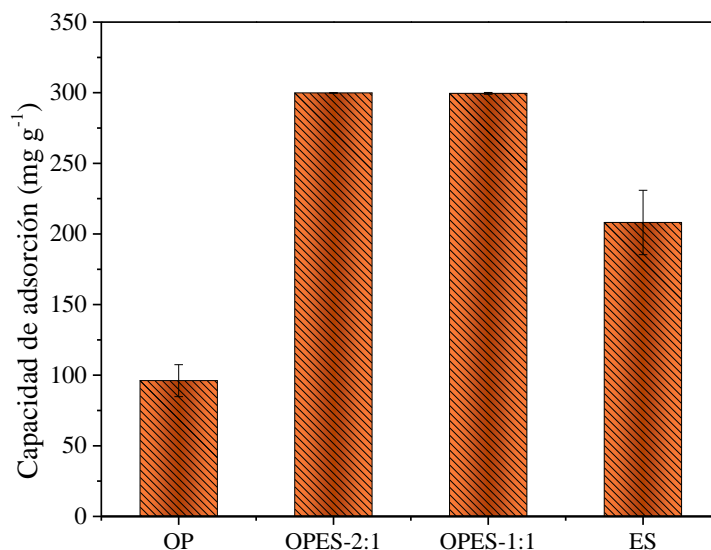


Figura 5.3. Comparación de la capacidad de adsorción de los diferentes materiales adsorbentes, 800 ppm, tiempo 24 h, 50 mg de adsorbente.

5.3.4 Efecto del pH en la adsorción de P

En la Figura 5.4, se observa el efecto del pH para el material OPES-1:1. A pH 2, el porcentaje de remoción fue muy bajo (1.6 %), debido a la mínima interacción entre H₃PO₄ y Ca²⁺, ya que de acuerdo con las constantes de disociación del fosfato: pH₁ = 2.21, H₃PO₄ se encuentra en mayor proporción en la solución. De otro lado, en el rango de pH de 4 - 6 se observó un aumento de la remoción de P hasta alcanzar un valor de 35.9 % a pH 6. Finalmente, a un valor de pH entre 8 - 10, se observa una disminución nuevamente de la remoción de P hasta un valor de 10.9 %. Estos resultados pueden ser relacionados con el pH_(PZC) del material OPES-1:1, para el cual se obtuvo un valor de 8.2. Por lo tanto, por debajo

de este pH el material está cargado positivamente, y en este caso, se podría favorecer la eliminación de P por atracción electrostática e intercambio iónico, ya que los iones ortofosfato (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}) están cargados negativamente [44]. A valores de pH por encima del $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ ($\text{pH} = 10$), el material está cargado negativamente, y por lo tanto, los grupos hidroxilo en solución acuosa competirían con los iones H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} por los sitios de adsorción de superficie en el adsorbente, dándose una repulsión electrostática, lo que resultaría en la disminución del porcentaje de remoción. En consecuencia, la adsorción de fosfato a valores mayores del $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ disminuye con el aumento del pH de la solución.

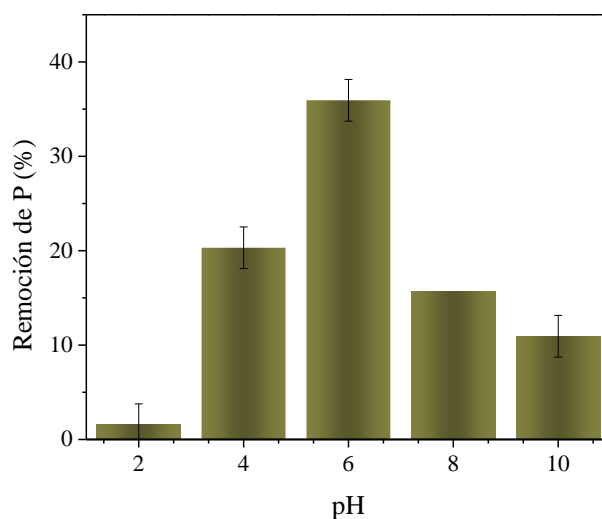


Figura 5.4. Efecto del pH en el proceso de adsorción de P sobre OPES-1:1. 800 ppm, tiempo 24 h, 50 mg de adsorbente.

5.3.5 Análisis de cinéticas e isothermas de adsorción

La Figura 5.5 muestra los resultados del estudio cinético realizado para la adsorción de P en OPES-1:1. Como puede observarse del gráfico (ver Figura 5.5) el equilibrio se alcanzó en 24 horas (1440 min), obteniendo una capacidad de adsorción de 287.39 mg g^{-1} , que es cercana a la obtenida en los experimentos preliminares. Los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden se utilizaron para ajustar los datos experimentales y los parámetros se observan en la Tabla 5.4. De acuerdo con los resultados obtenidos, el modelo cinético de

pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos con un $R^2 > 0.99$, tanto para la forma lineal, como la no lineal (Tabla D.1 Anexo D). Esto indica que aplicar cualquiera de las dos formas de la ecuación en ambos modelos, no afecta en gran medida los resultados, ya que se obtienen datos muy similares. El buen ajuste al modelo de pseudo segundo orden sugiere que el paso que limita la velocidad podría ser una adsorción química entre P y OPES-1:1. Estos resultados están de acuerdo con la mayoría de investigaciones sobre la adsorción de P, donde reportan que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden [14], [19], [45].

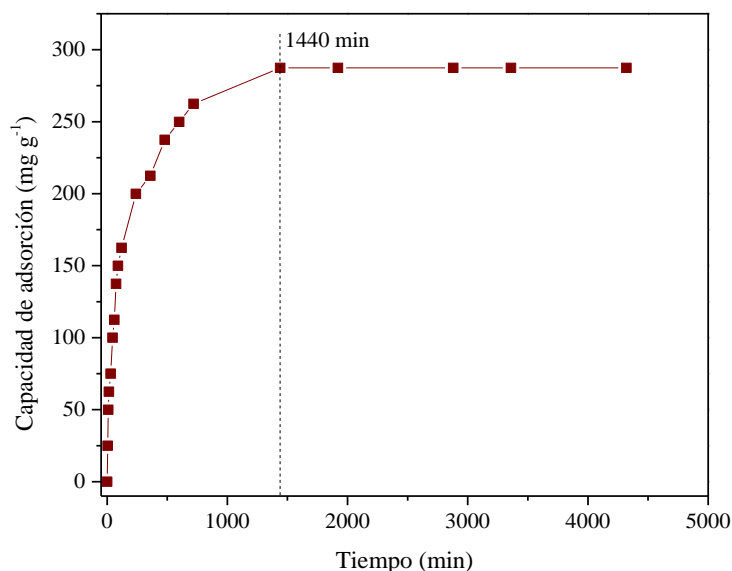


Figura 5.5. Efecto del tiempo en la adsorción de P sobre OPES-1:1.

Tabla 5.4. Parámetros de los modelos cinéticos, usando la ecuación lineal y no lineal, en la adsorción de P con OPES-1:1.

Pseudo-primer orden		
k_1 (min ⁻¹) x10 ⁻²	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
0.851	267.955	0.988
Pseudo-segundo orden		
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) x10 ⁻²	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
0.004	284.995	0.997

Con el fin de conocer más a fondo las interacciones entre el P y el adsorbente OPES-1:1, se determinaron las isothermas de adsorción utilizando tres modelos, Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Los datos ajustaron a las formas lineales y no lineales en los modelos de Langmuir y Freundlich, modelos bien conocidos para representar la adsorción de P sobre los adsorbentes de Ca-biochar [46]. De acuerdo a los resultados, la forma lineal presenta un mal ajuste de acuerdo al R^2 (Tabla D.2 Anexo D), por lo tanto, en este trabajo se realizó la discusión de acuerdo a los resultados obtenidos de la forma no lineal, los cuales presentaron un mejor ajuste. Los resultados experimentales y las curvas de ajuste de las tres isothermas se muestran en la Figura 5.6, y los parámetros encontrados para cada uno de los modelos se resume en la Tabla 5.5.

Se encontró que los datos experimentales presentaron un mejor ajuste al modelo de Langmuir-Freundlich con un R^2 de 0.990, lo que describe que la distribución de la energía de adsorción de P se da en la superficie heterogénea del adsorbente OPES-1:1, y además establece que a altas concentraciones del adsorbato se transforma en una isoterma de Langmuir [47]. El factor de heterogeneidad (n_{LF}) encontrado fue de 2.889, indicando que es un material homogéneo y la capacidad máxima de adsorción obtenida con este modelo fue de 315.25 mg g⁻¹. Lo anterior, está de acuerdo con lo encontrado por el modelo de Langmuir para el cual se obtuvo un R^2 de 0.955, indicando que el proceso de adsorción se da en sitios homogéneos de la superficie del adsorbente que tienen la misma energía y para este modelo se encontró una capacidad máxima de adsorción de 404.80 mg/g. Adicionalmente, se encontró por medio del modelo de Freundlich, un n de 2.676, el cual es mayor a 1, y esto indica que el proceso de adsorción es físico [34]. Se entiende que la isoterma de Langmuir es la más adecuada para las adsorciones químicas y la isoterma de Freundlich es adecuada tanto para las adsorciones químicas como para las físicas. Por lo tanto, ambas características combinadas están presentes en la isoterma de Langmuir-Freundlich. De acuerdo con esto, se puede decir que la adsorción de P en OPES-1:1 está controlada por múltiples procesos, como lo son los físicos y los químicos, y esto se comprueba con todos los datos obtenidos. Por lo tanto, esta podría ser la razón por la cual el adsorbente presenta una alta adsorción de P. Trabajos recientes asociados a la remoción de P en soluciones acuosas han establecido que la isoterma de adsorción que mejor ajuste tiene es Langmuir-Freundlich [48]–[50].

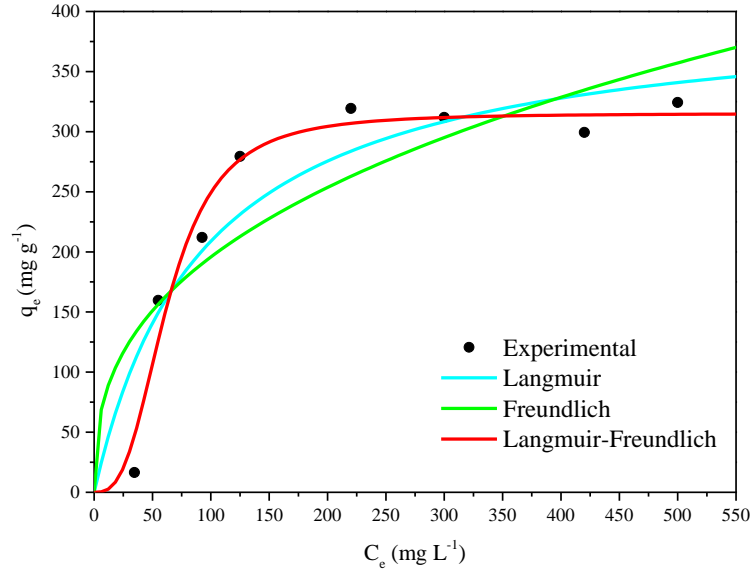


Figura 5.6. Isotermas de adsorción para la eliminación de P sobre OPES-1:1.

