

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA PESQUERA Y DE**  
**ALIMENTOS**  
**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN**



INFORME FINAL DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
“**ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE**  
**CARBONES DE PEPAS DE NÍSPERO**  
*(Mespilus communi)* **ACTIVADOS CON**  
**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>”**

**AUTOR: Mg. Gloria Ana Delgadillo Gamboa**

PERÍODO DE EJECUCIÓN: Del 01 de agosto de 2017 al 31 de julio del  
2019

Resolución de aprobación N° 765-2017-R.

Callao, 2019

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por siempre estar conmigo, aun en los momentos más inimaginables y sorprenderme gratamente. A mi madre que con su amor infinito me motiva a alcanzar mis metas, aunque el camino hacia ellas sea tortuoso; a ella que hace poco partió al cielo y se encuentra al lado del Señor. A mi hijo, que a pesar de no ser yo una madre perfecta me comprende y me da lo mejor de él. A mi padre In memoriam por haberme inculcado ser tenaz desde niña.

A mis familiares y amigos quienes con su aprecio me hacen sentir una persona querida y valiosa.

Al doctor Jesús Valencia Ríos de la Universidad Nacional de Colombia; un amigo incondicional que con mucho desprendimiento siempre y tomándose un tiempo valioso me proporciona bibliografía actualizada sobre el tema. Y al doctor Dwigth Acosta de la Universidad Autónoma de México quien realizó la toma de las maravillosas micrografías de muestras selectas de la autora.

Y a todas las personas que con su aporte hicieron posible que se cumplan los objetivos de este trabajo.

Y a aquéllas que con sus actitudes opuestas te enseñan que puedes llegar a donde te propongas.

Lima, julio 2019.

# ÍNDICE

CONTENIDO	Página
I. ÍNDICE	1
ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE CUADROS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
II. RESUMEN	10
ABSTRACT	11
III. INTRODUCCIÓN	12
3: Descripción y análisis del tema.	12
3.1: Formulación y planteamiento del problema.	13
3.1.1: Enunciado del problema.	14
3.1.2: Objetivos y alcance de la investigación.	14
a. Objetivo General.	14
b. Objetivos Específicos.	14
3.2: Importancia y justificación de la investigación.	15
3.2.1: Importancia de la investigación.	15
3.2.2: Justificación de la investigación.	16
3.2.3: Alcance de la investigación.	17
3.2.4: Tipo de investigación y codificación de acuerdo a la Codificación UNESCO.	17
3.3: Formulación de la hipótesis.	17
3.4: Definición de las variables.	18
3.4.1: Operacionalización de las variables.	18
IV. MARCO TEÓRICO	19
4: Antecedentes y fundamentos teóricos.	19
4.1: Antecedentes.	20
4.1.1: Diferencia del presente trabajo con otros.	21
4.2: Carbón activado (CA).	21
4.2.1: Usos del carbón activado.	23
4.2.2: Métodos de preparación de carbón activado.	24

• Activación química.	24
4.3: Adsorbente: carbón activado a partir de pepas de níspero de palo <i>Mespilus communi</i> activado con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	26
4.3.1: Características físicas.	27
4.3.2: Características químicas.	28
4.4: Contaminación ambiental por metales pesados.	28
4.4.1: El cadmio propiedades.	29
4.4.2: Daños a la salud por el cadmio.	31
4.4.3: Métodos de remoción de metales.	32
4.5: Fundamentos de adsorción – Adsorción en fase líquida.	32
4.5.1: Isoterma de adsorción.	33
• Isoterma de Langmuir.	33
• Isoterma de Freundlich	34
• Isoterma de Giles	35
V. MATERIALES Y MÉTODOS	36
5: Material, equipos, instrumentos e insumos utilizados.	36
5.1: Material adsorbente.	36
5.2: Material de vidrio e instrumentos.	36
5.3: Equipos.	36
5.4: Reactivos.	37
5.5: Población y muestra experimental.	37
5.5.1: Determinación de la Muestra.	37
<i>Nomenclatura</i>	38
<i>Características de las muestras.</i>	38
5.6: Técnicas e instrumentos de recolección de datos.	39
5.6.1: Curvas de calibración.	39
5.6.2: Ensayos de adsorción.	40
• Acondicionamiento del adsorbente.	40
• Preparación de las soluciones de Cd(II).	40
• Proceso de adsorción.	41
<i>Establecimiento del tiempo de equilibrio.</i>	42

<i>Establecimiento del pH adecuado del proceso de adsorción.</i>	43
<i>Determinación de la relación masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de cadmio.</i>	43
<i>Ensayos de adsorción con la serie de carbones activados NF.</i>	43
5.6.3: Determinación de las isothermas.	44
<i>Clasificación de la isoterma de adsorción de cadmio mediante las isothermas de Giles.</i>	44
5.6.4: Estudios cinéticos y modelamiento.	44
• Modelamiento cinético de los datos experimentales.	44
<i>Modelo de pseudo primer orden.</i>	45
<i>Modelo de pseudo segundo orden.</i>	45
<i>Modelo de difusión intraparticular</i>	46
5.6.5: Ensayos de desorción.	46
5.7: Técnicas de análisis y métodos estadísticos aplicados.	47
5.8: Análisis de la morfología de los carbones por Microscopía electrónica de barrido (SEM).	48
VI. RESULTADOS	49
6.1: Ensayos de adsorción.	49
6.1.1: Establecimiento del tiempo de equilibrio.	49
6.1.2: Establecimiento del pH adecuado del proceso de adsorción.	49
6.1.3: Determinación de la masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de cadmio.	50
6.1.4: Ensayos de adsorción con los carbones serie NF.	51
6.2: Determinación de las isothermas.	51
6.3: Estudios cinéticos y modelamiento.	53
6.3.1: Modelamiento cinético de los datos experimentales.	54
- <i>Modelo de pseudo primer orden.</i>	54
- <i>Modelo de pseudo segundo orden.</i>	55
- <i>Modelo de difusión intraparticular</i>	56
6.4: Ensayos de desorción.	57

6.5: Morfología de los carbones por Microscopía electrónica de barrido (SEM).	57
VII. DISCUSIÓN	59
7.1: Discusión de resultados.	59
7.1.1: Ensayos de adsorción.	59
<i>Establecimiento del tiempo de equilibrio</i>	59
<i>Establecimiento del pH adecuado del proceso de adsorción.</i>	59
<i>Determinación de la masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de cadmio.</i>	61
<i>Ensayos de adsorción con la serie de carbones activados NF.</i>	61
7.1.2: Determinación de las isothermas.	63
<i>Clasificación de la isoterma de adsorción de cadmio mediante las isothermas de Giles.</i>	64
7.1.3: Estudios cinéticos y modelamiento.	64
Modelamiento cinético de los datos experimentales.	65
- <i>Modelo de pseudo primer orden.</i>	65
- <i>Modelo de pseudo segundo orden.</i>	66
- <i>Modelo de difusión intraparticular.</i>	66
7.1.4: Ensayos de desorción.	67
7.1.5: Morfología de los carbones por Microscopía electrónica de barrido (SEM).	68
7.2: Conclusiones.	68
7.3: Recomendaciones.	70
VIII. REFERENCIALES	71
IX. APÉNDICE	78
9.1: Curva representativa de calibración de cadmio.	78
9.2: Ejemplo de cálculo del porcentaje de adsorción.	78
9.3: Datos y cálculos de los ensayos de adsorción y parámetros.	79
X. ANEXOS	81
10.1 Matriz de consistencia.	81

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Página
TABLA N° 4.1 PROPIEDADES DEL CADMIO.	30
TABLA N° 5.1 MUESTRAS DE CARBÓN ACTIVADO SEGÚN LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN EMPLEADAS.	37
TABLA N° 6.1 PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.	53
TABLA N° 6.2 CONSTANTES DEL MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.	55
TABLA N° 6.3 CONSTANTES DEL MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.	55
TABLA N° 6.4 CONSTANTES DEL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.	57
TABLA N° 9.1 DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE Cd (II).	77
TABLA N° 9.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PREVIOS DE ADSORCIÓN.	77
TABLA N° 9.3 DATOS DE LA ADSORCIÓN DE Cd, CON LA SERIE DE CAs NF.	78
TABLA N° 9.4 RESULTADOS DE LECTURAS Y DE CÁLCULOS DE LOS ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE Cd(II) CON EL CA NF0,94-500.	78
TABLA N° 9.5 RESULTADOS DE LECTURAS Y DE CÁLCULOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE Cd(II) CON LOS CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500 VARIANDO El pH DE LA SOLUCIÓN INICIAL.	79
TABLA N° 9.6 RESULTADOS DE LECTURAS Y DE CÁLCULOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE Cd(II) VARIANDO LA MASA DE LOS CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500.	79
TABLA N° 9.7 RESULTADOS DE CÁLCULOS DE LA ISOTERMA DE	

ADSORCIÓN DE Cd(II) CON EL CA NF0,94-500.	79
TABLA N° 10.1 COMPARACIÓN DEL ANÁLISIS PRÓXIMO DEL PRECURSOR Y DE LOS CAs, SERIE NF.	81
TABLA N° 10.2 GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DE LOS CAs SERIE NF.	81
TABLA N° 10.3 BANDAS DEL ESPECTRO FTIR DE LOS CAs SERIE NF0,94 y ASIGNACIONES.	82
TABLA N° 10.4 CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE LOS CAs SERIE NF.	82

## ÍNDICE DE CUADROS

CUADROS	Página
CUADRO N° 3.1 VARIABLES, DIMENSIONES, INDICADORES E ÍTEMS.	18
CUADRO N° 10.1 MATRIZ DE CONSISTENCIA	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS	Página
FIGURA N° 4.1 MICROGRAFÍA POR SEM (IZQ.) Y ESQUEMATIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA POROSA DE UN CARBÓN ACTIVADO (DER.).	22
FIGURA N° 4.2 REPRESENTACIÓN DE GRUPOS OXIGENADOS, CARÁCTER BÁSICO DE LOS ELECTRONES DESLOCALIZADOS DEL PLANO BASAL Y CARÁCTER ÁCIDO DE ALGUNOS GRUPOS OXIGENADOS.	23
FIGURA N° 4.3 USOS DEL CARBÓN ACTIVADO.	24
FIGURA N° 4.4 MECANISMO DE FORMACIÓN DE ÉSTERES FOSFATO POR LA FOSFORILACIÓN DE CELULOSA.	25
FIGURA N° 4.5 a. DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CARBONES. b. CAMBIOS QUE EXPERIMENTA EL PRECURSOR.	27
FIGURA N° 4.6 RÍO DE CUNINICO (LORETO, PERÚ) EN DIC., 2015 LUEGO DE UN AÑO DE OCURRIDO EL DERRAME DE PETRÓLEO EN EL OLEODUCTO NORPERUANO.	29
FIGURA N° 4.7 APLICACIONES DEL CADMIO.	30
FIGURA N° 4.8 CÓMO ENTRA EL CADMIO AL CUERPO Y LOS DAÑOS QUE PUEDE CAUSAR.	31
FIGURA N° 4.9 a. ESQUEMA DE LA ADSORCIÓN FÍSICA Y SU DIFERENCIA CON LA ABSORCIÓN y b. DIFERENCIA DE ADSORCIÓN FÍSICA CON ADSORCIÓN QUÍMICA.	32
FIGURA N° 4.10 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN ESTABLECIDAS POR GILES PARA UN SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO.	35
FIGURA N° 5.1 MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE CARBONES ACTIVADOS DE LA SERIE NF.	39
FIGURA N° 5.2 ETAPAS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN.	41
FIGURA N° 6.1 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE LOS CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500.	49
FIGURA N° 6.2 INFLUENCIA DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE LOS CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500.	50

FIGURA N° 6.3 INFLUENCIA DE LA DOSIS DE LOS CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500 EN LA ADSORCIÓN DE Cd(II).	50
FIGURA N° 6.4 ADSORCIÓN DE Cd(II) CON LA SERIE DE CAs NF.	51
FIGURA N° 6.5 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.	52
FIGURA N° 6.6 ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CARBÓN NF0,94-500.	52
FIGURA N° 6.7 ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CARBÓN NF0,94-500.	53
FIGURA N° 6.8 CINÉTICA DE LA REMOCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.	54
FIGURA N° 6.9 DATOS CINÉTICOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500 CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN.	54
FIGURA N° 6.10 DATOS CINÉTICOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II), SOBRE EL CA NF0,94-500 CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN.	55
FIGURA N° 6.11 CINÉTICAS DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500 DE ACUERDO AL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR.	56
FIGURA N° 6.12 CINÉTICAS DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500 DE ACUERDO AL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR (2 <sup>DA</sup> PORCIÓN).	56
FIGURA N° 6.13 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HCl EN LA DESORCIÓN DE Cd(II), SOBRE EL NF0,94-500.	57
FIGURA N° 6.14 MICROGRAFÍAS SEM: a. DEL PRECURSOR PEPA DE NÍSPERO CON AUMENTO DE 190X, b. CA NF0,54-300 CON AUMENTO DE 20 000X, c. CA NF0,94-500 CON AUMENTO DE 1000X.	58
FIGURA N° 9.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE Cd.	77
FIGURA N° 10.1 ESPECTROS FTIR DEL PRECURSOR Y DE LOS CAs DE LA SERIE NF0,94.	81
FIGURA N° 10.2 EFECTO DEL PH SOBRE EL POTENCIAL ZETA DEL CA NF0,94-500.	82

## II. RESUMEN

Se ensayó la adsorción de Cd(II), metal pesado clasificado como tóxico para los organismos vivos, sobre carbones activados (CAs) con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de pepas de níspero, *Mespilus communi*, los que se obtuvieron y caracterizaron en una investigación previa, con el objeto de determinar: los parámetros del proceso de adsorción, la influencia las características físico químicas de los CAs y; correlacionar los datos experimentales con los modelos de isothermas y cinéticos. Con el CA NF0,94-500 se logró remover 46,9 y 58,7 mg<sub>Cd(II)</sub>·g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> desde 100 y 250 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ése fue el CA con mayor área superficial y microporosidad de la serie NF y con grupos ácidos y una pequeña cantidad de grupos básicos en su superficie, mostrando que los parámetros de preparación de los CAs como la razón de impregnación y fundamentalmente la TA, influyeron en las características físicas y químicas de los CAs y en su capacidad de adsorción. Los estudios cinéticos mostraron un proceso de adsorción rápido en 1 h y mínima variación hasta 2 h. La máxima cantidad de ión se adsorbió a pH 5; se observó una elevada influencia a valores de pH entre 4 y 5. El incremento de la dosis de CA sólo favoreció una máxima adsorción de metal hasta 1g<sub>CA</sub>·L<sup>-1</sup><sub>solución</sub>. Los estudios cinéticos evidencian que la adsorción de Cd(II) corresponde básicamente a un mecanismo del modelo de pseudo segundo orden esto es, involucra una quimisorción en los sitios activos, con una apreciable contribución del transporte de masa y un menor aporte de la adsorción física en la superficie microporosa del carbón. Los datos de la isoterma de adsorción tuvieron un buen ajuste con el modelo de Langmuir que evidencian un proceso en sitios homogéneos hasta la formación de monocapa y corresponde a una quimisorción, con algún grado de reversibilidad de acuerdo a los ensayos de desorción.

**Palabras clave:** pepas de níspero de palo, carbón activado, activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cadmio.

## ABSTRACT

Cd(II) adsorption, which is a heavy metal classified as toxic to living organisms, was tested on activated carbons (ACs) with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> of medlar stones, *Mespilus communi*, which were obtained and characterized in a previous investigation; with the object of determine: adsorption process parameters, the influence of the physical and chemical characteristics of the ACs and; correlate experimental data with isotherm and kinetic models. With AC NF0,94-500, was removed 46,9 and 58,7 mg<sub>Cd(II)</sub>·g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> from 100 and 250 mg<sub>Cd(II)</sub>·L<sup>-1</sup>, respectively. That was the AC with greater surface area and microporosity of the NF series and with acid groups and a small amount of basic groups on its surface, showing that parameters of AC preparation as the impregnation ratio and fundamentally the AT; they had influence on the physical and chemical characteristics of the ACs and their adsorption capacity. Kinetic studies showed a rapid adsorption process in 1 h and minimal variation up to 2 h. The maximum amount of ion was adsorbed at pH 5; a high influence was observed at pH values between 4 and 5. The increase in the dose of AC only favored a maximum adsorption of metal up to 1g<sub>CA</sub>·L<sup>-1</sup><sub>solution</sub>. Kinetic studies show that the adsorption of Cd (II) basically corresponds to a mechanism of the pseudo second order model that is, it involves a chemisorption in the active sites, with an appreciable contribution of mass transport and a lower contribution of physical adsorption on the microporous surface of the carbon. The adsorption isotherm data had a good fit with the Langmuir model that evidences a process in homogeneous sites until the formation of monolayer and corresponds to a chemisorption, with some degree of reversibility according to the desorption tests.

**Keywords:** common medlar stones, activated carbon, chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cadmium.

### III. INTRODUCCIÓN

#### 3: Descripción y análisis del tema.

El Perú es un país en que se desarrollan intensamente la actividad minera, y otras como las actividades textil y petrolera que generan contaminación. Así, los lugares críticos del Perú, donde se genera contaminación permanente del ambiente por productos químicos, son La Oroya con plomo, cadmio y otros metales en el aire y agua; Ilo por la lluvia ácida y presencia natural de arsénico; Callao por las cantidades de plomo en el aire; Cerro de Pasco por metales como plomo, cadmio, arsénico en el agua; Madre de Dios por mercurio y cianuro en el agua; río Rímac por presencia de arsénico, plomo, cadmio; Puno por metales tóxicos en el agua y desechos de toda índole en el lago Titicaca; Cajamarca y Ancash por plomo, cadmio, arsénico en sus ríos, etc. (CHUNG, 2008). En este contexto, es la actividad minera una de las principales causantes de la contaminación del agua, por el vertimiento de efluentes a los ríos y finalmente llega al mar donde contamina los recursos hidrobiológicos y así los elementos tóxicos se incorporan a la cadena alimenticia constituyendo un peligro latente para el hombre. Los contaminantes que se encuentran en el agua son principalmente metales pesados como plomo, zinc, níquel y cadmio, entre otros. Estos metales son conocidos por su alta toxicidad pues tienden a acumularse en órganos vitales del ser humano y animales cuando sus concentraciones exceden los límites establecidos por las entidades que controlan la calidad del agua. Entre los metales, el cadmio es sumamente dañino ya que se absorbe principalmente por las vías respiratorias y gástricas, y se acumula como tóxico. Afecta a los riñones, produce hipertensión y la enfermedad itai-itai (GÍMENEZ *et al.*, 2013). En los ECAs para el agua que puede ser potabilizada por desinfección, se establece como LMP 0.003 mg.L<sup>-1</sup> (MINAM, 2017).