Tabla 5.5. Parámetros de las isotermas en la adsorción de P.

Langmuir			
Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	
404.801	0.011	0.955	
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2	
35.022	2.676	0.9158	
Langmuir-Freundlich			
Q_m (mg g ⁻¹)	K_a (L mg ⁻¹)	n_{LF}	R^2
315.247	0.0158	2.8889	0.9903

5.3.6 Caracterización de los materiales después de adsorción

Para identificar los mecanismos involucrados en la adsorción de P a diferentes pH se realizó la caracterización de los materiales después de adsorción. La Figura 5.7 muestra espectros FTIR para OPES-2:1 a pH 6 y para OPES-1:1 a pH 6 y 10, (los espectros para los demás pH se presentan en la Figura D.1 del Anexo D). A pesar de la diferencia en

composición de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ para OPES-1:1 y OPES-2:1 (de acuerdo a los patrones XRD Figura 5.2), a pH 6, ambos materiales no presentan señales correspondientes a Ca(OH)_2 ni a CaCO_3 , indicando que ambas fases fueron activas en la adsorción de P, corroborando los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de la Figura 5.3. Las dos bandas que aparecen como un doblete en 3539, 3472, 3267 y 3155 cm^{-1} son característicos de los modos de vibración O–H de agua estructural, la banda a 1645, 1202 y 1120 cm^{-1} correspondientes al modo de curvatura del enlace O–H confirma la presencia de agua estructural, mientras los modos de vibración del enlace P–O a 1053, 981, 872, 575 y 514 cm^{-1} son característicos del grupo funcional HPO_4^{2-} , lo cual se confirma con la vibración a 790 cm^{-1} para el enlace P–OH. Lo anterior muestra que el espectro FTIR para los materiales después de adsorción a pH 6 es característico de la fase brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [51]. Por otro lado, la muestra OPES-1:1 después de adsorción a pH 10 muestra la presencia de las bandas a 712, 873, 1400 y 1500 cm^{-1} que son características del grupo CO_3^{2-} en CaCO_3 . La adsorción de P se evidencia por las bandas a 562 cm^{-1} y 603 cm^{-1} que se asignan a la vibración asimétrica de flexión del enlace P–O, mientras la banda a 1025 cm^{-1} se atribuye a la vibración asimétrica del enlace P–O, las bandas a 862 cm^{-1} y 962 cm^{-1} correspondientes a la vibración simétrica de estiramiento del enlace P–O, son características del grupo PO_4^{3-} en la estructura apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), la cual se favorece a valores de pH mayores a 6 [42]. Por lo anterior a pH 10 no se logra que el total de la fase CaCO_3 actué en el proceso de adsorción.

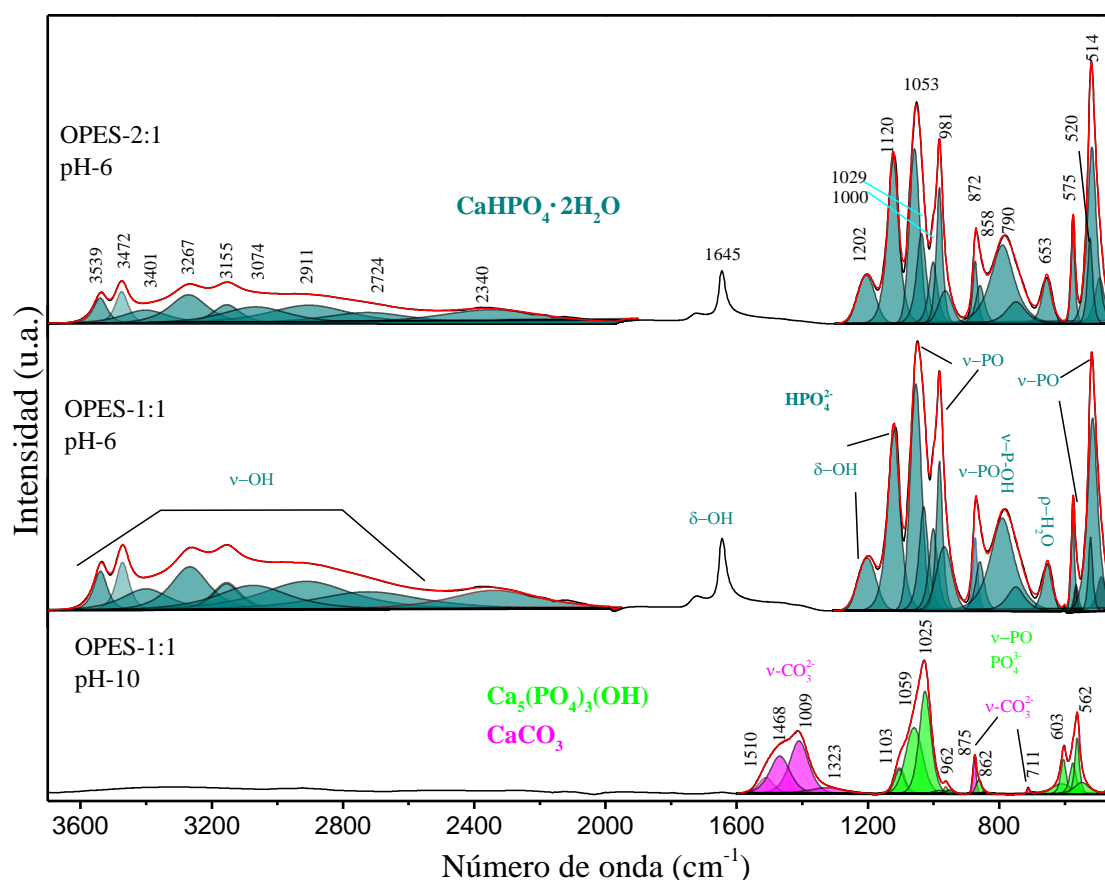


Figura 5.7. Espectros FTIR después de la adsorción de P, para OPES-1:1 a pH 10 y para OPES-2: 1 a pH 6. Modo de estiramiento: ν , modo de vaciado: ρ , modo de rotación: δ .
Tiempo de contacto: 24 h, Concentración inicial de P: 800 ppm.

La Figura 5.8 muestra los patrones XRD después de adsorción, lo cual permite corroborar los resultados obtenidos por FTIR. A pH de 6 ambas muestras presentan picos con una alta similitud a la fase brushita, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICSD collection code: 109193). Cabe destacar que no se observan picos para CaCO_3 indicando que todo el Ca estuvo involucrado en la adsorción de P, tampoco se evidenciaron picos correspondientes a la fase apatita, ni otros fosfatos de calcio, lo cual corrobora los resultados obtenidos por FTIR. La brushite ha sido reportada en estudios donde se evalúa la adsorción de P empleando adsorbentes ricos en Ca. Panagiotou et al. [15], encontraron la formación de brushita después de adsorción empleando cáscara de huevo calcinada a 900 °C a pH 7. Hermassi et al. [52] reportaron la formación de

brushite después de evaluar las cenizas volantes de diferentes centrales eléctricas de carbón como adsorbentes de P, obteniendo la mayor adsorción a pH 8. Por otro lado, el material OPES-1:1 después de adsorción a pH 10 presentan picos correspondientes a la fase apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) y la fase CaCO_3 . La presencia de CaCO_3 y apatita después de adsorción ha sido reportado en la literatura científica empleando adsorbentes de tipo ES-BC como fibra de palma [17], paja de arroz [19] y en adsorbentes ricos en fases de Ca [42].

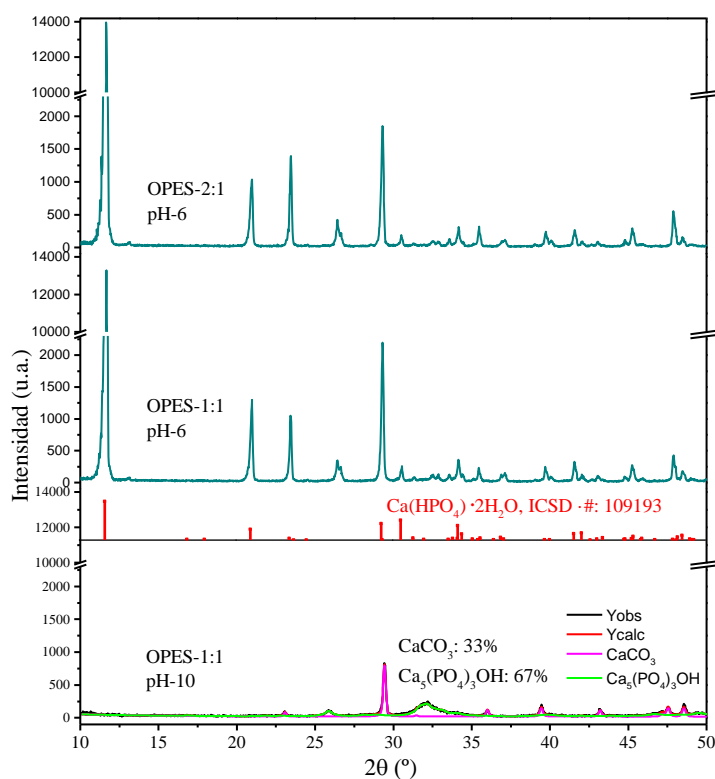
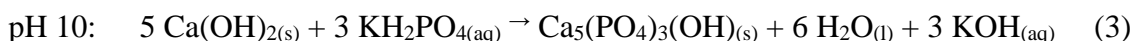
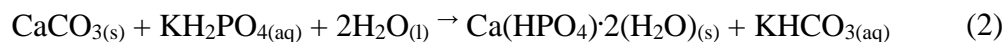
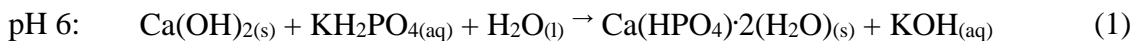


Figura 5.8. Patrón de XRD de OPES calcinado después de la adsorción de P, para OPES-1: 1 a pH 10 y pH 6 y para OPES-2: 1 a pH 6. Tiempo de contacto: 24 h, Concentración inicial de P: 800 ppm.