Los métodos para la remoción de metales en los efluentes líquidos son variados, entre éstos se tiene; la precipitación química, coagulación/floculación, intercambio iónico, extracción con solvente, cementación, métodos electroquímicos, métodos biológicos, evaporación, filtración, empleo de membranas y adsorción. Siendo la adsorción con carbón activado, el más eficaz y muy recomendado para concentraciones bajas de metales pesados; es de interés el uso de precursores lignocelulósicos, que constituyen desechos y la búsqueda de métodos económicos y eficientes de preparación de éste adsorbente, para abaratar costos. Dentro de los métodos para producir carbones activados, la activación química con  $H_3PO_4$ , permite obtener carbones de porosidad mixta con adecuada capacidad de adsorción de ciertos contaminantes, como los metales; y además ese agente químico no contamina el ambiente.

En trabajos previos (DELGADILLO, 2008; DELGADILLO y SUN, 2009; DELGADILLO, 2009; DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011; DELGADILLO<sup>b</sup>, 2011; DELGADILLO, 2013) se demostró que el carbón activado de níspero de palo (*Mespilus communi* y *Mespilus germanica*) tiene buenas propiedades adsorbentes de iones y moléculas pequeñas (p. e. hacia cadmio, cobre, hierro y fenol) y medianas (azul de metileno). Los ensayos de adsorción de cadmio con carbones activados con  $H_3PO_4$  de la especie *Mespilus germanica* se realizaron en forma preliminar, sólo con el fin de observar la capacidad de adsorción de carbones que fueron preparados además con otros parámetros de activación que los obtenidos posteriormente; por lo anterior era imperativo ampliar el estudio. Así, el objetivo este trabajo fue estudiar el proceso de adsorción de los iones Cd(II) sobre carbones de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*) activados con  $H_3PO_4$ , serie NF, y determinar la influencia de los parámetros de preparación y los fenómenos implicados en dicho proceso, mediante el modelamiento cinético y con las isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.

### 3.1: Formulaci3n y planteamiento del problema.

Conociendo que los carbones de pepa de n3spero (*Mespilus communi*) activados con  $H_3PO_4$ , serie NF, son buenos adsorbentes de mol3culas org3nicas como fenol y azul de metileno, y metales como Fe(III) y Cu(II), debido a sus propiedades fisicoqu3micas; el presente proyecto propone que dichos carbones tendr3n adsorci3n adecuada de iones Cd(II) a partir de soluciones acuosas; y as3 aportar a la soluci3n de un problema ambiental.

#### 3.1.1: Enunciado del problema.

¿C3mo influir3n las condiciones de preparaci3n de los carbones de pepas de n3spero (*Mespilus communi*) activados con  $H_3PO_4$ , serie NF, como raz3n de impregnaci3n y temperatura de activaci3n y los par3metros de adsorci3n: tiempo, pH de la soluci3n, relaci3n masa de carb3n/volumen de la soluci3n sobre la capacidad de adsorci3n de Cd(II) de 3sos carbones y, qu3 fen3menos gobiernan el proceso espec3fico de adsorci3n para este par adsorbente-adsorbato?

#### 3.1.2: Objetivos y alcance de la investigaci3n.

##### a. Objetivo General.

Evaluar la capacidad de adsorci3n de los carbones de pepas de n3spero activado con  $H_3PO_4$  a diferentes condiciones (tres relaciones de impregnaci3n y tres temperaturas de activaci3n), serie NF, y determinar la influencia de los par3metros: tiempo, pH de la soluci3n, Relaci3n masa de carb3n/volumen de la soluci3n y concentraci3n inicial de Cd(II) en la soluci3n, sobre el proceso de adsorci3n. Luego modelar los datos cin3ticos y de isoterma para comprender los fen3menos que est3n implicados en el proceso adsortivo que es espec3fico del sistema CA-Cd(II), para promover su aplicaci3n en efluentes reales.

### b. Objetivos Específicos.

- Realizar ensayos de la capacidad de adsorción de dos carbones activados selectos con soluciones estándar de Cd(II) observando la influencia de los parámetros:
  - a) Tiempo
  - b) pH de la solución
  - c) Relación masa de carbón/volumen de la solución
- Con los parámetros anteriores definidos ensayar todas las muestras de carbones activados (total 9 muestras) en la adsorción de Cd(II).
- Determinar isotermas de adsorción de Cd(II) con soluciones estándar a concentraciones iniciales de 30, 50, 100, 150, 200 y 250  $\text{mg}_{\text{Cd}} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{solución}}$ , con el carbón que resulte con mayor capacidad de adsorción en los ensayos anteriores.
- Modelar el proceso de adsorción mediante los modelos de Langmuir y Freundlich.
- Estudiar la cinética del proceso de adsorción con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intraparticular.
- Realizar estudios de desorción.

#### 3.2: Importancia y justificación de la investigación.

##### 3.2.1: Importancia de la investigación.

Las aplicaciones en procesos de adsorción de los carbones activados sintetizados en trabajos anteriores deben continuar explorándose, básicamente con el objetivo de tratar efluentes industriales con alto contenido de metales pesados. De ése modo, la importancia de esta investigación constituye en que además de determinar la capacidad de adsorción del Cd(II) por los carbones activados preparados de un precursor económico y disponible y por un método adecuado como es la activación

con  $H_3PO_4$ , se establecerán las condiciones más adecuadas del proceso de adsorción, para una posterior aplicación industrial y así: se aportará a la solución de uno de los problema de contaminación ambiental por metales pesados que se presenta en el Perú.

### 3.2.2: Justificación de la investigación.

En el contexto anterior, luego de haber realizado la investigación de la preparación de carbones activados por método químico a partir de pepa de níspero especies *Mespilus germanica* y *Mespilus communi*, muy similares; considerados subproductos de la producción de conservas; y probado su capacidad de adsorción de fenol, azul de metileno y un ensayo previo con iones cadmio, además de habernos centrado en la especie *Mespilus communi* y ampliado el estudio de la adsorción de iones Fe(III) y Cu(II), se hace indispensable continuar su estudio respecto a procesos de adsorción con otros iones metálicos que constituyen contaminantes peligrosos como Cd(II). Por ende, se justifica esta investigación debido a que cada proceso de adsorción es muy específico y es indispensable identificar con precisión la influencia de los parámetros y los fenómenos involucrados. Por otro lado, se han determinado las características físicoquímicas de los carbones activados a usarse en esta investigación, lo que facilitará la comprensión de la influencia en sus propiedades adsorbentes.

La contribución técnica se materializará en la determinación de los parámetros de adsorción y la identificación del adsorbente CA con mejor capacidad de adsorción del adsorbato Cd(II). Los estudios cinéticos y modelos de isothermas aportarán al conocimiento de los fenómenos que estén implicados en el proceso de adsorción. Los estudios de desorción permitirán establecer el grado de recuperación del adsorbato.

Además, muchos investigadores a nivel mundial han mostrado y muestran interés en el estudio de procesos de adsorción de contaminantes

con carbones activados; por ser un tema multidisciplinario y por su amplia aplicación en remediación ambiental, y en otros campos; debido a sus características de tener elevada área superficial, estructura porosa en forma de rendija y una micro y mesoporosidad muy desarrollada y por exhibir grupos funcionales químicos en su superficie.

### 3.2.3: Alcance de la investigación

El sector que se podría beneficiar es el Medio Ambiente específicamente en la calidad de los cuerpos de agua y el industrial, pues posibilitaría la reducción de cadmio en sus efluentes y cumplir con la normativa vigente de PAVER (Programa de Adecuación de Vertimientos y Reusos).

### 3.2.4: Tipo de investigación y codificación de acuerdo a la UNESCO

El trabajo corresponde a la investigación aplicada dentro del campo de la Ingeniería química y afines, en la línea de: Nanotecnología y Ciencia de los Materiales y Medio Ambiente (línea prioritaria en el país de acuerdo al CONCYTEC); y es transversal pues requiere del conocimiento de diversas materias: química fina, física, análisis instrumental, matemática, etc.

Codificación UNESCO: 2391

ÁREA OCDE-CYT

Nanotecnología	• Nanomateriales (producción y propiedades)
----------------	---

### 3.3: Formulación de la hipótesis.

Los carbones obtenidos de pepa de níspero (*Mespilus communi*) activados con  $H_3PO_4$ , serie NF, tienen adecuada capacidad de adsorción de Cd(II) y los parámetros tanto de la síntesis de los carbones como los del

proceso mismo de adsorción ejercen influencia en la capacidad de remoción, además éste proceso involucra fenómenos típicos.

### 3.4: Definición de las variables.

VARIABLES INDEPENDIENTES = - Tiempo (datos cinéticos)

- pH de la solución
- Relación masa de carbón/volumen de solución
- Concentración inicial del adsorbato Cd(II) en la solución.

VARIABLE DEPENDIENTE = Capacidad de adsorción de Cd(II) del CA.

#### 3.4.1: Operacionalización de las variables.

CUADRO N° 3.1  
VARIABLES, DIMENSIONES, INDICADORES E ÍTEMS

VARIABLES	DIMENSIONES	INDICADORES	ÍTEMS
Tiempo	Magnitud física	A diferentes h 0,25 – 4,0	Capacidad de adsorción
pH	Propiedad física	A diferentes pH 2 - 8	Capacidad de adsorción
Relación $m_{CA} (g)/V_{solución} (L)$	Propiedad física	A diferentes relaciones $m_{CA}(g)/V_{sol}(L)$ 0,05 -0,2	Capacidad de adsorción
Concentración inicial de Cd(II) en la solución $C_0$ (mg/L)	Propiedad intensiva	A diferentes $C_0$ $mg_{Cd(II)} \cdot L^{-1}$ 30-250	Grado de descontaminación

Fuente: *La autora* (Cuadro también mostrado en DELGADILLO, 2019).

## IV. MARCO TEÓRICO

### 4. Introducción.

La contaminación ambiental es en la actualidad un tema de preocupación global, ya que se ha comprobado científicamente que su persistencia e incremento en los ecosistemas impactan negativamente de manera sustancial a los organismos vivos.

Las fuentes de contaminación son diversas y básicamente la industria es la que actividad que la origina, así como los efluentes domésticos y mineros, el uso de agroquímicos, y otros. También en los hogares hay fuentes de contaminación como por el uso de aerosoles, muebles de melanina, uso de carbón, biomasa, productos diversos para limpieza y/o solventes, plásticos, etc. (CHUNG, 2008).

En ese contexto, los ecosistemas pierden su equilibrio provocando que el agua, el aire y los suelos acumulen sustancias tóxicas en cantidades superiores a las permitidas. Existen normas que regulan los Límites Máximos Permisibles, por ejemplo, el Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM (MINAM, 2017) permite conocer los ECAs de los compuestos nocivos en los recursos hídricos.

Finalmente, la problemática ambiental a nivel mundial sigue siendo un tema àlgido y urge soluciones en el mediano plazo, por el enorme daño que causa a los seres vivos; por tanto, las investigaciones conducentes a desarrollar nuevos materiales y/o métodos de remoción de contaminantes tales como los metales pesados, son de importancia gravitante. En este proyecto se desea aportar una solución a la contaminación del agua por metales pesados como cadmio, que está clasificado como carcinógeno además de otros daños a la salud humana; mediante el estudio de su adsorción desde soluciones sobre carbones de pepas de níspero de palo *Mespilus communi* activados por método químico con  $H_3PO_4$ .

#### 4.1: Antecedentes.

Los trabajos de la autora en la línea de investigación de Nanomateriales, se remontan a años atrás cuando realicé la síntesis de  $\alpha$ -alúmina a usarse como soporte de catalizador de plata, a partir de material considerado como desecho: latas de gaseosa (DELGADILLO, 1994).

Por primera vez se obtuvieron carbones activados con  $H_3PO_4$  a partir de pepas de níspero (*Mespilus germanica*) y se exploraron sus posibilidades de uso probando su capacidad de adsorción sobre azul de metileno y cadmio (DELGADILLO, 2008). Otros investigadores; PERALTA *et al.* 2008, obtuvieron carbones de tallos de eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*) activados con KOH y  $H_3PO_4$ ; observaron que el carbón activado con KOH mostró ligeramente un mayor porcentaje de remoción. Por otro lado, se obtuvieron carbones de pepa de níspero (*Mespilus germanica*) variando las condiciones de preparación con  $H_3PO_4$  y se estudiaron sus propiedades superficiales, resultando carbones microporosos (DELGADILLO, 2009).

Continuando con la investigación se prepararon carbones activados con  $H_3PO_4$  serie NF y KOH serie NK esta vez de pepas de níspero (*Mespilus communi*) para adsorber fenol (DELGADILLO y SUN, 2009 y DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011). Además, estos carbones se probaron su capacidad de adsorción hacia azul de metileno (DELGADILLO<sup>b</sup>, 2011).

También, en otros estudios con carbones obtenidos de semillas de aceituna y aguaje, activados con  $H_3PO_4$  el investigador obtuvo buenos resultados de adsorción de cadmio (OBREGÓN, 2012).

Con el fin de ampliar las posibilidades de uso de los carbones activados preparados en los trabajos anteriores de investigación, se estudió la remoción de iones Cu(II) y Fe(III) con los carbones activados con  $H_3PO_4$  (DELGADILLO, 2013). En todos los estudios se logró comprobar la buena capacidad de adsorción de los carbones preparados tanto de la serie NF como serie NK, hacia los adsorbatos implicados. Por esa razón, se realizó

la investigación de la adsorción de metales pesados como el Pb(II) con éstos carbones de la serie NK (DELGADILLO, 2017) logrando buenos resultados y; otro proyecto concluido y reportado en el que con la serie NK, esto es carbones activados del mismo precursor con KOH, también se investigó la adsorción de cadmio (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019).

A diferencia de los estudios anteriores, en este proyecto los carbones obtenidos de pepas de níspero (*Mespilus communi*) activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sintetizados en nuestro trabajo anterior y usados para adsorber otros contaminantes; se usarán por primera vez para remover Cd(II) y estudiar el proceso de adsorción. Además, si bien en los trabajos citados y otros, se removió Cd(II) fue con carbones preparados de precursores diferentes o del mismo precursor activados con otro agente químico como KOH; es decir el presente trabajo tiene carácter inédito.

#### 4.1.1: Diferencia del presente trabajo con otros ya realizados.

Como hemos enfatizado, la riqueza del trabajo de remoción de metales mediante carbones sintetizados por activación de materia prima que se consideran desechos, en este caso; de origen lignocelulósico: ESTE PROYECTO, radica en la experimentación obligada por ser las interacciones de cada par adsorbente-adsorbato sumamente específicas

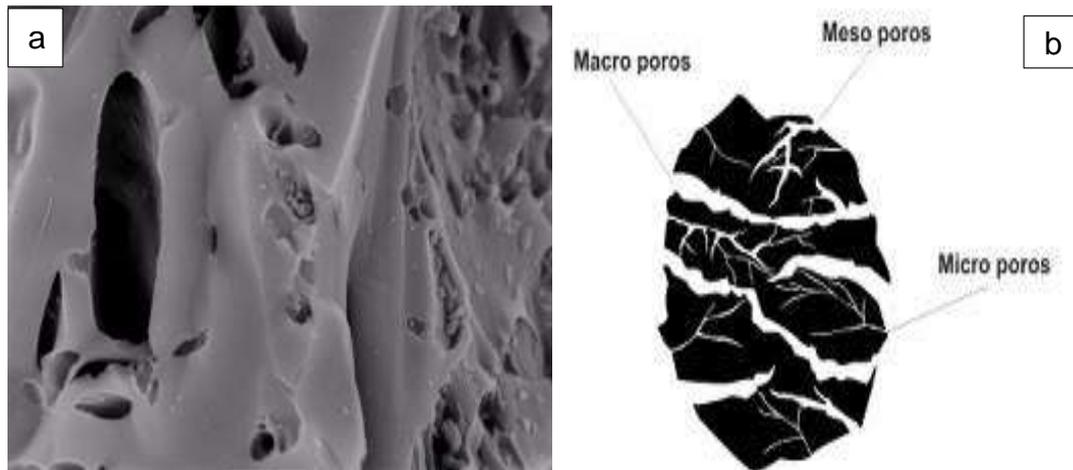
Así, en este caso se investiga la eliminación de Cd(II) con carbones del grupo NF para poder establecer los mecanismos por los cuales ocurre el proceso de adsorción que facilitará la aplicación de estos adsorbentes a nivel industrial. ***Marcando así la diferencia con los trabajos citados en los antecedentes y en general con otros.***

#### 4.2: Carbón activado (CA).

Son materiales de propiedades singulares como una gran área superficial en la que están distribuidos poros de diferentes tamaños, los cuales además están funcionalizados químicamente. Características

que hacen únicos a los carbones activados y que simplemente facilitan sus diversas aplicaciones (véase la figura N° 4.1).

FIGURA N° 4.1  
MICROGRAFÍA POR SEM (IZQ.) Y ESQUEMATIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA POROSA DE UN CARBÓN ACTIVADO (DER.).

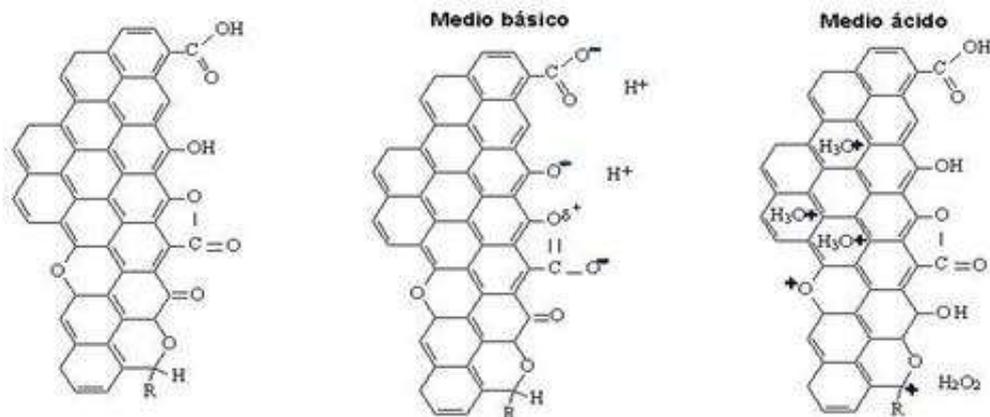


**Fuente:** a. La autora (la micrografía corresponde a una muestra de CA de la autora presentada por primera vez en este informe) y b. Tomada de STRAND, 2001.

La generación de los poros en el carbón activado se realiza a través del uso de gases oxidantes sobre materiales con alto contenido de carbono (precursores) que han sido carbonizados previamente. También pueden prepararse carbonizando precursores que antes fueron impregnados con agentes químicos apropiados para facilitar la eliminación de moléculas de agua y en condiciones que posibiliten la formación de poros (MOLINA SABIO y RODRÍGUEZ-REINOSO; 2004). Por otro lado, los diversos grupos funcionales químicos que se encuentran en la superficie del carbón activado pueden presentar basicidad o acidez (véase la figura N° 4.2 en la página 23).