De acuerdo con los resultados de caracterización y análisis anteriores, se propone que el mecanismo primario de eliminación de P sobre los adsorbentes obtenidos por calcinación de los adsorbentes OPES es la precipitación. A pH 6, corresponde a la reacción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 formando $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (ecuaciones 1 y 2), mientras a pH 10 corresponde a la

reacción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando apatita (ecuación 3), a través de las siguientes reacciones principales:



Estas reacciones generales pueden involucrar sub-reacciones y otros procesos como; reacciones ácido-base, intercambio de ligandos, formación de aglomerados y cristalización, las cuales están bajo la influencia de la relación Ca/P, el pH de la solución, el tiempo de contacto, entre otros factores. La Figura 5.9 muestra algunos de los equilibrios que se favorecen a diferentes rangos de pH empleados en este trabajo 4 – 6 y 8 – 10. A pH bajos (4 – 6) se favorecen las especies H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y Ca^{2+} [53], las cuales pueden estar involucradas en las reacciones generales 1 y 2, mientras a pH mayores (8 - 10), se favorecen las especies HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} y la presencia de OH^- favorece la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por lo que el intercambio de ligando (OH^- por PO_4^{3-}) puede presentar varios pasos [17]. A pH de 2 (no presentado en la Figura 5.9), las especies de Ca^{2+} y $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ permanecen en solución [53], en este caso se encontró la formación de poca cantidad de precipitado, lo cual se evidenció con el bajo porcentaje de remoción de P(Figura 5.4) y por lo tanto no fue posible realizar su caracterización.

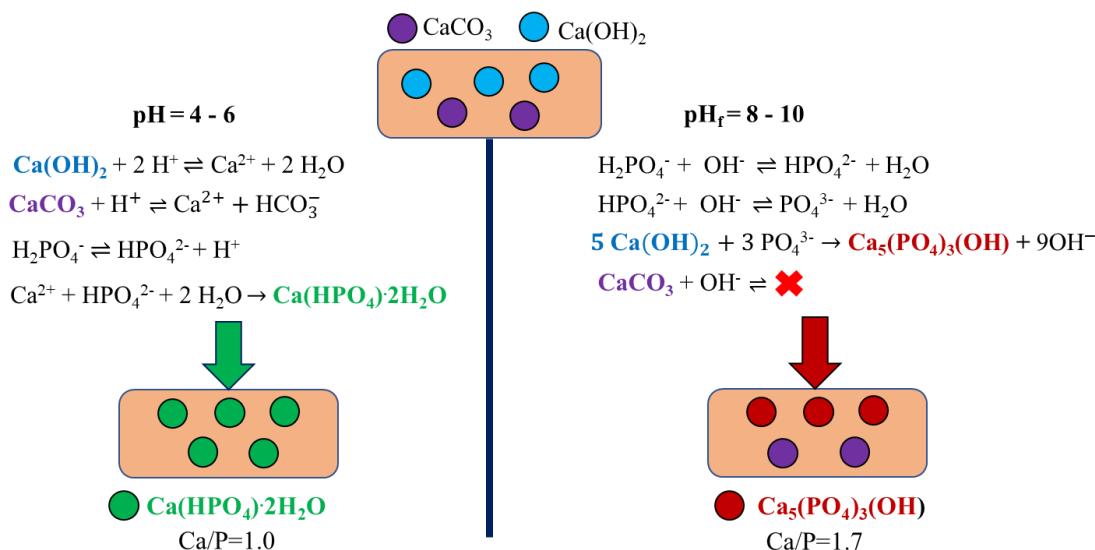


Figura 5.9. Principales reacciones y especies a pH 4-6 y pH 8-10.

5.3.7 Adsorción de P desde aguas residuales domésticas (Planta de tratamiento Aguas Claras-Bello)

Aunque gran parte de la caracterización en los adsorbentes se ha realizado a altas concentraciones de P, bajo el control de pH y evitando la presencia de otros iones como nitratos y sulfatos, las aguas residuales contienen concentraciones de P más bajas, y la presencia de otros contaminantes, por lo cual es importante conocer si los adsorbentes pueden remover el P bajo dichas condiciones.

La Figura 5.10a muestra los resultados para la adsorción de P presente en agua residual doméstica y la Figura 5.10b muestra los espectros FTIR después de adsorción. Para el pH del agua residual doméstica (6.25) las especie H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻ son las dominantes [54]. El agua residual doméstica contenía 3.3 mg P L⁻¹ y al emplear ambos materiales OPES se obtiene entre el 96 y 98.6 % de remoción alcanzando valores de P por debajo de 0.05 mg L⁻¹. Por lo tanto, se observa un alto potencial de estos materiales en la recuperación de P. Adicionalmente, los materiales también adsorbieron iones NO₃⁻ removiendo hasta un 50 % de los nitratos presentes, mientras que ambos adsorbentes no presentaron adsorción significativa de SO₄²⁻.

Los resultados de FTIR muestran bandas para CO_3^{2-} a 1409, 875 y 712 cm^{-1} , y bandas a 1033, 600 y 566 cm^{-1} para el PO_4^{3-} , que pueden asociarse con la presencia de apatita. Debido a que en estas pruebas el pH del agua no fue controlado, el pH final alcanzó valores de 11.3, debido a que los carbonatos en la superficie del material aumentan el pH. La presencia de las fases observadas por FTIR coinciden con lo obtenido a pH 10 para soluciones acuosas que contienen P.

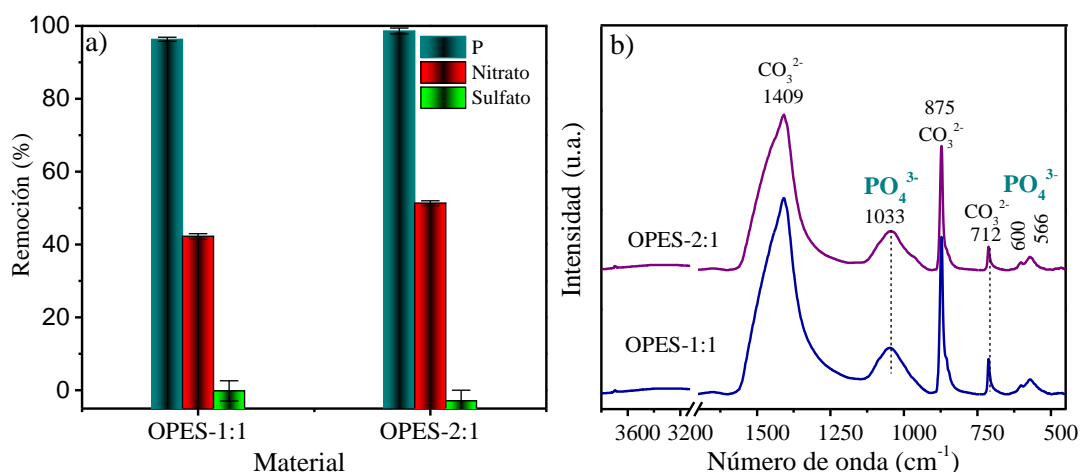


Figura 5.10. Adsorción de P presente en agua residual doméstica sobre OPES-2:1 y OPES-1:1

5.3.8 Biodisponibilidad de P en OPES-1:1

La Figura 5.11 muestra la solubilidad de P usando el adsorbente OPES-1:1 antes y después de la adsorción de fósforo, en una solución de ácido fórmico al 2% y agua desionizada. Se puede observar que la liberación del P en el adsorbente OPES-1:1 antes de adsorción, es mínima, ya que se encontró presencia de óxidos de fósforo de acuerdo con el análisis de XRF. Además, se observa que la solubilidad de P en OPES-1:1+P, fue menor en agua desionizada (66.96 mg g^{-1}) que la obtenida en ácido fórmico al 2% (194.22 mg g^{-1}), esto indica que podría utilizarse como un potencial fertilizante en el suelo, ya que la lenta liberación con el agua desionizada (23%) permitiría que el fósforo no se elimine por

escorrentía y, también, por el alto porcentaje de solubilidad del P en ácido fórmico (68%) funcionaria como enmienda para suelos ácidos.

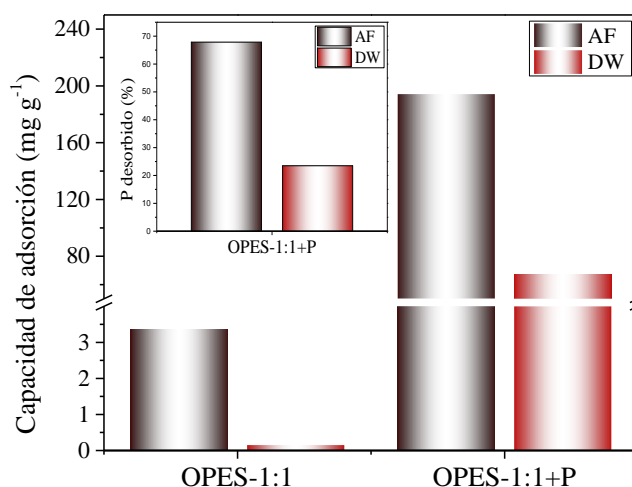


Figura 5.11. Solubilidad de fósforo en ácido fórmico (AF) al 2% y agua desionizada (DW).

5.3.9 Comparación de capacidades de adsorción

El excelente rendimiento de adsorción del adsorbente OPES se puede atribuir a la mejora de las propiedades físico-químicas, es decir, el CaCO_3 transformado en Ca(OH)_2 . Según la caracterización, $-\text{OH}$ desaparece y el grupo HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} aparece después de la adsorción de P a pH 6 y 10, respectivamente. Por lo tanto, este material obtenido a partir de la mezcla de los residuos de la cáscara de naranja y huevo se convierte en un gran potencial para la producción de materiales adsorbentes con el fin de remover/recuperar P de soluciones acuosas. En la Tabla 5.6, se puede observar la capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) entre el material obtenido en este trabajo y los reportados recientemente en la literatura. Puede observarse que el material obtenido en este trabajo supera en gran proporción a los materiales obtenidos empleando solo calcinación de ES [13]–[15], y es incluso mayor que materiales tipo ES-BC preparados por pirólisis [17]–[19] y preparados por transformaciones químicas [55]. Lo cual es muy interesante, dado los pocos estudios enfocados en procedimientos de calcinación de mezcla ES-BC.

Tabla 5.6. Capacidades máximas de adsorción de P en varios adsorbentes preparados con cáscara de huevo.