En el contexto anterior, la exploración en el tema de materiales adsorbentes como es éste caso, es imperativa por sus características singulares y la posibilidad de aplicaciones.

FIGURA N° 4.2  
 REPRESENTACIÓN DE GRUPOS OXIGENADOS, CARÁCTER BÁSICO DE LOS ELECTRONES DESLOCALIZADOS DEL PLANO BASAL Y CARÁCTER ÁCIDO DE ALGUNOS GRUPOS OXIGENADOS.



**Fuente:** Tomada de MENÉNDEZ, J.A and MARTÍN-GUILLÓN, consultada el 18 de mayo del 2006.

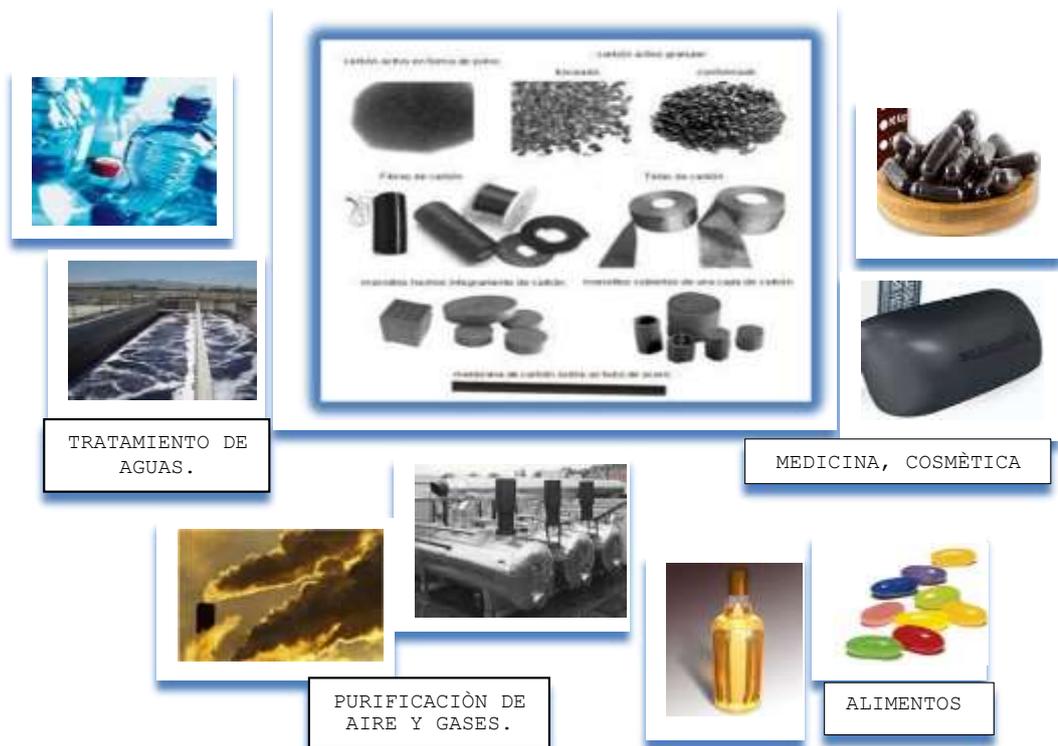
#### 4.2.1: Usos del carbón activado.

Los usos del carbón activado son muy diversos, puede ser industrial para la recuperación de metales como oro por ejemplo y en remediación ambiental. En este último caso en la eliminación de compuestos orgánicos o metales pesados. Como sus características vienen definidas por el material del cual se sintetiza, así como del método y las condiciones de preparación para adaptarse a los requerimientos específicos de aplicación.

Generalmente, el carbón activado se usa para eliminar compuestos contaminantes a través de la adsorción. Al ser específica la adsorción, debido a las interacciones CA-adsorbato una vez determinadas las condiciones del proceso es posible la remoción de una mezcla de sustancias presentes en la atmósfera o en cuerpos de agua; aunque ésta sea de composición desconocida y su concentración sea baja. De ahí que se consuma a gran escala para purificación de aire, en eliminación de olores y sabores en alimentos, en la eliminación de; COVs (compuestos orgánicos volátiles), de pesticidas, y tratamiento de aguas. La naturaleza

superficial del carbón activado, que es apolar facilita su aplicación para la adsorción de moléculas orgánicas y apolares que son retenidas por fuerzas de dispersión (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2005). Ver figura 4.3.

FIGURA N° 4.3  
USOS DEL CARBÓN ACTIVADO.



**Fuente:** Adaptada por la autora de: U. SEVILLA, 2009 (Fig. central); consultada el 18 de mayo del 2019.

#### 4.2.2: Métodos de preparación de carbón activado.

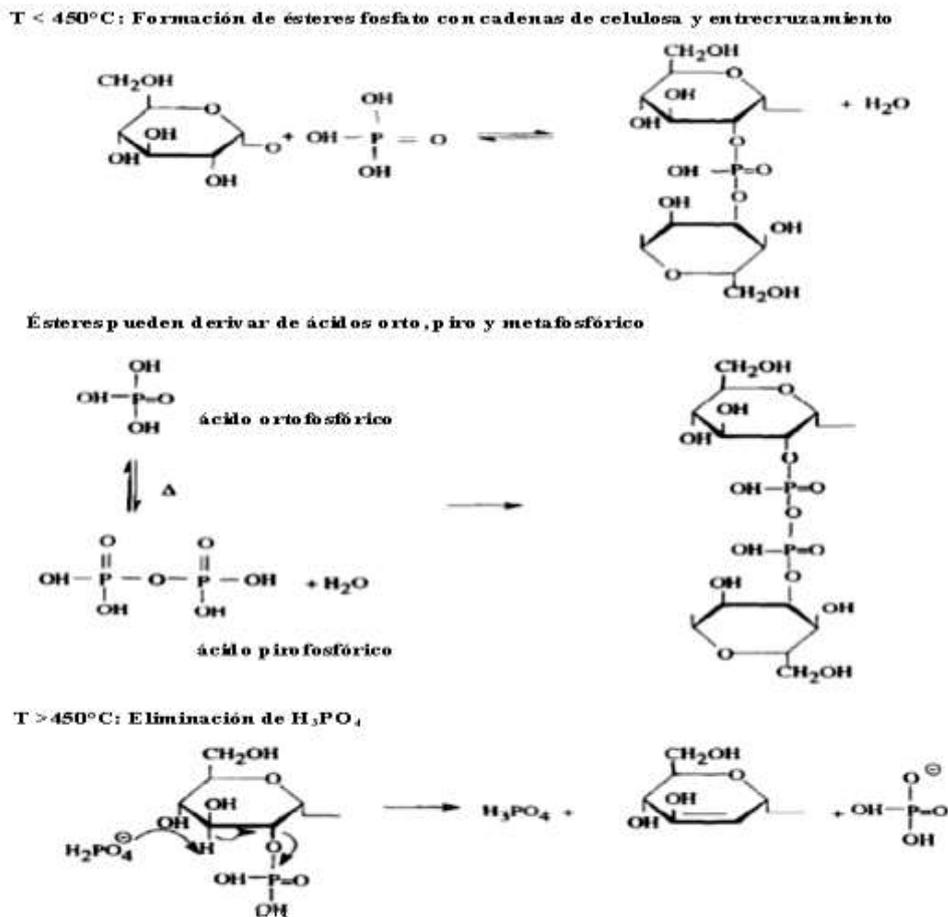
Los métodos clásicos son la activación física y química. La primera a diferencia de la segunda, consiste en la carbonización del precursor y una posterior gasificación para generar los poros, ambas etapas a temperaturas más elevadas que las requeridas en la activación química; con un subsecuente gasto de mayor energía.

- Activación química.

En esta forma de activación, el precursor es impregnado a temperaturas relativamente bajas con agentes químicos y una posterior etapa de carbonización usando temperaturas inferiores a las que se usan en la activación física; etapa en la que se activan o generan los poros. Método que involucra un posterior enjuague del CA para quitar restos de producto químico usado en la impregnación. Los agentes más usados son  $H_3PO_4$  y  $KOH$  (MOLINA-SABIO & RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

**El agente  $H_3PO_4$ ,** JAGTOYEN y DERBYSHIRE, 1998, a través de la impregnación de pepas de durazno elucidaron el mecanismo de activación con  $H_3PO_4$  como se observa en la figura 4.4.

FIGURA N° 4.4  
MECANISMO DE FORMACIÓN DE ÉSTERES FOSFATO POR LA FOSFORILACIÓN DE CELULOSA



El ácido penetra al interior de las partículas, reacciona con el material y modifica la forma en la que se produce la descomposición térmica, disminuye la contracción del material y la temperatura de carbonización comparada con la de una partícula sin impregnar. El material impregnado se dilata y en esas circunstancias se producen reacciones de entrecruzamiento entre las fibras de celulosa, que son favorecidas por la formación de ésteres que causan la evolución de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. En la figura 4.4 es posible observar el mecanismo de formación de ésteres fosfato por la fosforilación de celulosa. La heterogeneidad en la porosidad de los CA con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, se debe a que existen mezclas de moléculas que pueden variar de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a H<sub>13</sub>P<sub>11</sub>O<sub>34</sub>, para mezclas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O, a la temperatura de carbonización de 450 °C (MENÉNDEZ, J.A and MARTÍN-GUILLÓN, 2006).

#### 4.3: Adsorbente: carbón activado a partir de pepas de níspero de palo *Mespilus communi* activado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Se prepararon un grupo de carbones denominada serie NF, a partir del precursor pepas de níspero de palo de la variedad *Mespilus communi*, un material considerado desecho, el que fue previamente impregnado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a diversas razones de impregnación (3) y diversas temperaturas de activación (3) en presencia de N<sub>2</sub>; para garantizar la ausencia de O<sub>2</sub>. Así se obtuvieron 9 muestras para realizar los ensayos de adsorción de cadmio. En la figura 4.5 a. se muestra el diagrama de flujo del proceso de obtención de los carbones mencionados y por otro lado en la figura 4.5 b. se muestran los cambios que experimenta el precursor en las diversas etapas del proceso hasta convertirse en el adsorbente, que como se puede advertir son diferentes a aquéllos carbones obtenidos con KOH (serie NK); los activados con ácido son granulados mientras que los activados con base son esencialmente en polvo (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011 y DELGADILLO, 2019).

FIGURA N° 4.5

a. DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CARBONES.  
 b. CAMBIOS QUE EXPERIMENTA EL PRECURSOR.



Fuente: Adaptada por la autora de DELGADILLO<sup>a</sup> (2011), DELGADILLO (2019).

La naturaleza del precursor y el método de obtención del carbón activado determinan sus características fisicoquímicas y éstas finalmente determinarán sus propiedades adsorbentes. Las propiedades físicas vienen definidas por el área superficial, el tamaño, volumen y distribución de poros. Mientras que las propiedades químicas, están dadas por los grupos funcionales superficiales ácidos y básicos, (figura 4.2 página 23; tabla 10.1 del Anexo), y el potencial Z (figura 10.2 del anexo).

#### 4.3.1: Características físicas.

De la caracterización realizada a estos carbones serie NF que se prepararon usando como agente químico  $H_3PO_4$ ; en el caso de las isotermas de adsorción de  $N_2$  y las micrografías obtenidas por SEM indican que estos materiales presentan una estructura porosa mixta (microporosa con cierta mesoporosidad) y con tamaño de poros entre 17,7 y 23,6 Å. y área superficial de  $963 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , volumen de poro total de  $0,46 \text{ cc g}^{-1}$  y

volumen de microporos de  $0,37 \text{ cc g}^{-1}$ , para el CA NF0,94-500. Esta última muestra presenta las mejores características texturales, como se pueden observar en la tabla N° 10.4 del Anexo (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

#### 4.3.2: Características químicas.

La química superficial de los CA también se vio influenciada por la naturaleza del precursor y el método de preparación. Los espectros FTIR sugieren la presencia de grupos OH, C=O y aromáticos en el precursor, los cuales permanecen en los CA con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ver tabla N° 10.3 del Anexo). Además, hay indicios de grupos fosfatos, producto del agente activante (ver figura 10.1 del anexo). Así mismo, los resultados del método de titulación Bohem indican, en general; una mayor presencia de grupos ácidos en los CA con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , observar la tabla N° 10.2 del Anexo, (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

#### 4.4: Contaminación ambiental por metales pesados.

En el Perú, la contaminación por metales pesados en zonas principalmente donde se desarrollan las actividades minera y petrolera, es sumamente álgida. Ambas actividades, ejercidas durante décadas ha dejado pasivos ambientales en muchos lugares del Perú, donde ha destruido el ecosistema y causado daños irreversibles en la salud de sus pobladores. Aunque los pasivos de la actividad minera son más numerosos que aquéllos de la petrolera, en este último caso la negligencia humana además es causa de los derrames de petróleo que son muy difíciles sino imposibles de remediar.

En nuestro país se han contabilizado un total de 4353 pasivos ambientales de alto riesgo producto de la minería y actividades de explotación de hidrocarburos, que significan un atentado al equilibrio del ecosistema y, la salud y vida de los seres vivos (EL COMERCIO, 2015). Aunque el año pasado el Ministerio de Energía y Minas reportó que hay más de 8000 pasivos ambientales mineros y más de 3500 en

hidrocarburos, lo que hace necesario trabajar en programas para remediarlos (EL COMERCIO, 2018).

Un caso que grafica lo descrito anterior es que existen un par de comunidades indígenas (San Pedro y Cuninico) de la Selva peruana asentadas en las proximidades al oleoducto más grande del país cuyos pobladores poseen en su cuerpo; niveles de mercurio, cadmio y plomo que pueden resultar perjudiciales para la salud. Estas poblaciones se vieron afectadas por dos derrames importantes de petróleo producidos en el 2014. Esto de acuerdo a una investigación liderada por el Instituto de Salud Global de Barcelona (ISGlobal) con el apoyo del Centro Nacional de Salud Ocupacional y Protección del Medio Ambiente para la Salud de Perú, y el apoyo del MINSA (O'CALLAGHAN-GORDO *et al.*, 2015). En la figura 4.6 se muestra cómo permanece el petróleo luego de un año en el cuerpo de agua donde hubo derrame.

FIGURA N° 4.6  
RÍO DE CUNINICO (LORETO, PERÚ) en DIC., 2015 LUEGO DE UN AÑO DE OCURRIDO EL DERRAME DE PETRÓLEO EN EL OLEODUCTO NORPERUANO.



**Fuente:** Tomada de O'CALLAGHAN-GORDO *et al.*, 2015.

#### 4.4.1: El cadmio propiedades.

El cadmio es un metal pesado, cuyas propiedades se resumen en la tabla 4.1, conforma la triada de mayor toxicidad junto al plomo y mercurio. Normalmente se encuentra en la naturaleza al estado combinado

con otros elementos. Inicialmente la explotación de otros minerales contribuyó a que se disemine y posteriormente al conocerse sus aplicaciones en la industria (ver figura N° 4.7). El cadmio además de ser tóxico, posee una larga vida media y capacidad de bioacumularse. Históricamente, por los años sesenta, causó uno de los mayores daños ambientales que afectó a los habitantes del río Jinzú, en Toyama, Japón. Esto a consecuencia del riego de los sembríos de arroz con aguas conteniendo metales pesados a provenientes de minas cercanas casi por 50 años, produjo la enfermedad de *itai-itai*, en especial a mujeres mayores quienes sufrían de terribles dolores de los huesos, osteomalacia y daño renal (SÁNCHEZ, 2016).

TABLA N° 4.1  
PROPIEDADES DEL CADMIO

Número atómico	Masa atómica (g/mol)	Densidad (g/ml)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Radio de Van der Waalls (nm)
48	112,4	8,7	767	321	0.154

**Fuente:** Adaptada por la autora de LENNTECH, Cadmio (Cd) ... Consultada el 5 de marzo del 2019.

FIGURA N° 4.7  
APLICACIONES DEL CADMIO.



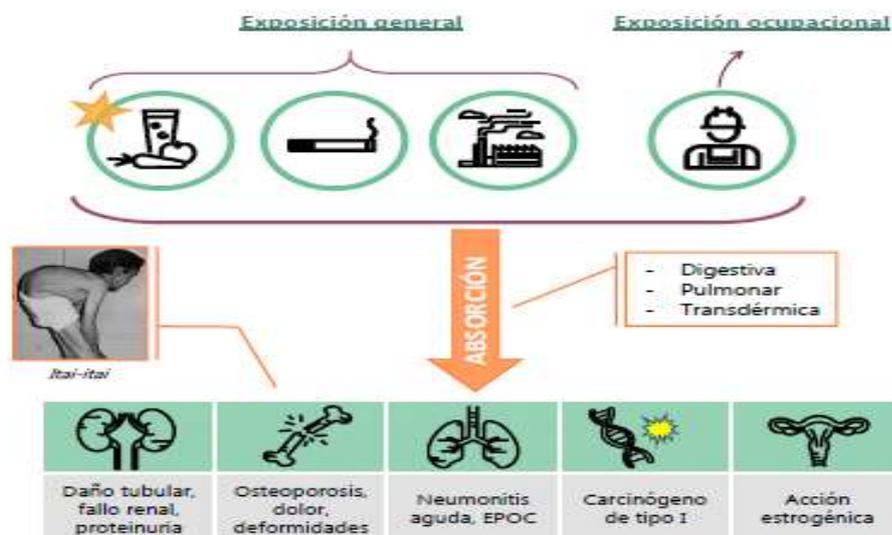
**Fuente:** Adaptada por la autora de LENNTECH, Cadmio (Cd) ... Consultada el 15 de mayo del 2019.

#### 4.4.2: Daños a la salud del cadmio.

El cadmio proviene principalmente de la industria minera, de la quema de carbón y de los residuos domésticos y se incorpora al suelo. Su particularidad es que no se descompone en el ambiente y más bien puede cambiar de formas. En el aire las partículas de cadmio, pueden viajar distancias grandes antes de caer en los campos de cultivo y agua, en ésta son solubles algunas formas de cadmio. Se adhiere fuertemente a los suelos. Por lo que se debe considerar que los peces, plantas y animales toman cadmio del ambiente. Luego puede entrar a nuestro organismo a través de los alimentos, humo de cigarrillo, bebiendo agua contaminada o respirando aire contaminado proveniente de industrias (ASTDR,TP: Cadmiun, 2012).

Los daños principales a la salud que el cadmio puede causar son daño a las articulaciones, pulmones y riñones y puede generar osteoporosis y cáncer. En la figura 4.8, se esquematizan éstos daños.