Material	Q_{max} (mg/g)	Ca-P especies	Ref.
Cáscara de huevo enriquecida con Al	11.5	-	[43]
Cáscara de huevo calcinada, 700°C	39.0	-	[13]
Cáscara de huevo calcinada, 800°C	23.0	-	[14]
Cáscara de huevo calcinada, 900°C	31.7	Brushita	[15]
Cáscara de huevo pirolizada, 800°C	121.0	-	[16]
Fibra de palma enriquecida con cáscara de huevo pirolizada a 600 °C	72.0	Apatita	[17]
Paja de colza enriquecida con cáscara de huevo, pirolizada a 800°C	109.7	Apatita	[18]
Paja de arroz enriquecida con cáscara de huevo pirolizada a 800°C	231.0	Apatita	[19]
Cáscara de huevo- Hidroxilo (ES-OH), i) tratamiento con HCl y ii) tratamiento con NaOH	328.9	Apatita	[55]
Cáscara de naranja enriquecida con cáscara de huevo, calcinada a 700°C	315.3	Brushita	Este trabajo

5.4 Conclusiones

En este trabajo se describe un método sencillo para producir un adsorbente a base de Ca utilizando los residuos agrícolas de cáscara de naranja - cáscara de huevo (OPES). Los resultados permiten concluir que la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depende de la relación de peso de la mezcla OP/ES. OPES-1:1 y OPES-2:1 mostraron un mejor rendimiento a pH 6, alrededor

de 300 mg P g⁻¹ en comparación con sólo 96.10 mg P g⁻¹ para OP. Por otra parte, la cinética de adsorción es muy rápida, en 24 h se alcanza el equilibrio y los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, demostraron ser un buen ajuste para los datos experimentales, obteniendo un Q_{max} de 315.25 mg P g⁻¹ para el material OPES-1:1, uno de los más altos reportados para adsorbentes del tipo Ca-biocomposite producidos por calcinación. De acuerdo con los análisis FTIR y XRD, se puede concluir que la brushita es la principal fase de calcio obtenida a pH 6, mientras que la apatita se ve favorecida a pH superiores a 8. Además, el adsorbente tiene un alto potencial para recuperar P de las aguas residuales domésticas (3.3 mg P L⁻¹) eliminando hasta el 98.6 % del P como apatita. Finalmente, el material adsorbente cargado con P puede ser utilizado como un fertilizante alternativo, con la capacidad de liberar una alta cantidad P en suelos ácidos (68%) siendo muy útil en la enmienda de este tipo de suelos.

5.5 Referencias

- [1] D. Cordell, J. O. Drangert, and S. White, “The story of phosphorus: Global food security and food for thought,” *Glob. Environ. Chang.*, vol. 19, no. 2, pp. 292–305, 2009, doi: 10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.
- [2] L. Chen et al., “Preferable removal of phosphate from water using hydrous zirconium oxide-based nanocomposite of high stability,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 284, pp. 35–42, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.048.
- [3] D. Ma, S. Chen, J. Lu, and H. Liao, “Study of the effect of periphyton nutrient removal on eutrophic lake water quality,” *Ecol. Eng.*, vol. 130, no. February, pp. 122–130, 2019, doi: 10.1016/j.ecoleng.2019.02.014.
- [4] T. A. H. Nguyen et al., “Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles,” *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 750–762, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.047.
- [5] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, “Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue

removal from waste water,” *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100233, 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.

[6] G. L. Noyola A., Morgan J., “Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales,” 2013. [Online]. Available: <http://es.slideshare.net/EdwinMamaniVilcapaza/seleccion-de-tecnologias-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales-municipales>.

[7] M. Divya Jyothi, “Phosphate pollution control in waste waters using new bio-sorbents,” *Int. J. Water Resour. Environ. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 73–85, Apr. 2012, doi: 10.5897/IJWREE11.132.

[8] M. C. Martins, E. B. H. Santos, and C. R. Marques, “First study on oyster-shell-based phosphorous removal in saltwater — A proxy to effluent bioremediation of marine aquaculture,” *Sci. Total Environ.*, vol. 574, pp. 605–615, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.103.

[9] N. A. Oladoja, R. O. A. Adelagun, A. L. Ahmad, and I. A. Ololade, “Green reactive material for phosphorus capture and remediation of aquaculture wastewater,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 105, pp. 21–31, 2017, doi: 10.1016/j.psep.2016.10.004.

[10] D. J. Jeon and S. H. Yeom, “Recycling wasted biomaterial, crab shells, as an adsorbent for the removal of high concentration of phosphate,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 9, pp. 2646–2649, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.11.035.

[11] S. H. Yeom and K. Y. Jung, “Recycling wasted scallop shell as an adsorbent for the removal of phosphate,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 40–44, 2009, doi: 10.1016/j.jiec.2008.08.014.

[12] R. Paradelo et al., “Phosphorus removal from wastewater using mussel shell: Investigation on retention mechanisms,” *Ecol. Eng.*, vol. 97, pp. 558–566, 2016, doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.10.066.

[13] A. F. Santos, A. L. Arim, D. V. Lopes, L. M. Gando-Ferreira, and M. J. Quina, “Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly

adsorbent,” *J. Environ. Manage.*, vol. 238, no. November 2018, pp. 451–459, May 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.015.

[14] T. E. Köse and B. Kivanç, “Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell,” *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 34–39, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.09.129.

[15] E. Panagiotou et al., “Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water,” *J. Clean. Prod.*, vol. 178, pp. 419–428, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.014.

[16] J. Torit and D. Pihusut, “Phosphorus removal from wastewater using eggshell ash,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 33, pp. 34101–34109, 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3305-3.

[17] S. Pérez, J. Muñoz-Sadaña, N. Acelas, and E. Flórez, “Phosphate removal from aqueous solutions by heat treatment of eggshell and palm fiber,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104684, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104684.

[18] H. Cao et al., “Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell,” *Bioresour. Technol.*, vol. 318, no. 1, p. 124063, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124063.

[19] X. Liu, F. Shen, and X. Qi, “Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw,” *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 694–702, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.227.

[20] A. Gao, N. Guo, M. Yan, M. Li, F. Wang, and R. Yang, “Hierarchical porous carbon activated by CaCO₃ from pigskin collagen for CO₂ and H₂ adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 260, pp. 172–179, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.048.

[21] Q. Wang, X. Zhang, S. Sun, Z. Wang, and D. Cui, “Effect of CaO on Pyrolysis Products and Reaction Mechanisms of a Corn Stover,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 18, pp. 10276–10287, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03945.

- [22] S. A. Salaudeen, B. Acharya, and A. Dutta, "CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling," *J. CO₂ Util.*, vol. 23, no. November 2017, pp. 179–199, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2017.11.012.
- [23] P. A. Trazzi, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, and W. Kwapinski, "Adsorption and desorption of phosphate on biochars," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–46, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2015.11.005.
- [24] R. Kumar, K. H. Prakash, P. Cheang, and K. A. Khor, "Temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles," *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5196–5200, 2004, doi: 10.1021/la049304f.
- [25] C. M. Santos, J. Dweck, R. S. Viotto, A. H. Rosa, and L. C. de Moraes, "Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents," *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 469–479, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.114.
- [26] E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita, and G. J. Zagury, "Determination of point of zero charge of natural organic materials," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, pp. 7823–7833, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-1115-7.
- [27] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, and A. Alum, "Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 17, pp. 10017–10023, 2011, doi: 10.1021/ie200271d.
- [28] A. Ramirez, R. Ocampo, S. Giraldo, E. Padilla, E. Flórez, and N. Acelas, "Removal of Cr (VI) from an aqueous solution using an activated carbon obtained from teakwood sawdust : Kinetics , equilibrium , and density functional theory calculations .," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 2, p. 103702, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103702.
- [29] U. I. A, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, and M. Abdullahi, "Kinetics , equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, pp. 265–273, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.04.006.

- [30] R. Tareq, N. Akter, and S. Azam, "Chapter 10 - Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation," *Biochar from Biomass Waste*, pp. 169–210, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8.
- [31] N. Y. Acelas, B. D. Martin, D. López, and B. Jefferson, "Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media," *Chemosphere*, vol. 119, pp. 1353–1360, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.024.
- [32] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [33] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, no. 1, pp. 385–470, 1907.
- [34] K. W. Jung, M. J. Hwang, T. U. Jeong, and K. H. Ahn, "A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: Dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation," *Bioresour. Technol.*, vol. 191, pp. 342–345, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.052.
- [35] A. Ramirez, S. Pérez, E. Flórez, and N. Acelas, "Utilization of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) rejects as phosphate-rich fertilizer," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104776, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104776.
- [36] M. T. Amin, A. A. Alazba, and M. Shafiq, "Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 191, p. 735, 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7915-0.
- [37] Z. Li et al., "Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations," *Chem. Eng. J.*, vol. 388, no. December 2019, p. 124263, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124263.

- [38] D. Mitrogiannis et al., “Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂ treated natural clinoptilolite,” *Chem. Eng. J.*, vol. 320, pp. 510–522, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.03.063.
- [39] H. H. T. Vu et al., “Utilization of lime mud waste from paper mills for efficient phosphorus removal,” *Sustain.*, vol. 11, no. 6, 2019, doi: 10.3390/su11061524.
- [40] H. Sitepu, B. H. O’Connor, and D. Li, “Comparative evaluation of the March and generalized spherical harmonic preferred orientation models using X-ray diffraction data for molybdate and calcite powders,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 38, no. 1, pp. 158–167, 2005, doi: 10.1107/S0021889804031231.
- [41] R. Refinement, “International Tables for Crystallography,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 16, no. 2, pp. 284–284, Apr. 1983, doi: 10.1107/S0021889883010444.
- [42] S. Gu, B. Fu, J.-W. Ahn, and B. Fang, “Mechanism for phosphorus removal from wastewater with fly ash of municipal solid waste incineration, Seoul, Korea,” *J. Clean. Prod.*, vol. 280, p. 124430, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124430.
- [43] Y. Zhang et al., “Statistical optimization and batch studies on adsorption of phosphate using Al-eggshell,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 999–1017, 2018, doi: 10.1177/0263617417740790.
- [44] M. Li, J. Liu, Y. Xu, and G. Qian, “Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review,” *Environ. Rev.*, vol. 24, no. 3, pp. 319–332, 2016, doi: 10.1139/er-2015-0080.
- [45] J. H. Park, J. J. Wang, R. Xiao, B. Zhou, R. D. Delaune, and D. C. Seo, “Effect of pyrolysis temperature on phosphate adsorption characteristics and mechanisms of crawfish char,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 525, pp. 143–151, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.04.078.
- [46] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,” *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

- [47] G. K. Rajahmundry, C. Garlapati, P. S. Kumar, R. S. Alwi, and D. V. N. Vo, "Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130176, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130176.
- [48] Q. Yin, H. Ren, R. Wang, and Z. Zhao, "Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content," *Sci. Total Environ.*, vol. 631–632, pp. 895–903, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.091.
- [49] D. Zhu et al., "Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 247, p. 125847, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125847.
- [50] R. Cai, X. Wang, X. Ji, B. Peng, C. Tan, and X. Huang, "Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth," *J. Environ. Manage.*, vol. 187, pp. 212–219, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.11.047.
- [51] B. Idowu, G. Cama, S. Deb, and L. Di Silvio, "In vitro osteoinductive potential of porous monetite for bone tissue engineering," *J. Tissue Eng.*, vol. 5, no. January, 2014, doi: 10.1177/2041731414536572.
- [52] M. Hermassi et al., "Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 160–169, 2017, doi: 10.1016/j.jece.2016.11.027.
- [53] H. Bacelo, A. M. A. Pintor, S. C. R. Santos, R. A. R. Boaventura, and C. M. S. Botelho, "Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 381, p. 122566, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122566.
- [54] G. S. Dos Reis et al., "Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertiliser," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103605.
- [55] I. C. A. Ribeiro, J. C. Teodoro, L. R. G. Guilherme, and L. C. A. Melo, "Hydroxyl-eggshell: A novel eggshell byproduct highly effective to recover phosphorus from aqueous solutions," *J. Clean. Prod.*, vol. 274, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123042.