FIGURA N° 4.8  
CÓMO ENTRA EL CADMIO AL CUERPO Y LOS DAÑOS QUE PUEDE CAUSAR.



Fuente: Tomada de SÁNCHEZ, 2016.

#### 4.4.3: Métodos de remoción de metales.

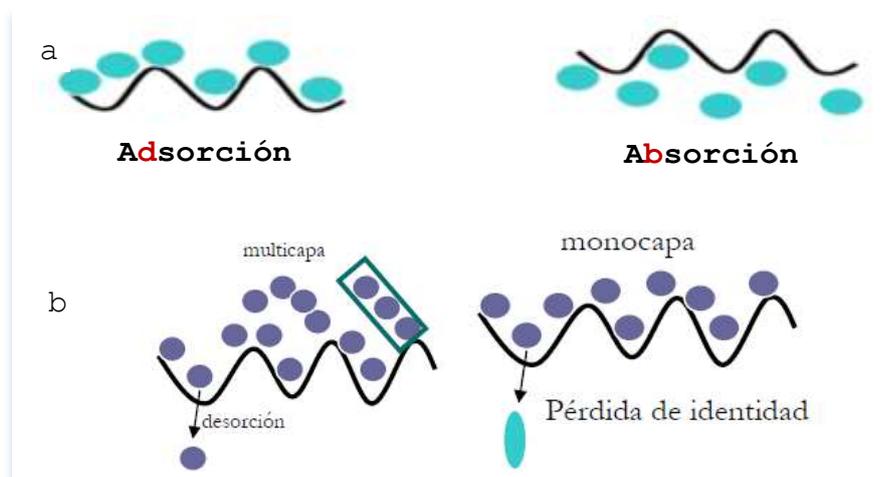
Son conocidas y variadas las tecnologías para remover metales pesados contenidos en el agua como; precipitación química, electrólisis, coagulación, bioadsorción, intercambio iónico y adsorción. Sin embargo, la adsorción mediante carbones activados ha resultado ser muy eficaz cuando se trabaja con soluciones con bajo contenido de metales pesados.

#### 4.5: Fundamentos de adsorción – Adsorción en fase líquida.

De acuerdo a la IUPAC, la definición clásica de la adsorción, básicamente la adsorción física, es el proceso por el cual ocurre el enriquecimiento del adsorbato (G-L) en la superficie de un adsorbente, en la interfase; siendo el resultado final la retención del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (véase la figura N° 4.9 a.). Esa superficie involucra toda la topografía del sólido, tanto externa como interna, es decir se toma en cuenta los intersticios.

FIGURA N° 4.9

a. ESQUEMA DE LA ADSORCIÓN FÍSICA Y SU DIFERENCIA CON LA ABSORCIÓN y b. DIFERENCIA DE ADSORCIÓN FÍSICA CON ADSORCIÓN QUÍMICA.



**Fuente:** Adaptada por la autora de UNIDAD 3. FENÓMENOS DE SUPERFICIE, consultada 2019.

En función de las fuerzas involucradas en la adhesión, la adsorción puede ser química; que posee mayor energía, implica la formación de monocapa y es prácticamente irreversible, o física; que posee menor energía, implica la formación de multicapa y es reversible. El fenómeno inverso a la adsorción se denomina desorción (ver figura 4.9 b.) la que puede ocurrir fundamentalmente en caso que la adsorción sea física. (BANSAL & GOYAL, 2005; DROGUETT, 1983; UNIDAD 3. FENÓMENOS..., Consultada 2019)

#### 4.5.1: Isotermas de adsorción.

Una vez establecido el par adsorbato-adsorbente la adsorción depende esencialmente de la presión del adsorbato, sólo si el proceso de adsorción transcurre a temperatura constante. De ése modo, se puede obtener la Isoterma de adsorción representando en una gráfica la cantidad adsorbida del adsorbato por el adsorbente en función de la presión (concentración), a temperatura constante. Si el sistema es S-G, esta isoterma se usa para calcular el área superficial y otras propiedades texturales del adsorbente. Si el sistema es S-L, la isoterma sirve para determinar la capacidad de adsorción del adsorbente hacia el adsorbato (GARÇIA LOVERA, 2001). Son dos los modelos clásicos de isotermas de acuerdo a las formas que pueden adoptar: Langmuir y Freundlick.

- Isoterma de Langmuir.

La adsorción en un sistema S-L, consiste en la distribución de esa sustancia entre las dos fases en un estado de equilibrio. Ésa distribución se describe expresando la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $q$ , como una función de la concentración del adsorbato en el fluido,  $C$ . Langmuir fue el primero que propuso una teoría congruente desde el punto de vista cinético, para la adsorción sobre una superficie plana. El modelo de Langmuir supone que todos los centros activos de la superficie del adsorbente poseen energías

equivalentes, la adsorción es localizada y definida, y se da hasta la formación de una monocapa (LANGMUIR, 1916). La expresión generalizada, relaciona  $q_e$  (mg/g) que es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio, y  $C_e$  (mg/L) que es la cantidad de soluto en la solución en el equilibrio:

$$q_e = \left( \frac{K_L q_m C_e}{1 + q_m C_e} \right) \quad (1)$$

donde  $q_m$  (mg/g) y  $K_L$  (L/mg); son constantes de Langmuir relacionadas con la máxima capacidad de adsorción de un adsorbente y con la energía de adsorción, respectivamente.

- Isoterma de Freundlich.

Este modelo asume que la superficie del adsorbente presenta heterogeneidad en sus energías, que se distribuyen de acuerdo a la topografía de la superficie, esto es; sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbente-adsorbato, agrupados en pequeñas áreas, las cuales son totalmente independientes unas de otras. Luego, la forma linealizada del modelo de Freundlich relaciona  $q_e$  que es la cantidad de soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g), con  $C_e$ , que viene dada por la concentración del soluto en la solución en el equilibrio (mg/L):

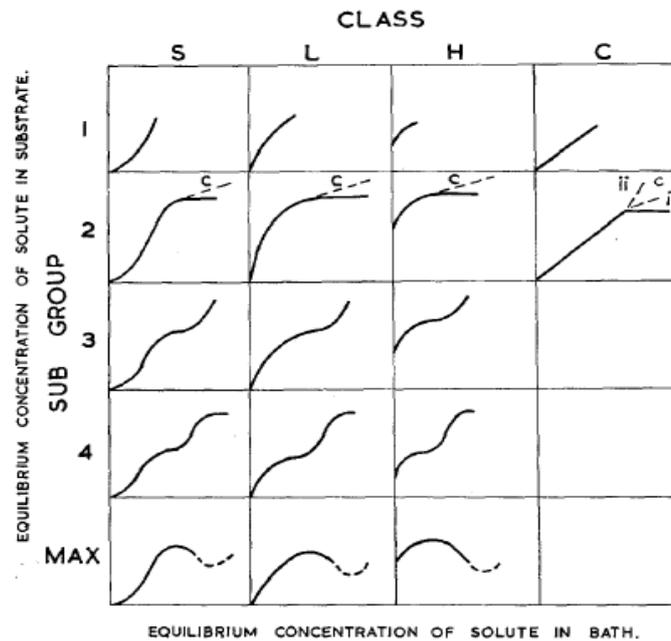
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

donde, el intercepto representado por  $\ln K_F$  es la medida de la capacidad del adsorbente, y la pendiente  $\frac{1}{n}$ , cuantifica la intensidad de la adsorción (DO,1918).

- Isotermas de Giles.

Fueron determinadas por GILES y SMITH (1974) y funcionan para sistemas S-L. La clasificación se da en cuatro categorías (denominadas tipo S, L, H y C), con subdivisiones para cada tipo (véase la figura 4.10). Esta clasificación se basa en la curvatura inicial de la isoterma en el origen. La isoterma tipo S es convexa y la de tipo L es cóncava. La de tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción preferencial del adsorbato y tiene mayor pendiente para bajas concentraciones. Para estas concentraciones, la de tipo C presenta un comportamiento lineal.

FIGURA N° 4.10  
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN ESTABLECIDAS POR  
GILES PARA UN SISTEMA SÓLIDO-LIQUIDO.



Fuente: Tomada de GILES y SMITH, 1974.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

5: Material, equipos, instrumentos e insumos utilizados.

5.1: Material adsorbente.

Los carbones de pepas de níspero (*Mespilus communi*) sintetizados y cuyas características físicas y químicas se han determinado en nuestro trabajo anterior (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011) activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, serie NF son los que se usaron en este trabajo de investigación.

5.2: Material de vidrio e instrumentos.

- Probetas de 100 mL
- Pipetas volumétricas de 2, 5, 10, 20, 50 y 100 mL
- Pipetas automáticas de 10 -200, 100-1000 µL
- Vasos erlenmeyers de 10, 50, 100, 200 y 250 mL
- Fiolas de 50, 100, 250, 500 y 1000 mL
- Embudos de vidrio, vaguetas, magnetos de 2 cm, lunas de reloj, puntas para pipetas, pipetas goteros de plástico, bombillas para pipeta, mortero con pilón
- Frascos de vidrio de 10, 20 y 1000 mL
- Termómetro 0-100 °C
- Soportes universales con nueces y pinzas
- Tamiz pequeño 60 mesh
- Papeles de filtro Whatman N° 42
- Papel indicador universal
- Soporte de madera para filtración en serie

5.3: Equipos.

- Estufa
- Agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15).
- Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AAS 3100 y lámpara de Cd.

#### 5.4: Reactivos.

- Estándar de Cadmio NIST Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/L 1000 mg/L Cd Certipur.
- Ácido Clorhídrico (Merck 37% pureza)
- Hidróxido de sodio [Merck solución 1 mol/l (1 N)]

#### 5.5: Población y muestra experimental.

La población está definida por el total de los carbones activados producidos de pepa de níspero de palo (*Mespilus germanica* y *Mespilus communis*), que en este caso los únicos preparados han sido por la autora usando el método de activación química (DELGADILLO, 2008 y DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

##### 5.2.1: Determinación de la Muestra.

La experimentación se realizó con las 9 muestras de CA (véase la tabla N° 5.1) sintetizados y determinado sus características físicas y químicas en el trabajo anterior (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

TABLA N° 5.1  
MUESTRAS DE CARBÓN ACTIVADO SEGÚN LAS CONDICIONES  
DE PREPARACIÓN EMPLEADAS.

Muestra	Agente impregnante	Relación de impregnación (w/w)	Temperatura de activación (°C)
NF0,54-300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,54	300
NF0,54-400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,54	400
NF0,54-500	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,54	500
NF0,67-300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,67	300
NF0,67-400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,67	400
NF0,67-500	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,67	500
NF0,94-300	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,94	300
NF0,94-400	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,94	400
NF0,94-500	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,94	500

**Fuente:** Extraído por la autora de su trabajo anterior (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

### *Nomenclatura*

Donde: N = pepa de níspero, F = agente activante  $H_3PO_4$  y los números indican razón de impregnación y temperatura de activación.

- *Carbones activados:* 9
- *Adsorbatos:* 1 (cadmio)

Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado con las variables elegidas: tiempo, pH, relación masa de carbón/volumen de la solución y Concentración inicial de Cd(II) en la solución. Se promediaron los resultados.

#### X Experimentos (V.I.)

- Tiempo de equilibrio: 1 exp./2CA para 8 puntos = 2 exp.
- Determinación de pH: 1 exp/2CA a 5 valores de pH = 10 exp.
- Determinación de la dosis de adsorbente: exp./2CA con 4 dosis = 8 exp.
- Determinación del carbón con mejor capacidad de adsorción 1 exp./9CA a las condiciones determinadas anteriormente = 9 exp.
- Determinación de isotermas: 1 exp. con 6 Co iniciales de adsorbato = 6 exp.
- Tiempo de equilibrio: 1 exp. para 8 puntos = 1
- Determinación de pH: 1 exp. a 5 valores de pH = 5
- Determinación de la dosis de adsorbente: 1 exp. con 4 dosis = 4
- O Mediciones (V.D.)

Información basada en el trabajo de DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.

#### *Características de las muestras:*

Las muestras resultan de la definición de variables: preparadas con los siguientes parámetros, tres relaciones de agente impregnante ( $H_3PO_4$ ) a precursor y tres temperaturas de activación 3x3 igual a 9, por ello se denominaron serie NF; y su **selección fue del tipo intencional**.

Debemos indicar que estas muestras fueron también investigadas en la adsorción de azul de metileno (DELGADILLO<sup>b</sup>, 2011) y cobre(II) y hierro(III) (DELGADILLO, 2013). El aspecto de muestras representativas de la serie de carbones NF se muestra en la figura N° 5.1.

FIGURA N° 5.1  
MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE CARBONES ACTIVADOS DE LA SERIE NF.



Fuente: *La autora.*

### 5.3: Técnicas e instrumentos de recolección de datos.

Para el acopio de datos se usó la técnica de la observación y medición directa y los resultados se reportaron luego de efectuar los cálculos pertinentes. El análisis se aplicó específicamente para cada variable luego de definir los puntos idóneos.

De acuerdo al objetivo de este trabajo que fue evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados (CAs) con  $H_3PO_4$  serie NF preparados en el trabajo anterior (DELGADILLO y SUN, 2009; DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011), se aplicó la **metodología empleada en los trabajos mencionados.**

#### 5.3.1: Curvas de calibración.

Las curva se construyó preparando para tal fin 5 estándares de cadmio con concentraciones de 1,0 a 5,0 ppm a partir un patrón de Cadmio NIST  $Cd(NO_3)_2$  en  $HNO_3$  0,5 mol/l 1000 mg/L Cd Merck realizando

diluciones adecuadas con agua desionizada. Seguidamente se hicieron varias lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER AAS 3100 equipado con lámpara de cadmio a  $\lambda$  de 228,8 nm y se eligió la mejor curva de calibración. Los datos y resultados para la curva seleccionada se muestran en la tabla N° 9.1 y figura N° 9.1 del Apéndice.

#### 5.3.2: Ensayos de adsorción.

- Acondicionamiento del adsorbente.

Los carbones activados se pulverizaron antes de realizar los ensayos de adsorción, se tamizaron en un tamiz de 60 mesh como se muestra en la figura N° 5.2 a. de la página 41 y luego se dejaron calentando a 60 °C en la estufa por una noche, para expulsar los gases de los poros y eliminar la humedad superficial.

Para apoyar la discusión de los resultados se incluyen en el Anexo información de las características físicas (tablas N°s 10.1 y 10.4) y químicas de las muestras de CAs (tablas N°s 10.2 y 10.3 y figuras N°s 10.1 y 10.2, con las que se experimentaron (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

- Preparación de las soluciones de Cd(II).

Para las pruebas de adsorción se prepararon soluciones de cadmio a través de diluciones apropiadas de la solución madre de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de cadmio.

- Proceso de adsorción.

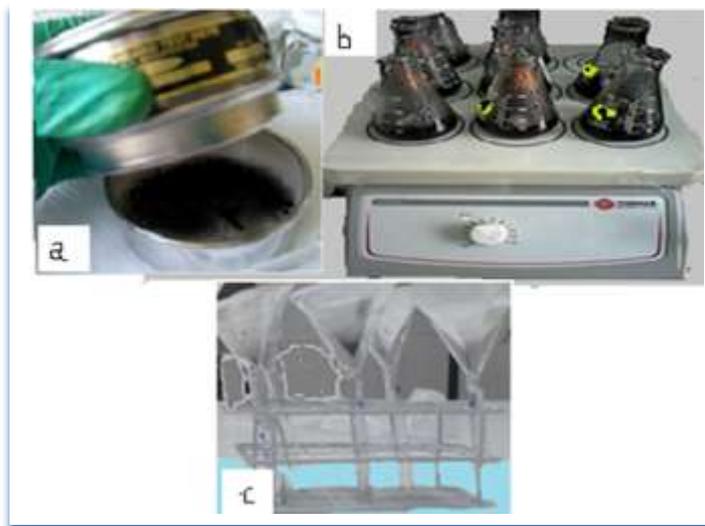
Los experimentos de adsorción de Cd(II) se realizaron en condiciones estáticas, esto es: se puso en contacto una masa determinada de CA con soluciones de Cd(II) de concentración conocida; se evaluaron las variables que intervienen en el proceso, como; tiempo, pH, relación  $g_{CA}/L_{solución}$  y Concentración inicial del cadmio en la solución (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

En primer lugar, se llevaron a cabo los ensayos previos de adsorción

con 2 muestras de CA elegidas entre los 9 carbones de toda la serie NF mostrada en la tabla N° 5.1 en la pág. 37: uno sintetizado con una R baja y una TA baja: muestra NF0,54-300 y otro sintetizado con una R y TA altas: muestra NF0,94-500. Fueron necesarios llevar a cabo ensayos previos para estimar la capacidad de los carbones para adsorber cadmio y con el objeto de fijar los parámetros óptimos de trabajo en todos los ensayos de adsorción, de acuerdo a los objetivos trazados.

Frascos Erlenmeyer de 100 mL con 50 mL de solución de cadmio y conteniendo aprox. 0,05 g de los CAs NF0,54-300 y NF0,94-500; se pusieron sobre un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15) con magnetos de 2 cm y se permitieron agitar por 2 horas a un pH inicial de 5,0 regulado ya sea con HNO<sub>3</sub> (0,1M) y/o NaOH (0,1M); en base a investigaciones con CAs de precursores similares al estudiado para adsorber cadmio (PERALTA, *et al.*, 2008; OBREGÓN, 2012). La imagen del equipo usado en los ensayos de adsorción se exhibe en la Fig. N° 5.2 b. Posteriormente se filtraron las soluciones usando papel de filtro Wathman N° 42 (ver Fig. 5.2 c).

FIGURA N° 5.2  
ETAPAS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN.



A continuación, se procedió a leer las concentraciones de cadmio residuales en el espectrofotómetro de AA por aspiración/atomización directa en una llama de aire-acetileno. Para la lectura de las concentraciones del metal en la solución inicial y residual (antes y luego del proceso de adsorción, respectivamente); fue necesario construir las curvas de calibración cada vez que se requirió realizar las lecturas en el espectrofotómetro descrito antes.

La capacidad de adsorción se expresó de dos formas: como porcentaje de adsorción y como cantidad de metal adsorbido por g de CA.

El % de adsorción se determinó mediante la ecuación:

$$- \quad \% \text{ Adsorción} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde:  $C_o$  y  $C_f$  son la concentración del metal inicial y en el equilibrio, respectivamente.

Por otro lado, la cantidad del ion Cd(II) retenida en el CA se calculó con la fórmula:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_{CA}} \quad (4)$$

Donde:  $q_e$  = capacidad de adsorción del ión ( $\text{mg}_{\text{ion}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$ )  
 $C_o$  y  $C_e$  = concentraciones del ion inicial y en el equilibrio, respectivamente ( $\text{mg}_{\text{ion}} \text{L}^{-1}$ )  
 $V$  = volumen de la solución (L)  
 $W$  = peso de CA (g)

Un ejemplo de los cálculos para determinar el %Adsorción se presentan en el ítem 9.2 del Apéndice.