Capítulo 6

Aspectos relevantes y perspectivas

6.1. Conclusión general

Con los resultados obtenidos en este trabajo se demostró que los materiales adsorbentes obtenidos mediante las diferentes transformaciones realizadas a la cáscara de naranja presentan alta eficiencia para eliminar adecuadamente contaminantes de diferente naturaleza química. Dependiendo de la modificación que se realice es posible obtener un material con las propiedades adecuadas que requiere el contaminante para ser removido de la solución acuosa. Además, se identificaron las diferentes interacciones contaminante-adsorbente responsables del proceso de adsorción. En este sentido, se logró además un mayor entendimiento de los fenómenos que tienen lugar en procesos de adsorción en sistemas multicomponentes, gracias al análisis de la variación de la capacidad de adsorción en función de las concentraciones estudiadas para ambos contaminantes.

Por otro lado, fue posible reciclar algunos de los materiales adsorbentes obtenidos, desorbiendo los contaminantes y regenerándolos nuevamente para usarlos en nuevos ciclos de adsorción. Particularmente en el caso del OPES-1:1, los ensayos de biodisponibilidad permitieron determinar que dicho material tiene potencial para ser usado como un fertilizante en suelos.

Además, en esta investigación, se encontró que las diferentes propiedades fisicoquímicas obtenidas de acuerdo con el tratamiento empleado en la preparación de los adsorbentes a partir de la cáscara de naranja, contribuyen hacia el desarrollo de adsorbentes eficientes para la eliminación de diferentes contaminantes presentes en las aguas. A manera de resumen el gráfico presentado en la Figura 6.1 muestra los principales resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

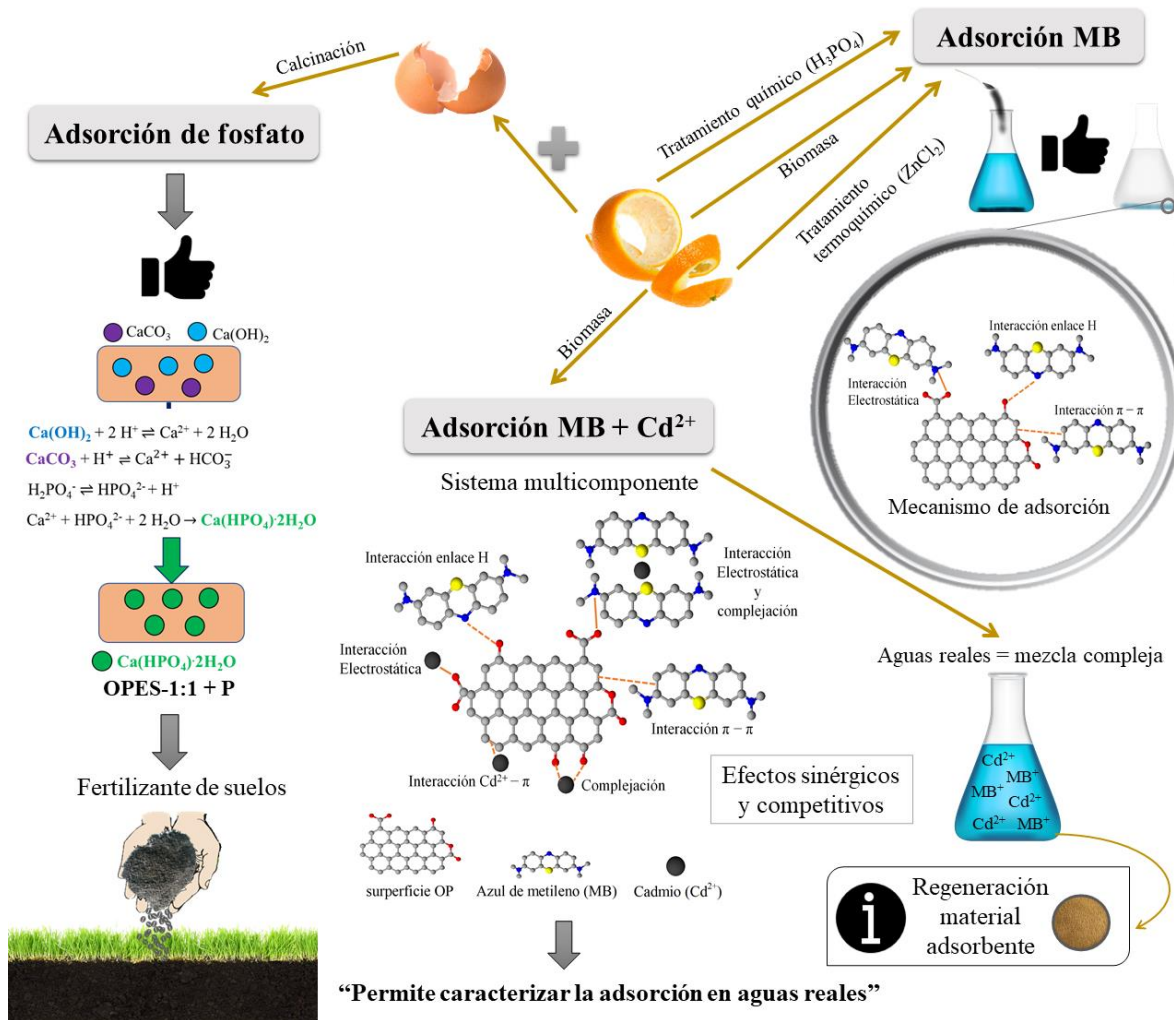


Figura 6.1. Principales resultados encontrados en este trabajo.

6.2. Conclusiones específicas

- Los materiales adsorbentes obtenidos mediante diferentes transformaciones a partir de la cáscara de naranja son efectivos para la remoción de MB. La caracterización de los adsorbentes permitió evidenciar la presencia de grupos funcionales tales como $-\text{OH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$ y $-\text{CO}$ en su superficie, los cuales posibilitan la interacción con el colorante catiónico MB^+ presente en la solución acuosa. Los parámetros cinéticos y de isothermas permitieron concluir que el proceso de adsorción implica una mezcla de interacciones tanto físicas como químicas, obteniendo altas capacidades de

adsorción para el MB. Con base en los cálculos DFT y el análisis FTIR antes y después de la adsorción, es posible afirmar que los principales mecanismos que existen en el proceso de adsorción de MB en los diferentes materiales adsorbentes son: i) interacción electrostática entre la carga positiva de la molécula del MB y la carga negativa de la superficie del adsorbente debido a los grupos funcionales oxigenados; ii) reacciones de complejación superficial (enlace H) entre el grupo funcional amino presente en MB⁺ con los grupos oxigenados en la superficie del material (OH-) y iii) interacciones π (MB)- π (biochar).

- La cáscara de naranja sin ningún tipo de tratamiento fue eficiente para la adsorción de MB y Cd²⁺ en sistemas mono- y multicomponente. Para los sistemas monocomponente, el ajuste de los datos al modelo de Langmuir permitió obtener las capacidades máximas de adsorción para MB (263.16 mg g⁻¹) y Cd²⁺ (32.68 mg g⁻¹). Dentro de los resultados obtenidos para la adsorción de MB y Cd²⁺ en sistemas multicomponente, se encontró que la eliminación de MB se ve fuertemente afectada con la presencia de Cd²⁺ a la mayoría de las concentraciones estudiadas, lo cual indica que existe una competencia entre ambos contaminantes, dado que pueden interactuar con los mismos sitios activos de OP. De otro lado, a concentraciones intermedias de Cd²⁺ (100 mg L⁻¹) la presencia de MB llevó a un efecto sinérgico en la adsorción de Cd²⁺, como consecuencia de que se proporcionan nuevos sitios activos para la eliminación de este ión dada su complejación con el colorante. Por medio de los resultados obtenidos en el FTIR antes y después de la adsorción, fue posible establecer las diferentes interacciones que tienen lugar en el proceso de adsorción de estos dos contaminantes en el sistema multicomponente como son: *i.* la atracción electrostática entre ambos contaminantes y la superficie de OP, *ii.* la complejación del Cd²⁺ con los grupos oxigenados superficiales, *iii.* puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos OP-MB, *iv.* interacciones π - π (OP-MB) y electrones π de OP-Cd²⁺ y *v.* la complejación entre el Cd²⁺ y la molécula de MB. Finalmente, los resultados en el proceso de desorción y regeneración del adsorbente muestran la poca afectación que tiene la capacidad de adsorción de ambos contaminantes entre el segundo y tercer

ciclo. Por lo tanto, se demuestra que OP presenta las características necesarias para la eliminación de contaminantes como colorantes y metales pesados que están presentes en soluciones acuosas.

- El material adsorbente a base de Ca utilizando los residuos agrícolas cáscara de naranja - cáscara de huevo (OPES) calcinados mostraron ser muy eficiente para la eliminación y recuperación de fósforo desde soluciones acuosas sintéticas y aguas residuales domésticas. Los estudios cinéticos de adsorción mostraron que el equilibrio del sistema se alcanzó a las 24 h y los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden. Los estudios de isotermas demostraron que el modelo Langmuir-Freundlich es el que mejor se ajustó a los datos experimentales, obteniendo un Q_{\max} de 315.25 mg P g⁻¹ para el material OPES-1:1, uno de los valores más altos reportados para adsorbentes basado en Ca y calcinados. De acuerdo con los análisis FTIR y XRD, se puede concluir que la brushita es la principal fase de calcio obtenida a pH 6, mientras que la apatita se ve favorecida a pH superiores a 8. Además, el material adsorbente muestra una alta adsorción de P desde aguas residuales reales con un 98.6 % de recuperación de P como apatita. Finalmente, la prueba de biodisponibilidad demostró que el adsorbente utilizado para remover P tiene uso potencial como fertilizante en el suelo, ya que la lenta liberación con el agua desionizada (23%) permite que el fósforo no se elimine por escorrentía y, también, por el alto porcentaje de solubilidad del P en ácido fórmico (68%) lo convierte en una enmienda para suelos ácidos. Los resultados presentados en este trabajo mostraron que OPES-1:1 calcinado, es un material prometedor para la recuperación de P a partir de una solución acuosa, formando fosfatos de calcio con gran potencial para ser utilizados como fertilizante y enmienda en suelos.

6.3. Perspectivas de investigación

Este trabajo contribuye en la explicación de las diferentes transformaciones que puede tener la cáscara de naranja y su aplicación como un material adsorbente para diferentes tipos de contaminantes. De esta manera se obtiene un producto de valor agregado a partir de los desechos de la naranja. Sin embargo, durante el desarrollo de este trabajo se identificaron diferentes áreas que requieren una investigación adicional y que podrían ser tema de estudio para trabajos futuros:

- Realizar estudios en continuo con los materiales adsorbentes con mejor rendimiento, usando aguas residuales reales, ya que estos experimentos suelen brindar información valiosa para luego aplicarlo en escala piloto en los procesos que se dan en plantas de tratamiento de aguas residuales.
- Realizar estudios de sistemas multicomponente a un nivel más elevado (obtención de superficies de respuesta) para las mezclas de $P - M^{2+}$, $P - MB$ y M^{2+} - colorantes de interés, con el fin de evaluar la efectividad de los materiales adsorbentes obtenidos en esta tesis, y de no ser así, buscar alternativas en los métodos de tratamiento, hasta obtener un material con las características adecuadas para remover las combinaciones mencionadas anteriormente.
- Extraer la pectina y aceites de la cáscara de naranja y luego el material remanente de esos procesos, usarlo en la transformación de materiales adsorbentes para la eliminación de diferentes contaminantes. De esta manera se puede dar un valor agregado adicional a la cáscara de naranja.

- Usar los materiales adsorbentes obtenidos en este estudio en otras aplicaciones, como, por ejemplo, utilizarlo como electrodos de pasta de carbono en los procesos electro-Fenton y foto-electro-Fenton con el fin de degradar los colorantes presentes en las aguas.
- Explorar el comportamiento de la biodisponibilidad en el suelo y las plantas del material mezclado con cáscara de naranja y huevo (OPES-1:1) después de adsorber P.

ANEXOS

ANEXO A – Capítulo 3

Table A.1. Equation kinetic models.

Pseudo-first order	$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$
Pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$
Intraparticle diffusion	$q_t = k_{di} \sqrt{t} + C_i \quad (3)$

q_t : amount of MB adsorbed in a time t (mg g^{-1}); q_e amount of MB adsorbed at equilibrium (mg g^{-1}); t : time (min); k_1 : pseudo first order adsorption rate constant (min^{-1}); k_2 : constant speed of pseudo second order ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{di} : Intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C_i : constant (mg g^{-1}).

Table A.2. Equations models isotherms.

Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (1)$
Freundlich	$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad (2)$
Non-dimensional separation factor	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \text{Ln}K_T + \frac{RT}{b} \text{Ln}C_e \quad (4)$
Dubinin–Radushkevich	$\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(q_s) - K_{ad} \varepsilon^2 \quad (5)$
Constante de Dubinin–Radushkevich	$\varepsilon = RT \text{ln} \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$
Free energy	$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (7)$

C_e : MB concentration in equilibrium (mg L^{-1}); q_e : amount of MB adsorbed at equilibrium (mg g^{-1}); Q_m : maximum capacity of adsorbate (mg g^{-1}); K_L : constant of Langmuir (L g^{-1}); K_f : Freundlich dissociation constant (mg g^{-1}); n : constant related to reaction intensity; R_L : non-dimensional separation factor; C_i : is the initial concentration of MB (mg L^{-1}); b : constant associated with the heat of adsorption (kJ mol^{-1}); K_T : Temkin constant (L g^{-1}); T : temperature (K); R : gas constant ($0.008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); q_s : theoretical capacity of isothermal saturation (mg g^{-1}), k_{ad} : isothermal constant of Dubinin–Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$); ε : Dubinin–Radushkevich constant; E : Free energy (KJ mol^{-1}).

Table S3 shows the data corresponding to the proximate analysis and elemental analysis of biomass (OP). High volatile material content (87.15%) and average fixed carbon content (8.90%) were found, indicating that a reasonable amount of carbon is available for thermochemical transformation. In addition, the high elemental content of carbon (43.60%) indicates that OP is a suitable precursor for the preparation of adsorbent materials.

Table A.3. Biomass analysis data

Biomass	Moisture Content (%)	Proximate Analysis (Wt %) ^a			Elemental Analysis (Wt %) ^a				
		MV	CF	Ashes	N	C	H	S	O ^b
OP	7.42	87.15	8.90	3.95	0.60	43.60	5.60	0.20	50.00

MV: Volatile material; CF: Fixed Carbon; N: Nitrogen; C: carbon; H: Hydrogen; S: Sulfur; O: Oxygen

OP: Orange Peel Biomass

^a On a dry basis ^b By difference (O% = 100% - C% - N% - H% - S%)

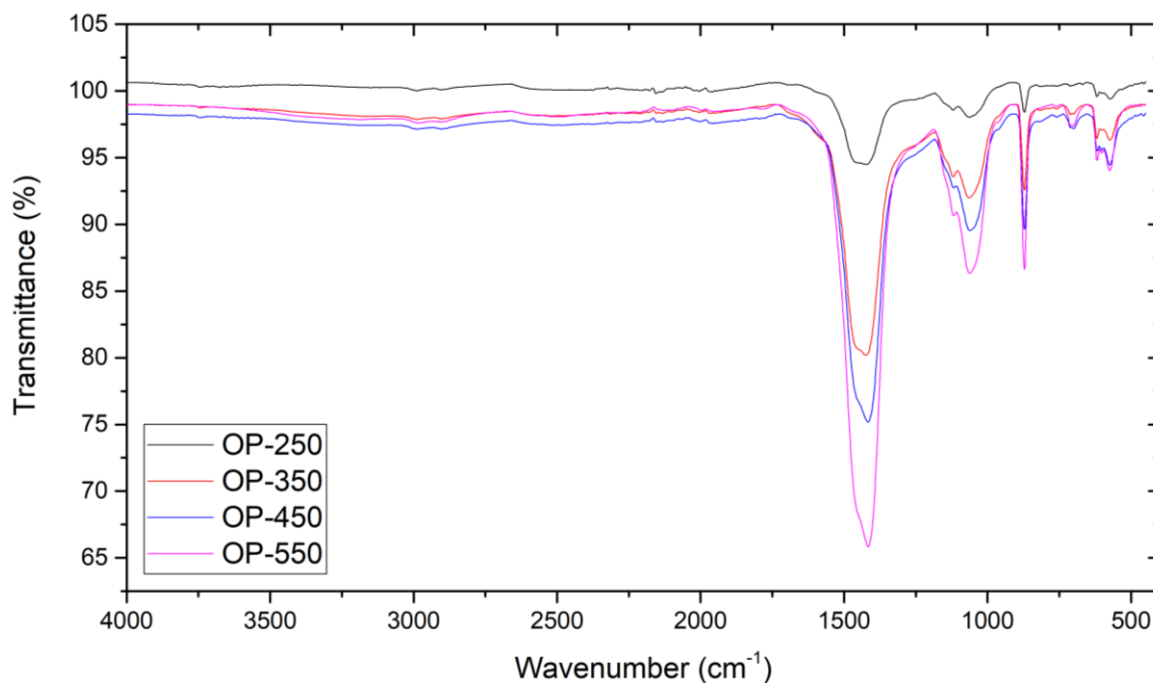


Fig. A.1. FTIR spectra of calcined materials at different temperatures.

Table A.4. Parameters for the different kinetic models for the adsorption of MB on OP, AZOP-550 and AHOP.

Material	OP					AZOP-550					AHOP				
C₀ (mg L⁻¹)	50	100	150	200	250	50	100	150	200	250	50	100	150	200	250
q_{e exp} (mg g⁻¹)	35.35	83.35	107.51	138.40	146.26	48.89	100.08	141.52	180.59	190.19	41.80	77.05	87.84	96.37	108.14
Pseudo first order															
k₁ (min⁻¹) x 10⁻²	0.18	0.16	0.81	0.60	0.16	5.99	0.94	0.35	0.28	0.02	4.63	2.67	3.20	4.35	4.42
q_e (mg g⁻¹)	11.02	16.63	26.28	34.15	31.56	22.79	36.39	63.56	109.67	119.67	19.69	38.67	42.78	49.42	55.74
R²	0.68	0.45	0.67	0.61	0.43	0.96	0.82	0.87	0.95	0.92	0.92	0.92	0.93	0.95	0.88
Pseudo second order															
k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) x 10⁻²	0.18	0.09	0.07	0.05	0.06	1.33	0.13	0.03	0.01	0.01	-	-	-	-	-
q_e (mg g⁻¹)	34.72	84.03	111.11	138.89	147.06	49.26	101.01	142.86	185.19	222.22	40.98	72.46	84.75	94.34	109.89
R²	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Intra-particle Diffusion															
K_{d1} (mg g⁻¹ min^{1/2})	6.04	15.68	16.83	19.27	21.08	10.30	15.50	13.07	13.11	13.80	8.77	13.90	17.11	19.43	21.11
C₁ (mg g⁻¹)	3.31	11.77	14.58	27.88	26.36	5.36	4.67	11.80	10.83	11.85	4.49	6.49	7.01	8.80	10.21
R²	0.89	0.81	0.86	0.78	0.82	0.90	0.96	0.90	0.91	0.91	0.90	0.92	0.93	0.92	0.91
K_{d2} (mg g⁻¹ min^{1/2})	0.60	0.67	1.09	0.68	0.89	0.54	3.89	4.12	4.82	5.37	0.69	1.51	1.51	1.13	1.96
C₂ (mg g⁻¹)	22.47	66.23	88.19	119.95	120.20	43.90	54.25	63.29	61.27	58.71	34.85	58.13	69.40	82.85	87.21
R²	0.98	0.91	0.97	0.73	0.78	0.85	0.95	0.95	0.98	0.98	0.83	0.88	0.81	0.77	0.81