#### *Establecimiento del tiempo de equilibrio.*

Con el objeto de establecer el tiempo de equilibrio, se llevó a cabo el

experimento en un frasco Erlenmeyer de 100 mL con 0,1 g de CA que se puso en contacto con 100 mL de solución de concentración inicial  $C_0$  igual a  $100 \text{ mg}_{\text{Cd(II)}} \cdot \text{L}^{-1}$ . Se reguló el pH con  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$  y luego el Erlenmeyer se colocó sobre la placa de agitación, graduada a 400 RPM y se dejó agitando en forma permanente. Se tomaron alícuotas de 2 mL a diferentes intervalos de tiempo en el rango de 0,25 a 4 h, hasta que el sistema alcanzó el equilibrio. A continuación, se determinó el contenido del ion residual para cada alícuota tomada por AA (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011). Las lecturas y cálculos se incorporan en la tabla N° 9.3 del Apéndice.

*Establecimiento del pH adecuado del proceso de adsorción.*

Con el fin de estudiar la influencia del pH inicial de la solución en el proceso de adsorción de cadmio se puso en contacto 0,1 g de CA con 100 mL de solución de Cd(II) ( $C_0 = 100 \text{ ppm}$ ) a valores de pH en el rango de 3 a 7. La importancia del estudio del influjo del pH sobre el proceso de adsorción radica en su relación con la naturaleza superficial del carbón y con la especiación del adsorbato (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011). Las lecturas y cálculos se muestran en la tabla N° 9.4 del Apéndice.

*Determinación de la relación masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de cadmio.*

Este estudio se llevó a cabo con diversas masas de carbón activado ( $0,05 \leq W_{\text{CA}} \leq 0,2 \text{ g}$ ), en forma similar a los estudios precedentes, para lo cual se mantuvo las otras condiciones constantes. Las lecturas y cálculos se adjuntan en la tabla N° 9.5 del Apéndice.

*Ensayos de adsorción con la serie de carbones activados NF.*

Una vez definidas las condiciones de adsorción como tiempo de equilibrio = 2h, pH inicial de la solución = 5 y masa de carbón activado 0,1 g; se ensayaron con todas las muestras de CAs de la serie NF; conforme se describió en el ítem *proceso de adsorción*.

### 5.3.3: Determinación de las isothermas.

Una vez identificado el CA que mostró la mejor capacidad de adsorción, se determinó la isoterma experimental de adsorción, es decir, con la muestra NF0,94-500, que adsorbió 47 % de Cd(II) a partir de 100 ppm de  $C_0$ .

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial, que comienza en el instante en que la superficie del adsorbente (carbón activado) toma contacto con el adsorbato (cadmio) presente en una solución. Luego, el equilibrio de un proceso de adsorción se alcanza en el momento que las concentraciones del ion metálico remanente en la solución  $C$  ( $\text{mg}_{\text{adsorbato}} \text{L}^{-1}_{\text{solución}}$ ) y en la superficie del adsorbente  $q$  ( $\text{mg}_{\text{adsorbato}} \text{g}^{-1}_{\text{adsorbente}}$ ) se mantienen constantes en el tiempo, a las condiciones del ensayo; pH, temperatura, velocidad de agitación (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011). De esa forma, los puntos de la isoterma de adsorción se establecieron con una serie de soluciones de concentraciones de cadmio en el rango de 30 a 250  $\text{mg}_{\text{Cd(II)}} \text{L}^{-1}_{\text{solución}}$ . Los cálculos y resultados se muestran en la tabla N° 9.6 del Apéndice.

*Clasificación de la isoterma de adsorción de cadmio mediante las isothermas de Giles.*

Se cotejó la forma de la isoterma de adsorción de cadmio experimental con la gráfica de la figura N° 4.10 de la página 35, en que se muestran las isothermas según la clasificación de Giles.

### 5.3.4: Estudios cinéticos y modelamiento.

- Modelamiento cinético de los datos experimentales.

Con el objeto de elucidar la cinética del proceso de adsorción del metal Cd(II) sobre el CA NF0,94-500; se calcularon las constantes de velocidad, por medio de la correlación de los datos experimentales con los modelos de pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden.

- *Modelo de pseudo primer orden.*

LAGERGREN (1898), fundamentó este modelo en la adsorción física del adsorbato sobre el adsorbente y la ecuación diferencial adopta la forma linealizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad} t \quad (5)$$

Donde -  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) = cantidades de metal retenido en el equilibrio y en un tiempo  $t$  respectivamente;

-  $k_{ad}$  ( $\text{hora}^{-1}$ ) = constante de velocidad del modelo de adsorción de pseudo primer orden,

-  $t$  (hora) = tiempo de adsorción.

La pendiente de la gráfica de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  permite determinar la constante  $k_{ad}$ .

- *Modelo de pseudo segundo orden.*

Se basa en la quimisorción del adsorbato sobre la superficie de materiales adsorbentes micro y mesoporosos en fase líquida (HO, 2005). La forma linealizada de este modelo, se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Donde

$q_t$  = cantidad de metal adsorbido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) en un tiempo  $t$ ;

$q_e$  = cantidad de metal retenido en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$t$  = tiempo (hora) del proceso de adsorción

$k_2$  = constante de velocidad de equilibrio del modelo de pseudo segundo orden ( $\text{g mg}^{-1}\text{hora}^{-1}$ ).

La constante se calcula del intercepto de la gráfica de  $t/q_t$  versus  $t$  y es útil para calcular la velocidad inicial ( $h$ ) determinada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

- *Modelo de difusión intraparticular*

WEBER y MORRIS (2005), plantearon una teoría según la cual el mecanismo de adsorción está asociado a las características físicas y químicas del adsorbente y al proceso de transporte de masa.

Así, un proceso de adsorción puede ocurrir fundamentalmente en tres etapas:

- Transporte del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido hacia la superficie exterior del adsorbente.
- Transporte del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente, denominada también difusión intraparticular.
- Adsorción del adsorbato en los centros activos del adsorbente (etapa no limitante).

De acuerdo a este modelo, el coeficiente de difusión intraparticular  $k_{di}$  se expresa mediante la ecuación:

$$q_t = k_{di} t^{0,5} \quad (8)$$

Donde

$q_t$  = es la cantidad de metal adsorbido por gramo de carbón activado ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$ ) en un tiempo  $t$ , que es el tiempo de adsorción (hora).

$k_{di}$  = constante del modelo de difusión intraparticular ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{0,5}$ ).

### 5.3.5: Ensayos de desorción.

Estos ensayos son útiles para complementar el estudio del mecanismo de adsorción. Además, permite recuperar el metal y regenerar el CA. Los métodos del proceso de desorción pueden ser: a) mediante vapor de agua, b) empleando vacío y altas temperaturas y c) usando un ácido.

El procedimiento experimental en este trabajo se adaptó de LAVADO (2008). En primer lugar, se procedió a realizar un ensayo de adsorción con  $500 \text{ mg}_{\text{ión}} \cdot \text{L}^{-1}$  sobre 0,05 g de CA; después de filtrar se determinó la cantidad adsorbida. A continuación, se lavó muy bien el CA para eliminar el cadmio de la superficie del adsorbente. El CA se colocó en una estufa para eliminar la humedad y después se permitió su contacto con soluciones de HCl de diferentes concentraciones bajo agitación a 400 RPM, por espacio de 2 h . La solución se filtró y analizó por AA. El porcentaje de desorción (%D) se calculó con la ecuación:

$$\% \text{Desorción} = \frac{100 \cdot C_{ed}}{(C_o - C_e)} \quad (9)$$

donde:  $C_{ed}$  = concentración del ión en el equilibrio luego de la desorción ( $\text{mg}_{\text{ión}} \text{g}^{-1} \text{CA}$ )  
 $C_o$  y  $C_e$  = concentraciones del ion inicial y en el equilibrio, respectivamente ( $\text{mg}_{\text{ión}} \text{L}^{-1}$ )  
 $V$  = volumen de la solución (L)  
 $W$  = peso de CA (g)

#### 5.4: Técnicas de análisis y métodos estadísticos aplicados.

Para realizar el análisis de los datos cinéticos, éstos se ajustaron mediante los modelos de primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular y la isoterma experimental se modeló con los modelos comunes de isotermas de adsorción; Langmuir y Freundlich. Con este objetivo se llevaron a cabo *los análisis de datos del tipo ESTADÍSTICO CORRELACIONAL, que cuantifican el grado de relación entre las variables independientes y la dependiente calculando el grado de correlación R que más se aproxime a 1 (HERNÁNDEZ et al, 2002) y SE USÓ EL SOFTWARE EXCEL v2016 por ser adecuado para los fines pertinentes.*

#### 5.5: Análisis de la morfología de los carbones por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La toma de micrografías para posibilitar la observación de la morfología del precursor y algunos CAs seleccionados, fueron realizados en un Microscopio JEOL SEM 5600 LV en el Laboratorio de Física de la Universidad Autónoma de México. En esta oportunidad, estas tomas se presentarán por primera vez, en este informe.

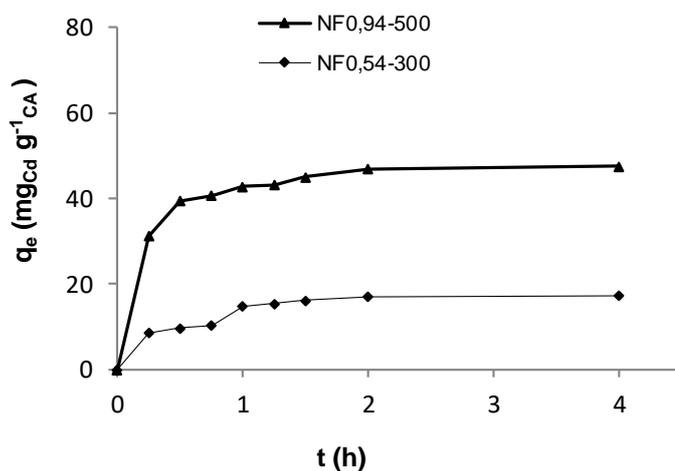
## VI. RESULTADOS

### 6.1: Ensayos de adsorción.

#### 6.1.1: Establecimiento del tiempo de equilibrio.

En la figura N° 6.1 se graficaron los resultados de los ensayos de la relación del tiempo en la adsorción de cadmio con los carbones NF0,54-500 y NF 0,94-500.

FIGURA N° 6.1  
INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA ADSORCIÓN DE Cd SOBRE LOS CAs NF0,54-500 y NF 0,94-500.



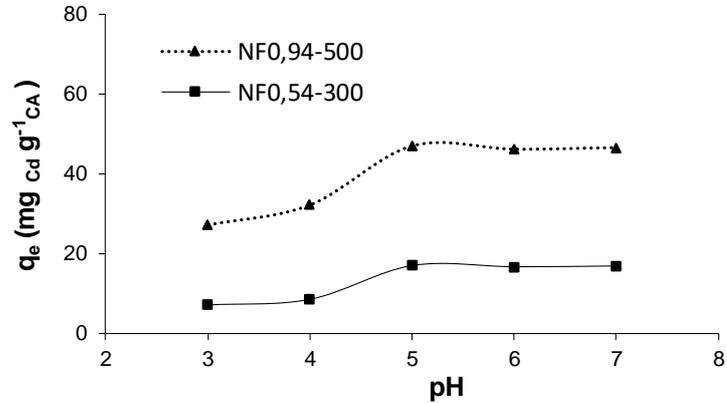
**Condiciones de ensayo:** 0,05 g de CA,  $[C_0]_{Cd(II)} = 100$  mg.L<sup>-1</sup>, pH de la solución = 5,0 y velocidad de agitación = 400 RPM.

**Fuente:** La autora.

#### 6.1.2: Establecimiento del pH apropiado para el proceso de adsorción.

En la figura N° 6.2 (pág. 50) se exhiben los resultados de los ensayos llevados a cabo para observar la influencia del pH inicial de la solución con la capacidad de adsorción de los carbones representativos de la serie NF.

FIGURA 6.2  
 INFLUENCIA DEL pH EN LA ADSORCIÓN DE Cd SOBRE LOS  
 CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500.



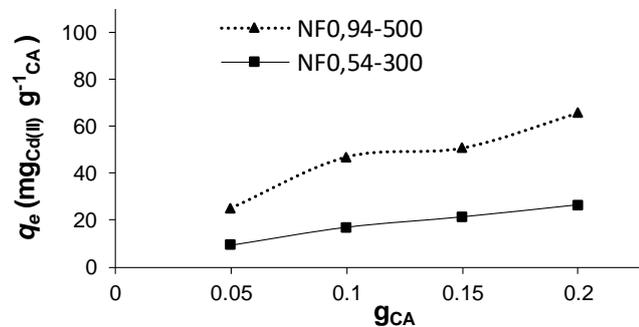
**Condiciones de ensayo:** 005 g de CA,  $[C_0]_{Cd(II)} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 2 h.

**Fuente:** La autora.

6.1.3: Determinación de la relación apropiada de masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de cadmio.

La figura N° 6.3 exhibe los resultados de los experimentos realizados para determinar la influencia de la relación de la dosis de los CAs representativos de la serie NF/solución con su capacidad de adsorción de cadmio.

FIGURA N° 6.3  
 INFLUENCIA DE LA DOSIS DE LOS CAs NF 0,54-300 y  
 NF0,94-500 EN LA ADSORCIÓN DE Cd.



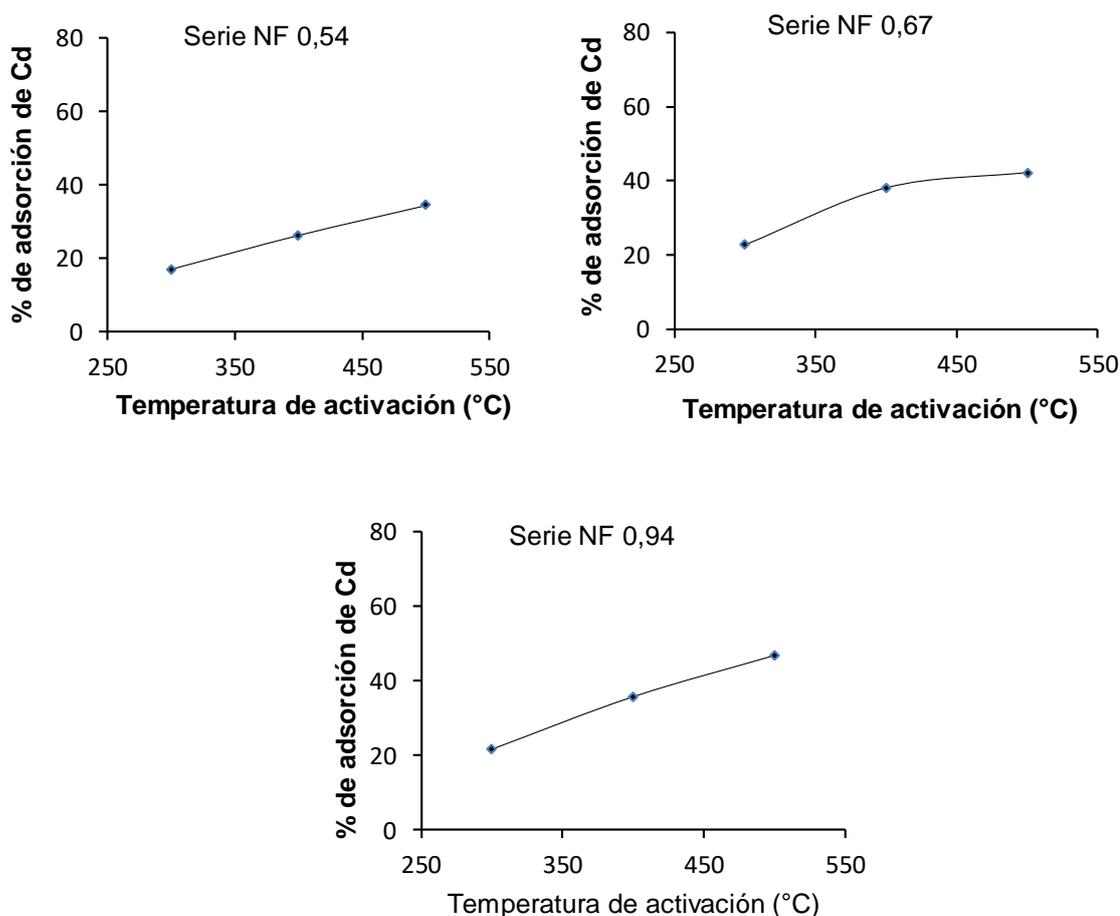
**Condiciones de ensayo:**  $[C_0]_{Cd(II)} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , velocidad de agitación 400 RPM, tiempo de contacto = 2 horas y pH de la solución = 5.

**Fuente:** La autora.

#### 6.1.4: Ensayos de adsorción con la serie de carbones activados NF.

En la figura N° 6.4 se muestran los resultados de los ensayos de adsorción de Cd(II) realizados con la serie completa de carbones NF.

FIGURA N° 6.4  
ADSORCIÓN DE Cd(II) CON LA SERIE DE CARBONES NF



**Condiciones de ensayo:** 0,05 g de CA,  $[C_0]_{Cd(II)} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , tiempo de contacto = 2 h y velocidad de agitación = 400 RPM, pH de la solución = 5.

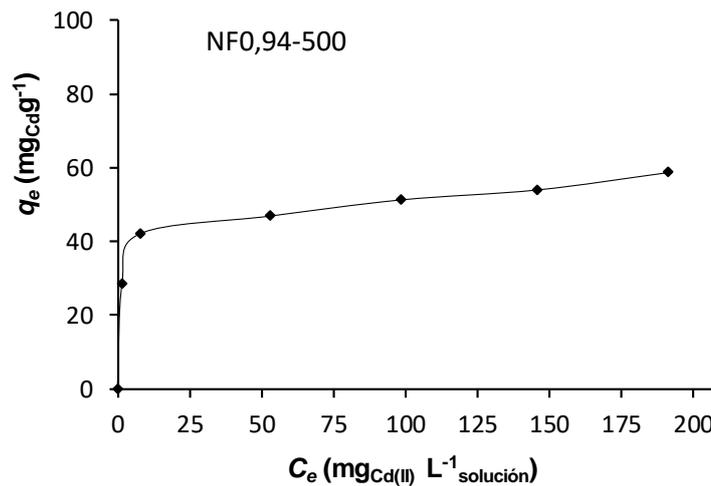
**Fuente:** La autora.