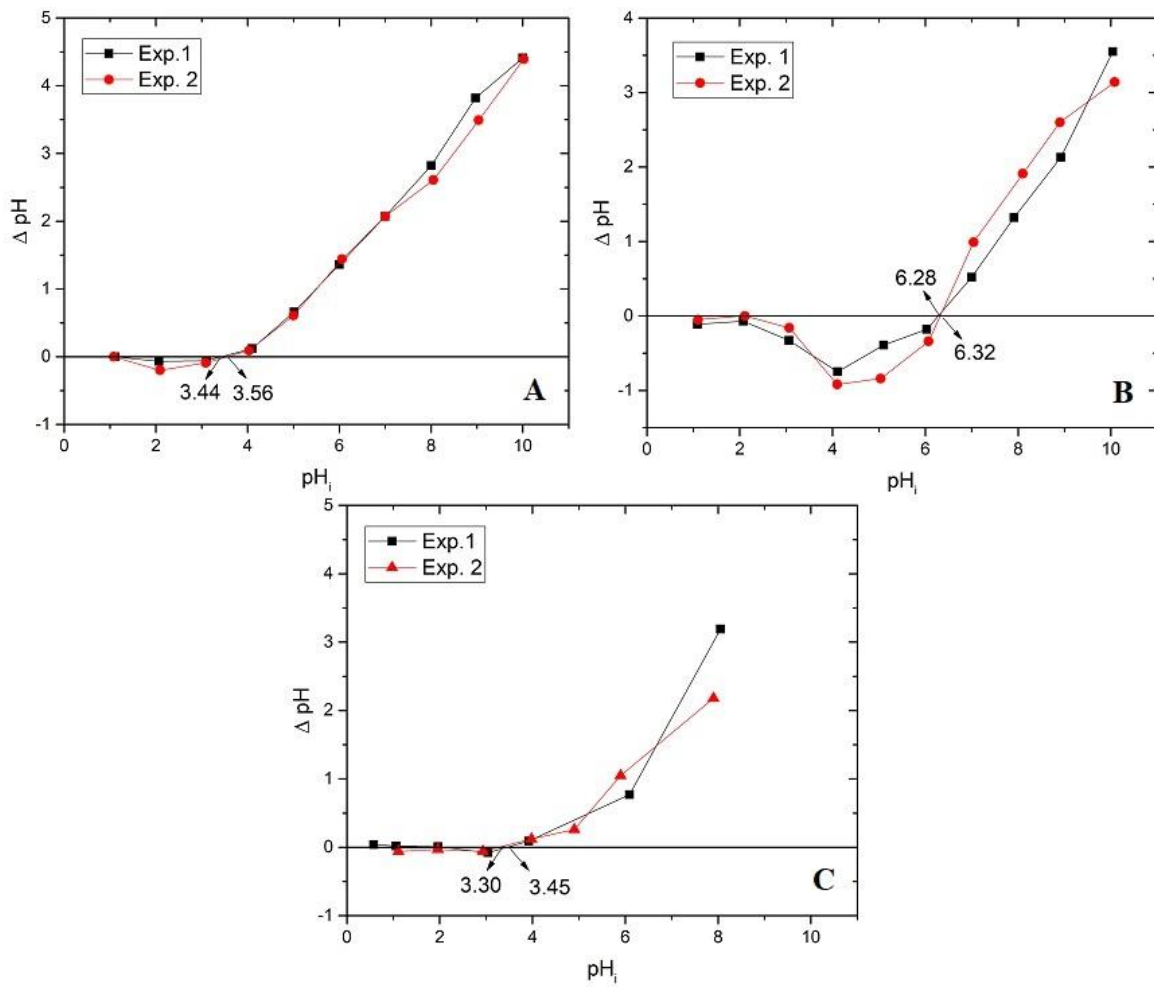


Fig. A.2. pH_{PZC} of adsorbent materials. A: OP; B: AZOP-550; C: AHOP.

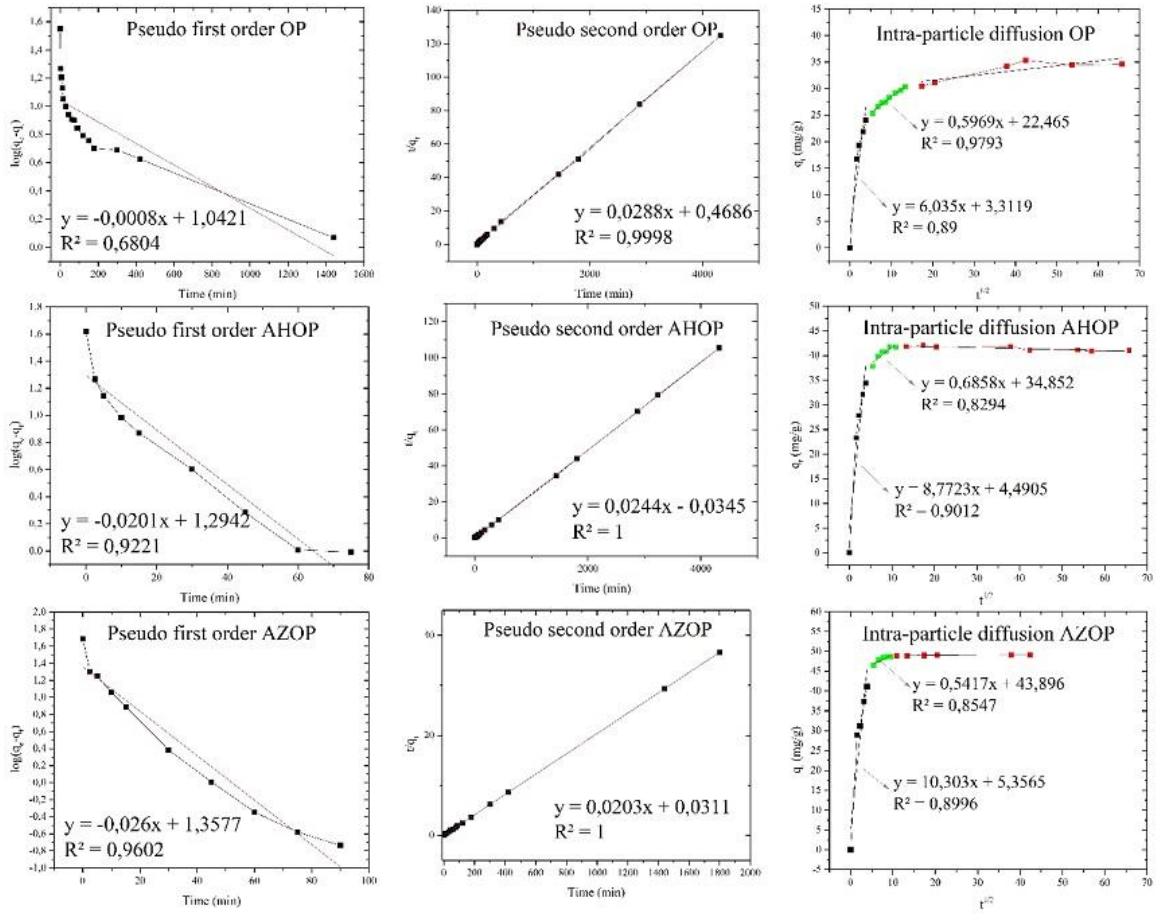


Fig. A.3. Graphs of the adsorbents (OP, AHOP and AZOP-550) for kinetic models with the equation (C_0 50 mg L⁻¹).

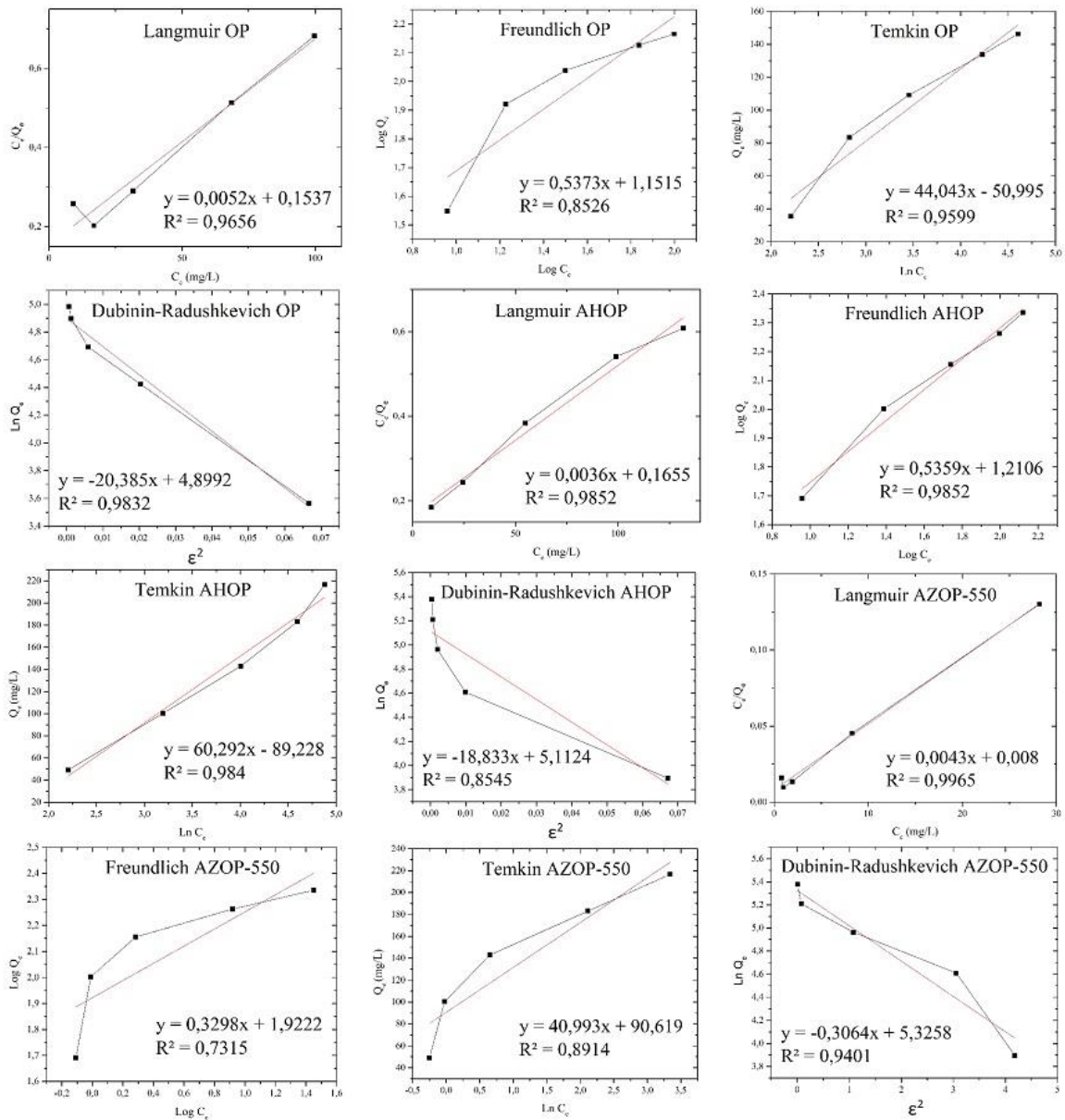


Fig. A.4. Graphs of the adsorbents (OP, AHOP and AZOP-550) for isotherm models with the equation.

Table A.5. Total energy (u.a.) of all systems

System	Total energy
Pristine	-2680.464443
MB+	-1182.544357
Pristine_MB+ (π - π)	-3863.008475
Phenol (-OH)	-2755.682871
Ar-OH_MB+ (π - π)	-3938.22802
Ar-OH_MB+ (H-bonding)	-3938.236415
Ar-COOH	-2869.023318
Ar-COOH_MB+ (π - π)	-4051.568077
Ar-COOH_MB+ (H-bonding)	-4051.577932
Ar-COO-	-2868.555377
Ar-COO-MB+ (electrostatic-m1)	-4051.105465
Ar-COO-MB+ (electrostatic-m2)	-4051.113211
Ar-COO-MB+ (electrostatic-m3)	-4051.112613
Ar-COO-MB+ (electrostatic-m4)	-4051.112396
Ar-CO	-2755.104225
Ar-CO-MB+ (π - π)	-3937.646012

ANEXO B

Con el fin de definir cual material adsorbente usar en los estudios multicomponente de MB y Cd^{2+} , se realizaron experimentos preliminares de adsorción con los materiales obtenidos en este trabajo. En la Figura B.1, se observa las pruebas preliminares para la adsorción de Cd^{2+} y se puede concluir que los materiales OP y AHOP son los que tienen mayores porcentajes de remoción para el metal. En el capítulo 3, se realizaron estos estudios para MB, y se concluye que los tres materiales son efectivos para la remoción de MB. Por lo tanto, se decidió usar OP para los estudios en sistemas multicomponentes para MB y Cd^{2+} , ya que este material no requiere ninguna transformación adicional, simplemente un tratamiento previo de lavado y es suficiente para usarlo como material adsorbente con resultados óptimos.

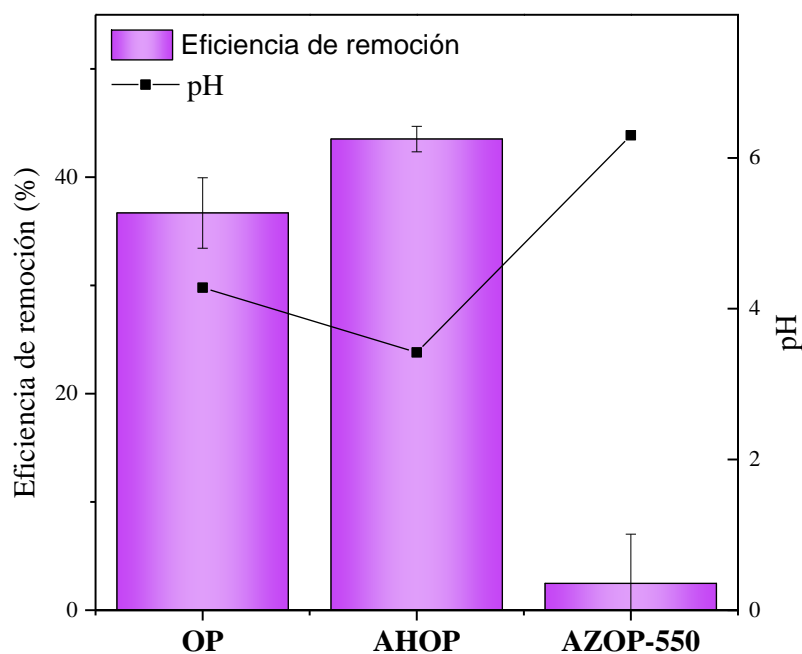


Figura B.1. Comparación de la eficiencia de eliminación de Cd^{2+} y el pH de la solución para los diferentes materiales adsorbentes.

ANEXO C – Capítulo 4

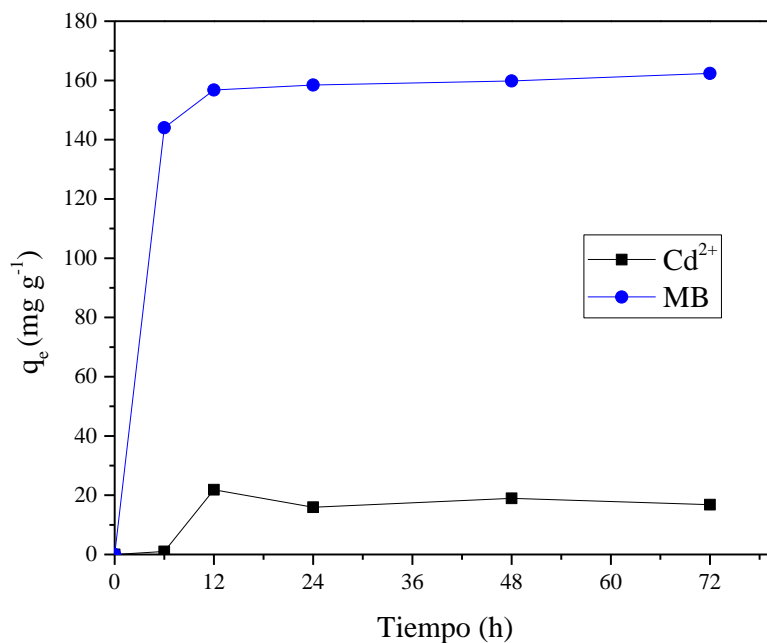


Figura C.1. Tiempo óptimo de contacto para MB y Cd²⁺ en sistemas monocomponente sobre el material adsorbente OP.

Tabla C.1. Parámetros de las isotermas en la adsorción de MB Cd²⁺ con OP.

Material	MB	Cd ²⁺
Langmuir		
Q_m (mg g⁻¹)	263.1579	32.6797
K_L (L mg⁻¹)	0.0153	0.0184
R²	0.8902	0.9133
Freundlich		
K_F (mg g⁻¹)	8.2054	4.0851
n	1.4986	2.8596
R²	0.9339	0.858

ANEXO D – Capítulo 5

El porcentaje de remoción de P se calculó de acuerdo con la ecuación (1) y la capacidad de adsorción de P se determinó con la ecuación (2).

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \times V \quad (2)$$

donde, C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial de MB en la solución y C_t (mg L^{-1}) es la concentración de P en el tiempo t , q_t (mg g^{-1}) es la cantidad de P adsorbida en un tiempo t , V (L) es el volumen de la solución y w (g) es la masa del material adsorbente.

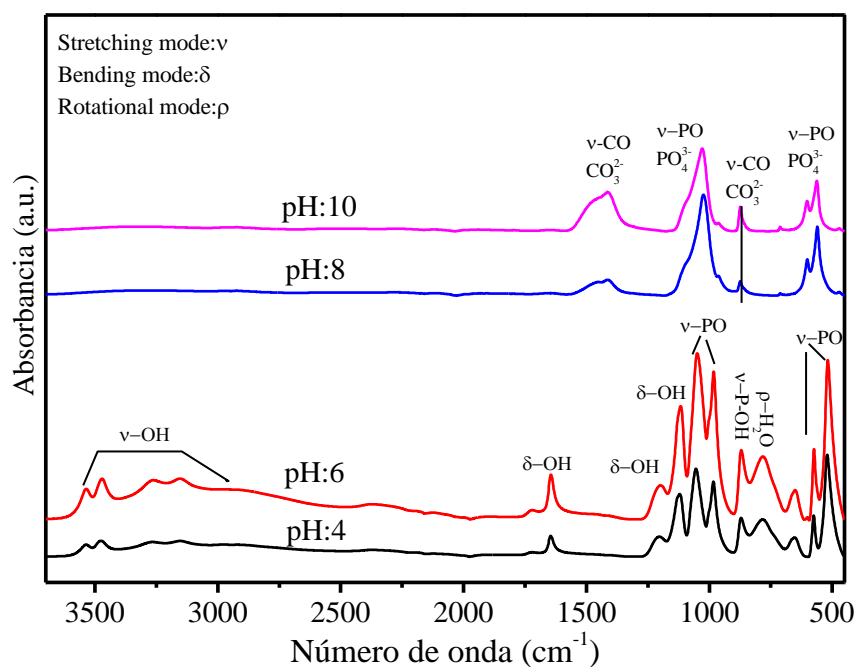


Figura D.1. Espectros FTIR después de adsorción a diferentes pH.

Tabla D.1. Parámetros de los modelos cinéticos, usando la ecuación lineal y no lineal, en la adsorción de P con OPES-1:1.

	Forma lineal	Forma no lineal
$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$		287.385
Pseudo-primer orden		
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{) x } 10^{-2}$	0.299	0.851
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	221.667	267.955
R^2	0.966	0.988
Pseudo-segundo orden		
$k_2 \text{ (g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{) x } 10^{-2}$	0.004	0.004
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	294.118	284.995
R^2	0.999	0.997
Difusión intra-partícula		
$K_{d1} \text{ (mg g}^{-1}\text{ min}^{1/2}\text{)}$	13.792	-
$C_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	5.158	-
R^2	0.975	-
$K_{d2} \text{ (mg g}^{-1}\text{ min}^{1/2}\text{)}$	3.649	-
$C_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	154.920	-
R^2	0.903	-

Tabla D.2. Parámetros de las isotermas en la adsorción de P.

Material	Forma lineal	Forma no lineal
Langmuir		
$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	833.333	404.801
$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	0.002	0.011

R²	0.113	0.955
Freundlich		
K_F (mg g⁻¹)	3.219	35.022
n	1.238	2.676
R²	0.596	0.9158
Langmuir- Freundlich		
Q_m (mg g⁻¹)	-	315.247
K_a (L mg⁻¹)	-	0.0158
n_{LF}	-	2.8889
R²	-	0.9903