#### 6.2: Determinación de las isothermas.

En la figura N° 6.5 (Pág. 52) se representa la isoterma de adsorción, y sus correlaciones: (figura N° 6.6) con el modelo Langmuir y

(figura N° 6.7) con el modelo de Freundlich. Así como en la tabla N° 6.1 (pág. 53) los parámetros respectivos.

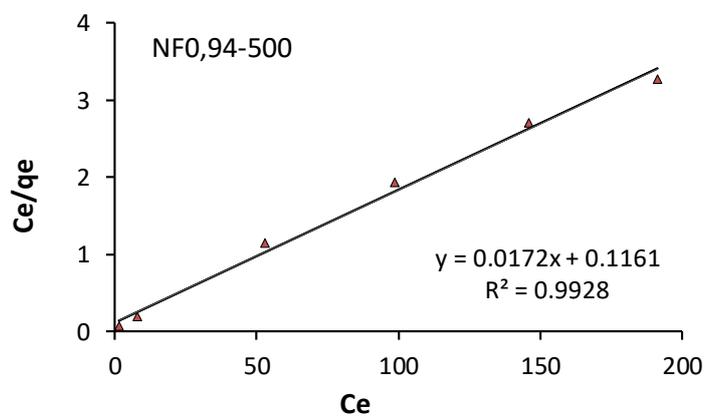
FIGURA N° 6.5  
ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.



**Condiciones de ensayo:** 0,05 g de CA, velocidad de agitación 400 RPM, tiempo de contacto = 2 horas y pH de la solución = 5.

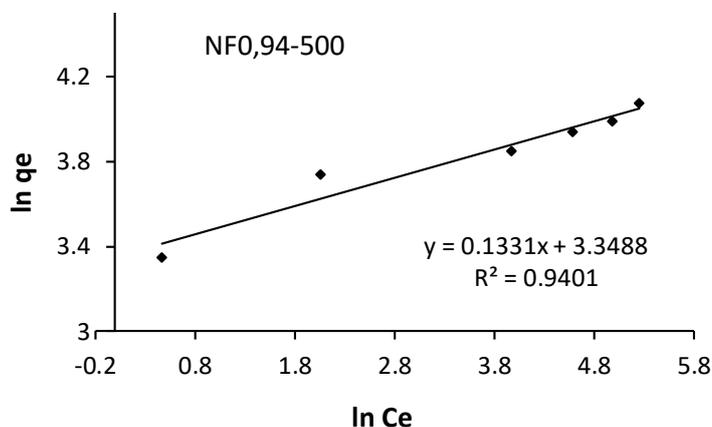
**Fuente:** La autora.

FIGURA N° 6.6  
ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500



**Fuente:** La autora.

FIGURA N° 6.7  
ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CARBÓN NF0,94-500.



Fuente: La autora.

TABLA N° 6.1  
PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH PARA LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500

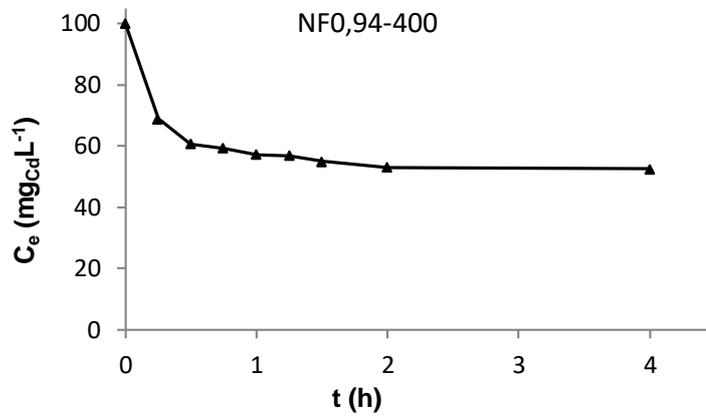
PARÁMETRO	CARBÓN NF0,94-500
<b>Langmuir</b>	
b (L mg <sup>-1</sup> )	0,1482
q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	58,1395
R <sup>2</sup>	0,9928
<b>Freundlich</b>	
K <sub>F</sub>	28,4686
n	7,5132
q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	41,96
R <sup>2</sup>	0,9401

Fuente: La autora.

### 6.3: Estudios cinéticos y modelamiento.

La figura N° 6.8 (pág. 54) exhibe la relación de la cantidad de Cd en el equilibrio resultado de su remoción por el CA NF0,94-500 (cinética).

FIGURA N° 6.8  
 CINÉTICA DE LA REMOCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.



**Condiciones de ensayo:** 0,1 g de CA, [C<sub>0</sub>]Cd(II) = 100 mg L<sup>-1</sup>, pH de la solución = 5,0 y velocidad de agitación = 400 RPM.

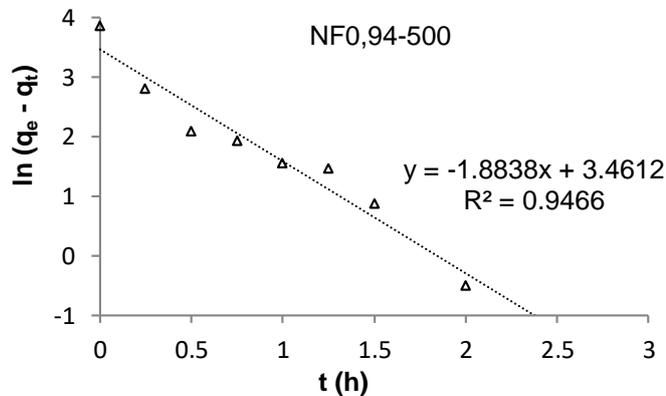
**Fuente:** La autora.

### 6.3.1: Modelamiento cinético de los datos experimentales.

- *Modelo de pseudo primer orden.*

En la figura N° 6.9 se modelaron los datos cinéticos de adsorción de cadmio con el modelo de pseudo primer orden, de cuya pendiente e intercepto se calcularon las constantes (tabla N° 6.2)

FIGURA N° 6.9  
 DATOS CINÉTICOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500 CORRELACIONADOS CON EL MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN.



**Fuente:** La autora.

TABLA N° 6.2  
CONSTANTES DEL MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN PARA  
LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.

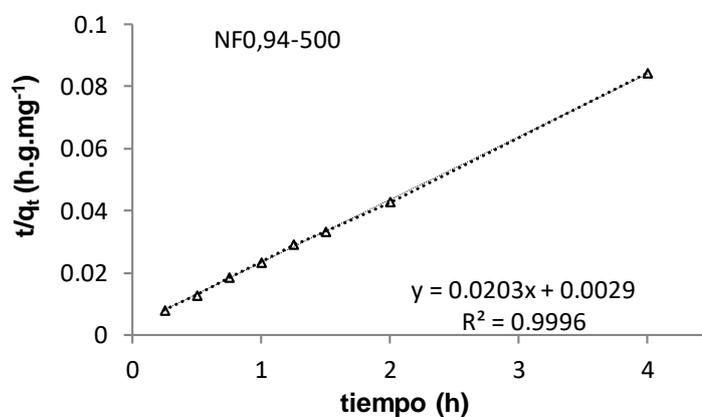
Ion	$k_{ad}$ (hora <sup>-1</sup> )	$q_e$ (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cd(II)	1,8838	46,9	31,86	0,9466

Fuente: La autora.

- Modelo de pseudo segundo orden.

La representación de los datos cinéticos de adsorción de cadmio y su correlación con la ecuación linealizada de pseudo segundo orden se muestra en la figura N° 6.10 y en la tabla N° 6.3 se indican los valores de las constantes.

FIGURA N° 6.10  
DATOS CINÉTICOS EXPERIMENTALES DE LA ADSORCIÓN DE  
Cd(II), SOBRE EL CA ND0,94-500 CORRELACIONADOS CON EL  
MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN.



Fuente: La autora.

TABLA N° 6.3  
CONSTANTES DEL MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA LA  
ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NK1,0-700.

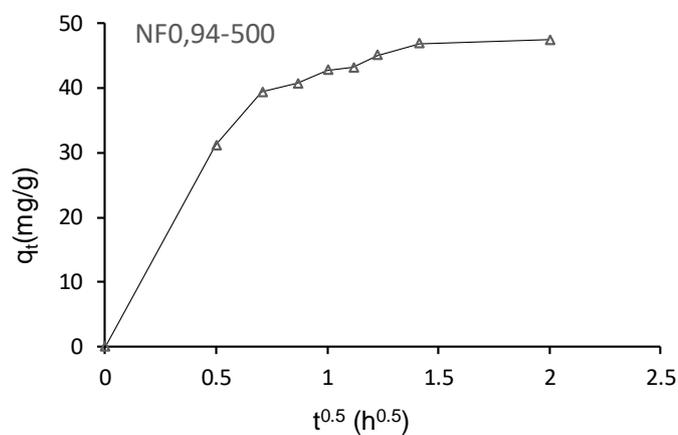
Metal	$k_2$ (mg g <sup>-1</sup> hora <sup>-1</sup> )	$q_e$ (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> hora <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cd(II)	0,1421	46,9	49,26	344,83	0,9996

Fuente: La autora.

- Modelo de difusión intraparticular

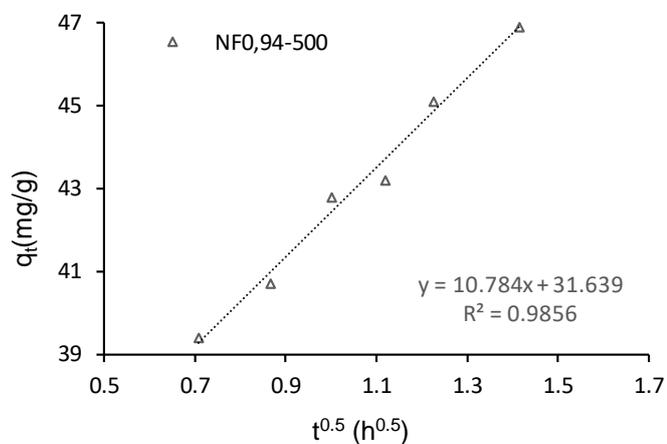
En las figuras N°s 6.11 y 6.12 se grafican los datos cinéticos ajustados al modelo de difusión intraparticular para el proceso de adsorción de los iones cadmio sobre el CA NF0,94-500, y en la tabla N° 6.4 de la pág. 57 se presentan los valores de las constantes.

FIGURA 6.11  
CINÉTICAS DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500 DE ACUERDO AL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR.



Fuente: La autora.

FIGURA N° 6.12  
CINÉTICAS DE LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500 DE ACUERDO AL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR (2<sup>DA</sup> PORCIÓN).



Fuente: La autora.

TABLA N° 6.4  
 CONSTANTES DEL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR PARA  
 LA ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE EL CA NF0,94-500.

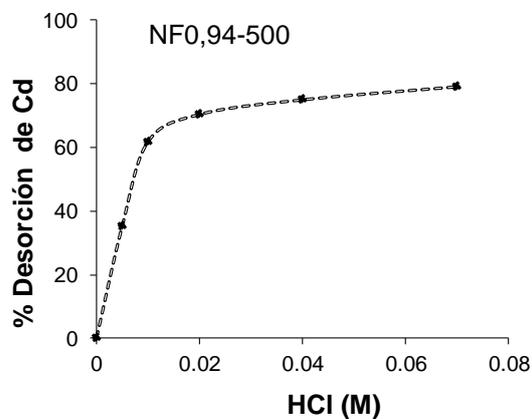
Metal	$k_{di}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{0,5}$ )	$R^2$
Cd(II)	10,784	0.9858

**Fuente:** La autora.

#### 6.4: Ensayos de desorción.

Los resultados de los ensayos de desorción llevados a cabo usando HCl, luego que el CA previamente fuera sometido a un ensayo de adsorción se exhiben en la figura N° 6.13.

FIGURA 6.13  
 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HCl EN LA DESORCIÓN DE  
 Cd(II), SOBRE EL CA NF0,94-500.



**Fuente:** La autora.

#### 6.5: Morfología de los carbones por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

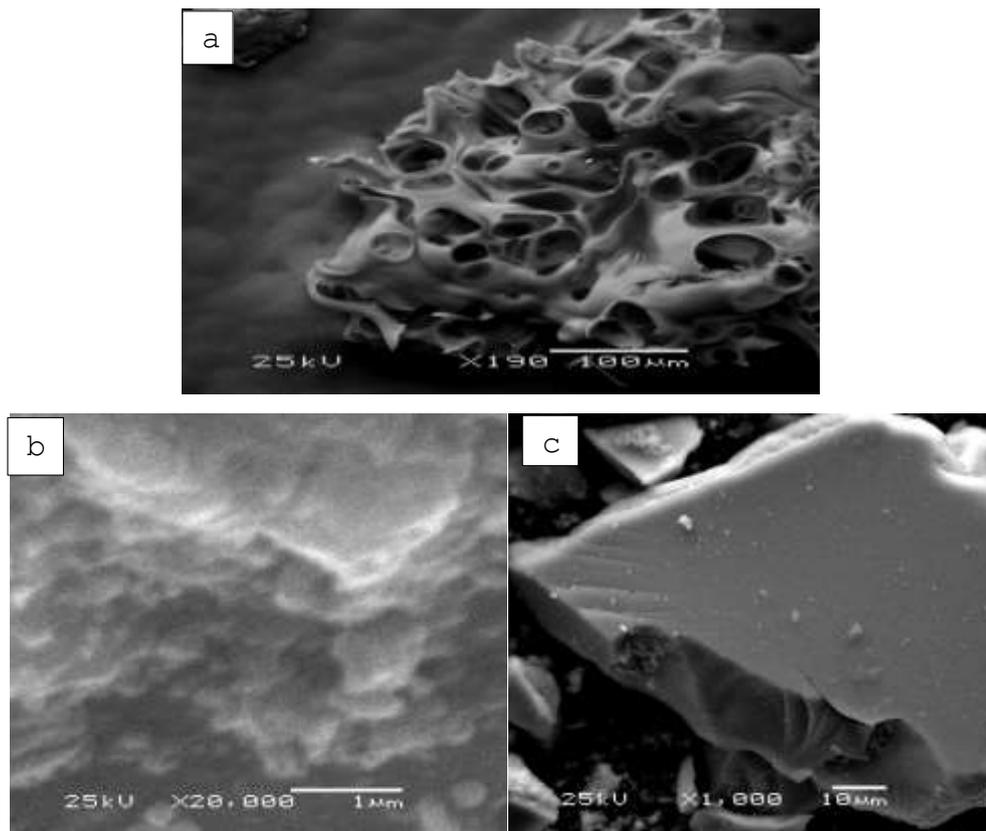
Las figuras N° 6.14; a, b y c, en la pág. 58, muestran las micrografías del precursor pepas de níspero y los carbones NF0,54-300 y NF0,94-500;

muestras que fueran caracterizadas en los laboratorios del IFUNAM (Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México) y en las que se observan claramente la morfología de estos materiales. Micrografías que son de la autoría de la suscrita debido a ser quien elaboró las muestras que fueron sintetizadas en trabajos anteriores (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

***Estas tomas se muestran por primera vez en este informe por tanto son de carácter inédito.***

FIGURA N° 6.14

MICROGRAFÍAS SEM: a. DEL PRECURSOR PEPA DE NÍSPERO CON AUMENTO DE 190X, b. CA NF0,54-300 CON AUMENTO DE 20 000X, c. CA NF0,94-500 CON AUMENTO DE 1000X.



**Fuente:** La autora (Micrografías que fueron tomadas a las muestras de la autora como se describió antes al citar a las figuras).

## VII. DISCUSIÓN

### 7.1: Discusión de resultados.

#### 7.1.1: Ensayos de adsorción.

##### *Establecimiento del tiempo de equilibrio*

En la figura N° 6.1 (pág. 49) se puede advertir que el tiempo en que ocurre la adsorción de cadmio sobre los carbones activados NF0,54-300 y NF0,94-500 es dinámico hasta 30 min y casi es total a los 60 min (1h) y sólo una pequeña parte se completa hasta las 2 h (este tiempo se usó en los experimentos para garantizar una óptima adsorción); y en el caso de la primera muestra la adsorción de cadmio es aproximadamente un tercio del total que adsorbe la segunda muestra. Si observamos la tabla 10.4 de los anexos es notorio que el volumen de mesoporos ( $0,03 \text{ cc g}^{-1}$ ) del CA NF0,54-300 es exactamente un tercio del correspondiente al CA NF0,94-500 ( $0,09 \text{ cc g}^{-1}$ ), lo cual es un claro indicio que los mesoporos facilitan el acceso para la adsorción del cadmio en los microporos. La tendencia al equilibrio es muy notoria para ambas muestras antes de 1 h. De acuerdo a este resultado, también GIMÉNEZ *et al.*, 2013, lograron remover cadmio con carbón de escobajo de uva activado con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en 1 h. En forma similar PERALTA *et al.*, 2008, hallaron que el tiempo en el que se establece el equilibrio para el proceso de adsorción de cadmio es de 1 h, cuando usaron carbones obtenidos de tallos de eucalipto.

Respecto a los resultados en este trabajo es visible que el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio para la adsorción de cadmio con los carbones de la serie NF es muy corto (30 min) y menor al tiempo necesario para el proceso análogo de remoción de cadmio usando carbones de la serie NK (1 h) (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019).

##### *Establecimiento del pH adecuado del proceso de adsorción.*

En la figura N° 6.2 (pág. 50) se observa que a pH 5 se logró que los

CAs representativos adsorbieron la máxima cantidad de iones cadmio y luego permanece constante a mayores valores de pH. SIGDEL *et al.*, 2017, observaron similar tendencia cuando estudiaron la remoción concurrente de cadmio y benceno de una solución acuosa mediante lechos de alginato impregnados con carbón activado.

La importancia de establecer la relación del pH con la capacidad de adsorción de metales por los carbones activados, radica en que ésta capacidad se ve influenciada por los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón y de la especiación del metal (distribución de las distintas formas de cadmio). Es importante tomar en cuenta que a valores de pH arriba de 7 podría ocurrir la formación de hidróxido de cadmio, de acuerdo al diagrama de especiación de este metal.

. En la tabla N° 10.2 del Anexo, se puede notar que el CAs NF0,54-300 posee sólo grupos ácidos ( $1,71 \text{ mmol.g}^{-1}$ ), mientras que en el carbón NF0,94-500 se observan tanto grupos ácidos ( $1,27 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) como una pequeña cantidad de grupos básicos ( $0,37 \times 10^{-1} \text{ mmol.g}^{-1}$ ). Este aspecto podría haber favorecido a ésta última muestra a adsorber mayor cantidad de cadmio, esto es; la presencia de grupos básicos favoreció la mayor capacidad de adsorber cadmio de la muestra NF0,94-500, lo cual fue observado en los ensayos realizados para la adsorción de cadmio por CAs con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  obtenidos de pepas de níspero de palo *Mespilus germanica* (DELGADILLO, 2008). Por otro lado, en la figura N°10.2 del Anexo en el que se grafica el potencial Z del CA NF0,94-500, se advierte que la carga ácida a pH inferior a 6 es ligeramente menor que la carga negativa. Así, la competencia de los iones cadmio con los iones  $\text{H}^+$  del carbón a pH menores a 5 no es muy considerable. Este hecho podría justificar por qué la capacidad de adsorción de cadmio de los carbones de la serie NF permanece constante luego del pH igual a 5, es decir la adsorción se ve influenciada fundamentalmente por otros factores como la mesoporosidad

de éstos carbones como se indicó en el ítem anterior.

*Determinación de la masa de carbón/volumen de la solución para la adsorción de cadmio.*

La figura N° 6.3 de la pág. 50 exhibe que con una dosis de 0,1 g de CA/100 mL la muestra NF0,94-400 logra remover 47% de cadmio y un incremento de la dosis hasta 0,2 g de CA/100 mL no supuso un incremento de la cantidad de cadmio adsorbida significativa. Así, considerando el costo beneficio se usó sólo 0,1 g de CA/100 mL o  $1 \text{ g}_{\text{CA}}/\text{L}^{-1}_{\text{solución}}$  como dosis óptima para los ensayos de adsorción. Análogos resultados fueron obtenidos por BASSO *et al.*, 2001, en su investigación de remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  preparado a partir de caña; quienes sólo necesitaron 0,1 g de CA/100 mL de solución, para lograr la máxima capacidad de adsorción de dicho metal.

Es probable que mayores dosis de CA, no ofrecen una mayor área superficial disponible para incrementar notablemente la cantidad de metal adsorbido porque la suspensión se hace muy densa y no permite una adecuada difusión entre las partículas; necesaria para completar el proceso de adsorción.

*Ensayos de adsorción con la serie de carbones activados NF.*

La figura 6.4 (pág.51) en la que se graficaron los resultados de los ensayos de adsorción de cadmio con la serie completa de carbones, muestra una clara influencia de la temperatura de activación: a mayor TA mayor capacidad de adsorción. Las tendencias al incremento en la capacidad de adsorción son muy definidas en las tres series NF0,54, NF0,67 y NF0,94. En forma similar se aprecia que la razón de impregnación ejerce un efecto menos perceptible que la temperatura de activación sobre la mencionada capacidad de adsorción; ya que también hay una tendencia al incremento de la cantidad adsorbida al incrementarse la razón de impregnación. Estas consideraciones se hacen en virtud a que los valores

de los porcentajes adsorbidos en cada serie cuando la TA de activación se mantuvo constante y se varió R; no aumentaron en forma significativa por ejemplo con la serie de carbones a 300 °C; de 17% subió sólo hasta 21,7 % de cadmio adsorbido con las muestras CA NF0,54-300 y NF0,94-300; mientras que cuando se mantuvo constante la R, y se varió la TA por ejemplo con la serie de carbones NF0,94, se logró subir de 21,7% hasta 46,9% de cadmio adsorbido con las muestras NF0,94-300 y NF0,94-500, respectivamente. PERALTA *et al.*, 2008; cuando investigaron la adsorción de Cd(II) sobre carbones preparados de astillas de eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*) activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> observaron un comportamiento opuesto en cuanto a la influencia de los parámetros de activación de los carbones sobre su capacidad de adsorción de cadmio: fue la razón de impregnación R que tuvo una influencia gravitante en dicha capacidad de adsorción de cadmio, no así la temperatura de activación TA, cuyo influjo fue menor. Además, en este estudio se determinó que la capacidad máxima de adsorción de cadmio fue con la muestra P1,00-400 (activado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) y fue de 36,92 mg/g resultado muy próximo al que se obtuvo en este estudio con la muestra NF0,94-400 que fue de 35,8 mg/g.

Por otro lado, TAN *et al.*, 2016; investigaron la adsorción de cadmio con carbones activados obtenidos de concha de palma aceitera, induciendo la formación de mesoporos usando microondas. Así, lograron una máxima capacidad de adsorción con la formación de una monocapa de 227,27 mg.g<sup>-1</sup> con un CA que tuvo 0,74 cc g<sup>-1</sup> de volumen de poro; muy superior a nuestro resultado que se alcanzó la formación de una monocapa de 58,77 mg.g<sup>-1</sup>, con la muestra NF0,94-500 la cual tuvo un volumen de poro de 0,46 cc g<sup>-1</sup>, como se observa en la la tabla 10.4 del Anexo (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011).

Estos resultados nos permiten deducir que los parámetros usados en la síntesis de los carbones activados como razón de impregnación R y la temperatura de activación TA, determinaron las características físicas y

químicas de los carbones activados. Además, estas características también determinaron la capacidad de adsorción de los CAs en estudio.

#### 7.1.2: Determinación de las isothermas.

Los datos de los ensayos de adsorción de cadmio con el carbón NF0,94-500, aquella que mostró la mejor capacidad de adsorción de la serie NF, se modelaron con las isothermas clásicas de Langmuir y Freundlich. Así, en las figuras N°s 6.5, 6.6 en la pág. 52 y figura N° 6.7 y tabla N° 6.1 pág. 53, se puede apreciar que esos datos tuvieron un mejor ajuste con el modelo de Langmuir de cuya ecuación linealizada se calculó un valor de  $R^2$  igual a 0,9928 más cercano a la unidad que aquel que se obtuvo para el modelo de Freundlich que fue de 0,9401. De esos gráficos además se logró calcular la monocapa que constituye la máxima capacidad de adsorción  $q_m$  del CA NF0,94-500 sobre el Cd(II) que fue de 58,14  $\text{mg.g}^{-1}$  bastante próximo a 58,7  $\text{mg.g}^{-1}$ , valor experimental. En el caso de la capacidad máxima calculada para la adsorción de cadmio por la misma muestra con el modelo de Freundlich ésta fue de 41,96  $\text{mg.g}^{-1}$ , valor bastante alejado del valor experimental.

En el contexto de los resultados anteriores, se puede deducir que la estructura física del carbón activado NF0,94-500, estrictamente en referencia a su superficie es muy uniforme. En dicha superficie se realiza la adsorción en lugares con energías similares; que ocurre hasta que se forme una monocapa. Estos resultados son congruentes con aquéllos obtenidos por OBREGÓN (2012) en sus investigaciones de la adsorción de cadmio con carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a partir de semillas de aguaje y de aceituna, cuyos datos de adsorción tuvieron un ajuste predominante con el modelo de Langmuir.

Además, de acuerdo a los estudios que se realizaron para la adsorción de cadmio con la serie de carbones NK (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019) obtenidos

del mismo precursor, pepa de níspero; los datos de adsorción ajustaron mejor con el modelo de Langmuir, aunque el valor de R fue menor 0.9918.

Observando la tabla N° 10.4 de los anexos, en la que se muestran las características texturales de los CAs de la serie NF, la muestra NF0,94-500 tiene un volumen de microporos de  $0,37 \text{ cc g}^{-1}$ , valor muy similar al del CA NK1,0-700 de  $0,36 \text{ cc g}^{-1}$ . De acuerdo a estos valores, los carbones son materiales microporosos por lo cual es lógico que la adsorción sobre su superficie siga el modelo de Langmuir usual para ese tipo de carbones.

*Clasificación de la isoterma de adsorción de cadmio mediante las isotermas de Giles.*

De acuerdo a la figura 4.10 (pág. 35) la isoterma de adsorción de cadmio graficada con los datos experimentales en la figura N° 6.5 pág. 52, es tipo H, subgrupo 2 de acuerdo a la clasificación de GILES (GILES & SMITH, 1974). Esta isoterma muestra una excelente relación entre el metal y el CA, lo que queda establecido por la elevada capacidad de adsorción aún desde los inicios del proceso. Este comportamiento fue similar a la isoterma de adsorción obtenida en el proceso de adsorción de cadmio con el CA NK1,0-700 (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019); probablemente debido al carácter microporoso de éstos carbones, ya que esa forma de isoterma es típica en este tipo de materiales como se mencionó antes.

### 7.1.3: Estudios cinéticos y modelamiento.

Los datos de la velocidad con que ocurre el proceso de adsorción de cadmio se observan en la figura 6.8 de la pág. 54, en la cual se advierte que la concentración de los iones Cd(II) en la solución disminuye rápidamente conforme transcurren 30 minutos y luego ese decaimiento se hace más lento dentro de los siguientes 90 minutos. De esa manera se establece el equilibrio a los 120 min en que se alcanza la concentración de cadmio  $53,1 \text{ mg}_{\text{Cd}} \cdot \text{L}^{-1}$  a partir de 100 ppm. Si bien en 4 h

se alcanza la concentración mínima de cadmio en la solución que fue de  $52,5 \text{ mg}_{\text{Cd}} \cdot \text{L}^{-1}$ , la diferencia de 0,6 no justifica un el empleo de 4h, tiempo relativamente largo para el proceso. Aparentemente el proceso de adsorción de cadmio por diferentes adsorbentes es un proceso rápido, como lo observó LAGOS, 2017; en su estudio de la adsorción de cadmio entre otros metales pesados presentes en el agua por medio de *Moringa oleifera* Lam.

Por lo observado, en este estudio el proceso de adsorción de cadmio ocurrió con mayor velocidad que en el estudio del proceso similar, cuando se adsorbió cadmio con el CA NK1,0-700, para el cual el decaimiento ocurrió en forma sostenida en 120 min (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019).

- Modelamiento cinético de los datos experimentales.
  - *Modelo de pseudo primer orden.*

La figura 6.9 de la pág. 54, muestra la gráfica de la correlación de los datos cinéticos de adsorción con la ecuación linealizada de pseudo primer orden, y las constantes calculadas se exhiben en la tabla 6.2 de la página 55; de las cuales se colige que el proceso de adsorción sigue en alguna extensión este modelo por el valor de  $R^2$  de 0,9466. Por otro lado el  $q_e$  calculado  $31,86 \text{ mg}_{\text{Cd(II)}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$  dista de  $46,9 \text{ mg}_{\text{Cd(II)}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$  que es el  $q_{e,\text{exp}}$ . Por otro lado, el valor de la  $Kad$  igual a  $1,8838 \text{ h}^{-1}$  nos describe en forma limitada la velocidad de adsorción del proceso. De los resultados podemos deducir que el proceso de adsorción de cadmio por el CA NF0,94-500 se ajusta con el modelo cinético de pseudo primer orden, propuesto para la adsorción física de adsorbatos sobre materiales microporosos en fase líquida; sólo en forma restringida, esto es; que la adsorción física podría estar limitada por la difusión intraparticular. Como se mencionó en el trabajo anterior DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019, la investigación de la cinética del proceso de adsorción de cadmio sobre carbones de pepas de aceituna activados con calentamiento mediante microondas, llevada a cabo por ALSLAIBI, *et al.*

2013, tuvo como resultado un ajuste aceptable de los datos experimentales con el modelo de pseudo primer orden. En forma similar WANG *et al.* 2016, cuando estudiaron la adsorción de cadmio sobre carbón activado granular soportado sobre hidróxido de magnesio encontraron un ajuste apreciable de los datos cinéticos con el modelo de pseudo primer orden.

- *Modelo de pseudo segundo orden.*

Observando la gráfica de los datos cinéticos de adsorción del ion Cd(II) mediante la ecuación linealizada de pseudo segundo orden, y los valores de las constantes en la figura 6.10 y la tabla N° 6.3 de la pág. 55, respectivamente; se deduce que hay una buena correlación dado que  $R^2$  alcanza un valor de 0,9996 más aproximado a 1, respecto al modelo de pseudo primer orden. Por ende, los valores los valores de  $q_e$  experimental 46,9 mg.g<sup>-1</sup> y  $q_e$  calculado 49,26 mg.g<sup>-1</sup> son más cercanos. Respecto al valor de  $h$  velocidad inicial del proceso de adsorción, es igual a 344,83 mg g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> que corrobora la rapidez con que ocurre el proceso de adsorción.

En forma similar, IHSANULLAH *et al.* 2015 en su estudio de la adsorción de Cd(II) por carbones activados modificados con ácido reportaron una muy buena correlación de los datos cinéticos con el modelo de pseudo segundo orden. Así mismo, WANG *et al.* 2016, cuando estudiaron la adsorción de cadmio sobre carbón activado granular soportado sobre hidróxido de magnesio, como lo mencionamos arriba; obtuvieron un mejor ajuste de sus datos cinéticos con el modelo de pseudo segundo orden respecto al de primer orden.

- *Modelo de difusión intraparticular.*

En las figuras N°s 6.11 y 6.12 de la pág.56 se representan los datos cinéticos y su correlación con el modelo de difusión intraparticular y las constantes respectivas (ver tabla N° 6.4 en la pág. 57), del proceso de adsorción del Cd(II) sobre el CA NF0,94-500; se nota un ajuste aceptable

ya que el valor de  $R^2$  de 0,9858 es cercano a la unidad y el valor de  $k_{di}$  es de 10,784 ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{0,5}$ ).

Estos resultados evidencian que la adsorción de Cd(II) corresponde fundamentalmente a un mecanismo del modelo de pseudo segundo orden esto es, involucra una quimisorción en los sitios activos, con una apreciable contribución del transporte de masa y un menor aporte de la adsorción física en la superficie microporosa del carbón.

De acuerdo al procesamiento de los datos cinéticos la adsorción de cadmio ocurre con rapidez, debido a la facilidad del transporte de los iones cadmio a través de las partículas cuando empezó el proceso de adsorción; coherente con la clasificación de la isoterma de Giles. Luego se alcanza el equilibrio, el cual se mantiene por el evidente fenómeno de la quimisorción.

Por otro lado, los resultados concuerdan con los reportados en la literatura; y es el modelo de pseudo segundo orden el que está asociado al proceso de adsorción de cadmio por carbones activados como concluyeron PERALTA *et al.* 2008 e IHSANULLAH *et al.* 2015. Por su parte, ALSLAIBI, *et al.* (2013); advirtieron que el referido proceso de adsorción ajustó bien con el modelo de pseudo segundo orden cuando investigaron el mecanismo por el cual carbones de pepas de aceituna adsorbieron cadmio.

#### 7.1.4: Ensayos de desorción.

Los resultados mostrados en la figura 6.13 de la página 57, de los ensayos de desorción; revelan una cantidad de hasta 79% de desorción de cadmio mediante HCl 0,07 M, que indudablemente ocurre por la sustitución de iones cadmio por iones  $\text{H}^+$  del HCl, y favorece la formación de especies de complejos clorados de cadmio.

En el trabajo de investigación de la adsorción de cadmio mediante carbones de pepas de níspero activados con KOH (DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019) al ensayar la desorción se obtuvo hasta 85,9% de cantidad desorbida del ión; que es ligeramente superior al obtenido en este trabajo, lo que podría

atribuirse a que en el caso referenciado el mecanismo por el cual se adsorbió cadmio no fue de quimisorción.

#### 7.1.5: Morfología de los carbones por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las figuras N°s 6.14; a, b, c y de la pág 58 se exhiben las micrografías del precursor pepas de níspero y los carbones NF0,54-300 y NF0,94-500; si bien las muestras fueron desarrolladas en un trabajo previo DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011; las micrografías se presentan por primera vez en este informe, y es posible observar cómo las condiciones de preparación permiten el desarrollo de la porosidad de los CAs. En el caso del precursor figura a. gracias al aumento se observa básicamente una masa compacta con poros muy grandes. En cambio, en la figura b. que corresponde a la topografía de la muestra NF0,54-300 con una magnificación de 20000, se aprecia la presencia de una porosidad heterogénea. En la figura c. correspondiente a la textura de la muestra NF0,94-500 se visualiza una porosidad significativamente heterogénea con presencia de los tres tipos de poros; macro, meso y microporos y por los datos de área superficial de  $963 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , se puede inferir que predominaron los microporos. Estos resultados sobre la morfología de los carbones fueron similares a los encontrados por PERALTA *et al.* 2008; quienes observaron una mayor microporosidad para los carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que en aquéllos activados con  $\text{KOH}$  del mismo precursor, esto; si consideramos además los estudios realizados por DELGADILLO<sup>a</sup>, 2019.

#### 7.2: Conclusiones.

- a. Se comprobó la hipótesis del Proyecto, ya que los carbones activados estudiados mostraron adecuadas capacidades de retención de los iones  $\text{Cd}(\text{II})$ ; reportándose para la muestra NF0,94-500 la mayor capacidad de remoción de 47,5% de una solución de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $58,1 \text{ mg.g}^{-1}$  desde una  $C_0$  de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ .

- b. Los parámetros de preparación de los carbones activados repercutieron en la morfología de los carbones preparados, esto es en sus propiedades texturales de CAs, como el área superficial, la porosidad, el tamaño y naturaleza de éstos y los grupos funcionales presentes en su superficie; que también influyeron en su capacidad de adsorción: la muestra NF0,94-500 con mayor área superficial y microporosidad y grupos ácidos y básicos fue la que adsorbió mayor cantidad de cadmio. Fueron esos grupos básicos que favorecieron la adsorción.
- c. La velocidad con que transcurre la adsorción de cadmio es considerablemente alta ya que se completa casi dentro de 1 h, en que se observa que se establece casi el equilibrio total.
- d. La máxima capacidad de adsorción de cadmio por los CAs de la serie NF ocurrió al valor de pH igual a 5. Esa muestra tuvo tanto grupos ácidos como básicos, esto último habría contribuido a dicha capacidad; ya que un mecanismo de intercambio de iones estaría implicado en el proceso de adsorción.
- e. La cantidad de cadmio adsorbida sólo se incrementó de manera insipiente con el aumento de la masa de CA, por lo cual se considera que la masa óptima fue de 1 g de CA/L de solución.
- f. Los resultados de los estudios cinéticos evidencian que la adsorción de Cd(II) corresponde fundamentalmente a un mecanismo del modelo de pseudo segundo orden esto es, involucra una quimisorción en los sitios activos, con una apreciable contribución del transporte de masa y un menor aporte de la adsorción física en la superficie microporosa del carbón.
- g. La isoterma de adsorción de cadmio experimental es tipo H, subgrupo 2 de acuerdo a la clasificación de GILES, que es típica de adsorbentes microporosos.

- h. Además, esta isoterma ajustó mejor con el modelo de Langmuir, lo que sugiere que el proceso de adsorción ocurre en centros activos del adsorbente, energéticamente homogéneos hasta completar la monocapa.
- i. Respecto al proceso de desorción, éste mostró que el proceso de adsorción es reversible en alguna extensión, con presencia de intercambio de iones.

### 7.3: Recomendaciones.

- a. Ampliar los estudios de estos carbones hacia efluentes reales conteniendo iones cadmio, para su escalamiento a nivel piloto e industrial.
- b. Estudiar la remoción de otros contaminantes aun no investigados con estos carbones de pepas de níspero *Mespilus communi* activados con  $H_3PO_4$ .
- c. Ensayar la modificación de la serie de carbones NF, con el fin de funcionalizar su superficie y optimizar la adsorción de algún contaminante específico.
- c. Explorar otros métodos más económicos de activar carbones de pepas de níspero de palo, y así ampliar su aplicación.

## VIII. REFERENCIALES

- Alslaibi, T.; Abustan, A.; Ahmad, M. And Foul, A. (2013). *Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol.1: 589–599.
- ATSDR - Toxicological Profile: Cadmium. (2012). Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=48&tid=15>  
Consultada el 21.07.2018.
- Bansal, R.C. & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. New York, Singapore. Boca Raton, London: Taylor & Francis Group, LLC.
- Barra, R. (2007). Criterios para seleccionar sustancias tóxicas persistentes para la construcción de la Base de Datos sobre Sustancias Tóxicas Persistentes y Metales Pesados. Recuperado de: [www.oas.org/dsd/Quimicos/Inventory/CriteriosSTP.pdf](http://www.oas.org/dsd/Quimicos/Inventory/CriteriosSTP.pdf). Consultada el 22.04.2018.
- Basso, Mc.; Cerrella Eg. Y Cukierman Al. (2001). *Remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña*. PINMATE. 6 pp. Recuperado de [www.cricyt.edu.ar/asades/modulos/averma/trabajos/.../2000-t009-a001.pdf](http://www.cricyt.edu.ar/asades/modulos/averma/trabajos/.../2000-t009-a001.pdf). Consultada el 19.02.2019.
- Chung, B. *Control de los contaminantes químicos en el Perú*. Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública. Vol. 25(1): 413-18, Oct./Dic 2008. Recuperado de: [www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_issuetoc&pid...463420080004&lng](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_issuetoc&pid...463420080004&lng) Consultada el 5.03.2019.
- Delgadillo, G. (1994). *Síntesis y Caracterización de la Alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a usarse como soporte del catalizador de plata para reacciones de oxidación del etanol a acetaldehído*. Tesis para optar el grado de bachiller en Ingeniería Química. Lima. Universidad Nacional del Callao.

Delgadillo, G. *Obtención, caracterización y posibilidades de uso de carbones activados a partir de materia prima novedosa*. Ciencia y Tecnología: Vol.10: 32-42, En/Jun 2008. Recuperado de: [https://unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/eu/Revista\\_Ciencia\\_y\\_Tecnologia/CienciaTecnologia10.pdf](https://unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/eu/Revista_Ciencia_y_Tecnologia/CienciaTecnologia10.pdf)

Delgadillo, G. Y Sun Kou, M. R. *Adsorción de fenol con carbones activados, preparados a partir de pepas de níspero de palo, por activación química*. Revista de la sociedad química del Perú. Vol. 75 (1): 64-75, Marzo 2009. Recuperado de: <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v75n1/a09v75n1.pdf>

Delgadillo, G. (2009) *Estudio de la textura de los carbones activados desarrollados a partir de pepas de níspero (Mespilus germánica)*. Presentado en: I Jornadas de Adsorción y Materiales Porosos. Facultad de Ingeniería de la Universidad Los Andes- Colombia.

Delgadillo, G. (2011). *Preparación –Caracterización de Carbones Activados a Partir de Pepas de Níspero de Palo (Mespilus communi) y su Aplicación como Material Adsorbente de Fenol*. Tesis para optar el Grado de Magíster en Química. Lima. Pontificia Universidad Católica del Perú. Recuperado de: <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/5051>

Delgadillo, G. (2011). *Obtención de carbones activados mediante activación química con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a partir de pepas de níspero (Mespilus communi) para adsorción de azul de metileno*. IIFIPA-UNAC.

Mencionado en: [http://dina.concytec.gob.pe/appDirectorioCTI/VerDatosInvestigador.do;jsessionid=bd56e5745d1f6f5508c1b3a09a87?i\\_d\\_investigador=3166](http://dina.concytec.gob.pe/appDirectorioCTI/VerDatosInvestigador.do;jsessionid=bd56e5745d1f6f5508c1b3a09a87?i_d_investigador=3166)

Delgadillo, G. (2013) *Adsorción de cobre(II) y hierro(III) sobre carbones de pepas de níspero (Mespilus communi) activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. IIFIPA-

UNAC. Recuperado de:  
<http://repositorio.unac.edu.pe/handle/UNAC/1838>

Delgadillo, G. (2017). *Adsorción de Pb(II) sobre carbones de pepas de níspero (Mespilus communi) activados con KOH*. IIFIPA-UNAC.

Recuperado de:

[https://unac.edu.pe/images/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes\\_Finales\\_Investigacion/2017/08/AGOSTO%202017,%20GLORIA%20ANA%20DELGADILLO%20GAMBOA,%20FIPA.pdf](https://unac.edu.pe/images/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/2017/08/AGOSTO%202017,%20GLORIA%20ANA%20DELGADILLO%20GAMBOA,%20FIPA.pdf)

Delgadillo, G. (2019). Adsorción de Cd(II) sobre carbones de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*) activados con KOH (Proyecto de investigación de Año sabático).

Diario El Comercio. (15 de julio de 2015). Recuperado de:  
<https://elcomercio.pe/peru/peru-hay-4-353-pasivos-ambientales-alto-riesgo>. Consultado el 12.05.2019.

Diario El Comercio. (17 de julio de 2018). Recuperado de:  
<https://elcomercio.pe/.../minem-existen-8-000-pasivos-ambientales-mineros-n....> Consultado el 12.05.2019.

DO, D.D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics Vol. 2*. London. Imperial College Press.

Droguett, S. E. (1983). *Elementos de Catálisis Heterogénea. Monografía N° 26*, Washington D.C.: Secretaría General de la O.E.A. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.3-13.

ECAS-2017- D.S. N° 004-2017-MINAM-Diario Oficial El Peruano. (7 de junio del 2017). Recuperado de:  
<http://sinia.minam.gob.pe/normas/aprueban-estandares-calidad-ambiental-eca-agua-establecen-disposiciones>. Consultado el 22.04.2018.

García Lovera, R. *Caracterización de la química superficial de adsorbentes*.

*En Publicaciones CYTED. En V Taller.* 50-59. 2001. Recuperado de: <http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted20%librotallerV/III.2%20Rodríguez%20Reinoso.pdf> Consultada el 23.07.2006.

Giles, C.H. Y Smith, D. (1974). *A general treatment and clasifcation of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 47(3):755-765.

Giménez, *et al.* Escobajo de uva activado químicamente como adsorbente de metales pesados AAIQ, Asociación Argentina de Ingenieros Químicos – CSPQ. VII CAIQ 2013 y 2das JASP.

Hernández R., Fernández C., Y Baptista, P. (2002). *Metodología de la investigación.* Mc.Graw-Hill. México.

Ho, Y. (2005). *Adsorption Characteristics of Zinc-cyanide Complexes by Waste Brewery Biomass.* INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY. Vol.11(3): 478-479.

Ihsanullah, F. (enero 2015) *et al.* Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *Journal of Molecular Liquids.* Vol. 204: 255–263.

Jagtoyen, M. Y Derbyshire, F. (August 1998). *Activated carbon from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation.* *Carbon;* Vol. 36 (7-8): 1085-1097.

Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* Vol. 24(4):1-39,1898.

Lagos, A.S. (2017). *Adsorción de cadmio, hierro y plomo en agua artificial utilizando Moringa oleifera Lam.* Trabajo de titulación presentado como requisito para la obtención del título de Ingeniero Químico. Quito. Universidad San Francisco De Quito. Disponible en:

<http://repositorio.usfq.edu.ec/bitstream/23000/6576/1/131054.pdf>.

Consultada el 2.07.2019.

Langmuir, I. (November 1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. *J. A. Chem. Soc.* Vol. 38(11): 2221-2295.

Lavado Meza, C. (2008). *Remoción de plomo proveniente de efluentes líquidos industriales, con carbones activados preparados a partir de astillas de eucalipto mediante activación química*. Tesis para optar el grado de magíster en Química. Lima. Pontificia Universidad Católica del Perú.

Lenntech. Recuperado de: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm> Consultada el 1.03. 2018.

Menéndez, J.A Y Martín-Guillón, I. *Types of carbon adsorbents and their production*. Recuperado de: [www.oviedo.es/personales/carbon](http://www.oviedo.es/personales/carbon). Consultada el 18.05.2006.

Molina-Sabio, M. y Rodríguez-Reinoso, F. (July 2004) *Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Vol. 24: 15-25.

Obregón Valencia, D. (2012). *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de Cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna*. Tesis para optar el Título de Licenciado en Química. Lima. Pontificia Universidad Católica del Perú. Recuperado de: <http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/5717>

O'Callaghan-Gordo Et Al. *Oil extraction in the Amazon basin and exposure to metals in indigenous populations. Environmental Research*. Recuperado de: <https://www.agenciasinc.es/.../Mercurio-cadmio-y-plomo-en-los->

indigenas-. Consultada el 06.04.2019.

Peralta, J.; Sun Kou, Mr; Y Bendezu, S. (Octubre 2008) *Preparación, caracterización de carbones activados con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y su aplicación en la adsorción de Cd(II)*. *Rev. Soc. Quím. Perú*. Vol. 74 (4): 219-232. Recuperado de:

<http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v74n4/a02v74n4.pdf>

Rodríguez-Reinoso F. (2005). *Activated Carbon and Adsorption*. New York. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier Science Ltd.

Sánchez, G. (2016). Trabajo Final de Grado. Universidad Complutense. Madrid. Recuperado de: <https://eprints.ucm.es/50902/> Consultada el 2.06.2019.

Sevilla, U. (2009). *Manual del carbón activo*. Sevilla, España: Escuela Politécnica Superior. Manual del carbón activo - El Agua Potable Recuperado de:

[www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carbón%20activo.pdf](http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carbón%20activo.pdf)

Consultada el 22.04.2018.

Sigdel, A. *Et Al.* (July 2016). *Concurrent removal of cadmium and benzene from aqueous solution by powered activated carbon impregnated alginate beds*. *CATENA*. Vol. 148: 101-107.

Strand, G. (2001). *Activated carbon for purification of alcohol– and some usefull distillations tips –Sweden: Malmoe*. Recuperado de:

[\[PDF\]](#) *Activated carbon for purification of alcohol*. Consultada el 13.04.2018.

Tan, I.A.W.; Chang, J.C., Hameed, B.H. And Lim, L.L.P. (December 2016) *Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-inducid mesoporous activated carbon*. *Journal of Process Engineering*. Vol. 14: 60-70.

Unidad 3. Fenómenos de superficie. Adsorción. Recuperado de:

[depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion\\_19664.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf)

Consultada el 24.06.2018.

Wang, K.; Zhao, J.; Li, Y., Zhang, X. y Shi, H. (February 2016). *Removal of cadmium (II) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* Vol. 61: 287-291.

Weber, W. J. And Morris, J. C. Kinetic of Adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division.* Vol. 89: 31- 59, 1963.

## IX. APÉNDICE

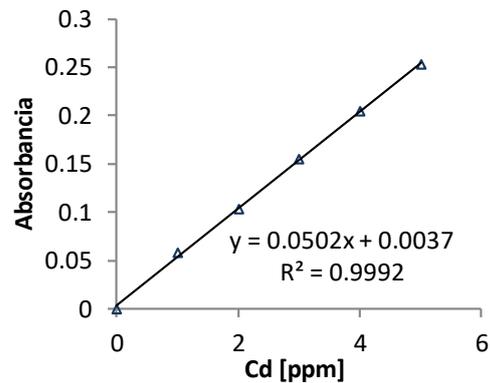
### 9.1: Curva representativa de calibración de cadmio.

TABLA N° 9.1  
DATOS DE LA CURVA DE  
CALIBRACIÓN DE Cd

C <sub>oCd</sub> (ppm)	Absorbancia
0	0
1	0,058
2	0,104
3	0,155
4	0,205
5	0,253

**Fuente:** La autora.

FIGURA N° 9.1  
CURVA DE CALIBRACIÓN DE Cd



**Fuente:** La autora.

### 9.2: Ejemplo de cálculo del porcentaje de adsorción.

TABLA N° 9.2  
RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PREVIOS DE ADSORCIÓN

CA	W <sub>CA</sub> (g)	C <sub>oCd</sub> =0,257	C <sub>fCd</sub>	% adsorción
NF0,54-300	0,0501		0,213	17
NF0,94-500	0,0502		0,136	47

**Fuente:** La autora.

Para la muestra NF0,54-300, de los datos de la tabla N° 9.2, en la ecuación (10):

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_{oCd} - C_{fCd})}{C_{oCd}} \cdot 100$$

Se reemplazan los datos:  $C_{oCd} = 0,257$

$$C_{fCd} = 0,213$$

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(0,257 - 0,213)}{0,257} \cdot 100$$

$$\% \text{ Adsorción} = 17 \%$$

### 9.3: Datos y cálculos de los ensayos de adsorción y parámetros.

TABLA 9.3  
DATOS DE LA ADSORCIÓN DE Cd, CON LA SERIE DE CAs NF.

Serie	CA	%
NF0,54	300	17
	400	26,3
	500	34,5
NF0,67	300	22,9
	400	38,1
	500	42,2
NF0,94	300	21,7
	400	35,8
	500	46,9

**Condiciones de ensayo:** Cd(II):  $C_0 = 100 \text{ mg}_{\text{Cd(II)}}\text{L}^{-1}$ ,  $100/2$ ,  
Vsolución = 50 mL,  $\lambda = 228,8 \text{ nm}$ , tiempo = 4 h y pH = 5.

**Fuente:** La autora.

TABLA N° 9.4  
RESULTADOS DE LECTURAS Y DE CÁLCULOS DE LOS ENSAYOS DE  
DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE Cd(II) CON  
EL CA NF0,94-500

Tiempo (h)	Absorbancia	Lecturas en la curva ( $\text{mg}_{\text{Cd}}\text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}_{\text{Cd}}\text{L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}_{\text{Cd}}\text{L}^{-1}$ )
0	0,253	2,000	100	0
0,25	0,174	1,376	68,8	31,2
0,5	0,153	1,212	60,6	39,4
0,75	0,150	1,186	59,3	40,7
1,0	0,145	1,144	57,2	42,8
1,25	0,144	1,136	56,8	43,2
1,5	0,139	1,098	54,9	45,1
2,0	0,134	1,062	53,1	46,9
4,0	0,133	1,05	52,5	47,5

Cd(II):  $C_0 = 100 \text{ mg}_{\text{Cd(II)}}\text{L}^{-1}$ ,  $A_0 = 0,253$ ,  $fD = 100/2$ , Vsolución = 100 mL,  $\lambda = 228,8 \text{ nm}$ .

**Fuente:** La autora.

TABLA N° 9.5  
RESULTADOS DE LECTURAS Y CÁLCULOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE Cd(II) VARIANDO LA MASA DE LOS CAs NF0,94-500 Y NF0,54-300.

CA	NF0,54-300		NF0,94-500		
$W_{CA}$ (g)	Absorbancia	Adsorción (%)	$W_{CA}$ (g)	Absorbancia	Adsorción (%)
0,05	0,229	9,4	0,05	0,158	40,1
0,1	0,21	17	0,1	0,097	63,1
0,15	0,199	21,4	0,15	0,092	65,2
0,2	0,186	26,5	0,2	0,072	72,6

Cd(II):  $C_0 = 100 \text{ mg}_{Cd(II)}L^{-1}$ ,  $A_0 = 0,253$   $fD = 100/2$ ,  $V_{solución} = 50 \text{ mL}$ ,  
 $\lambda = 228,8 \text{ nm}$ , tiempo de contacto = 2 h.

Fuente: La autora.

TABLA N° 9.6  
RESULTADOS DE LECTURAS Y DE CÁLCULOS DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE Cd(II) CON LOS CAs NF0,54-300 Y NF0,94-500 VARIANDO EL pH DE LA SOLUCIÓN INICIAL

CA	NF0,54-300		NF0,94-500		
pH	Absorbancia	Adsorción (%)	pH	Absorbancia	Adsorción (%)
3	0,238	7,2	3	0,187	27,2
4	0,235	8,6	4	0,174	32,2
5	0,213	17	5	0,136	46,9
6	0,214	16,7	6	0,138	46,1
7	0,213	16,9	7	0,187	27,2

Cd(II):  $C_0 = 100 \text{ mg}_{Cd(II)}L^{-1}$ ,  $A_0 = 0,257$ ,  $fD = 100/2$ ,  $V_{solución} = 100 \text{ mL}$ ,  $\lambda = 228,8 \text{ nm}$ .

Fuente: La autora.

TABLA N° 9.7  
RESULTADOS DE CÁLCULOS DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE Cd(II) CON EL CA NF0,94-500.

$C_0$ ( $\text{mg}_{Cd}L^{-1}$ )	$W_{CA}$ (g)	$C_f$ ( $\text{mg}_{Cd}L^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}_{Cd}L^{-1}$ )
0	0	0	0
30	0,05	1,6	28,4
50	0,05	7,9	42,1
100	0,05	53,1	46,9
150	0,05	98,7	51,3
200	0,05	146	54
250	0,05	191,3	58,7

$fD = 100/2$ ,  $V_{solución} = 50 \text{ mL}$ ,  $\lambda = 228,8 \text{ nm}$ . pH = 5,  
tiempo de contacto = 2 h.

Fuente: La autora.

## X. ANEXOS

CUADRO N° 10.1  
MATRIZ DE CONSISTENCIA

### 10.1 Matriz de consistencia.

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA
¿Cómo influirán las condiciones de preparación de los carbones de pepas de níspero ( <i>Mespilus communi</i> ) activados con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , serie NF, como: razón de impregnación, temperatura de activación y; los parámetros de adsorción tiempo, pH de la solución, relación masa de carbón/volumen de la solución en la capacidad de adsorción de Cd(II) de éstos carbones?	Evaluar la capacidad de adsorción de los carbones de pepas de níspero activado con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> a diferentes condiciones (tres relaciones de impregnación y tres temperaturas de activación), serie NF, y determinar la influencia de los parámetros: tiempo, pH de la solución, Relación masa de carbón/volumen de la solución y concentración inicial de Cd(II) en la solución, sobre el proceso de adsorción. Luego modelar los datos cinéticos y de isoterma para comprender los fenómenos que están implicados en el proceso adsorptivo que es específico del sistema CA-Cd(II), para promover su aplicación en efluentes reales.	Los carbones obtenidos de pepa de níspero ( <i>Mespilus communi</i> ) activados con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , serie NF, tienen adecuada capacidad de adsorción de Cd(II) y los parámetros tanto de la síntesis de los carbones como los del proceso mismo de adsorción ejercen influencia en la capacidad de remoción, además éste proceso involucra fenómenos típicos.	<p><b>Variables dependientes:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Tiempo</li> <li>-pH de la solución</li> <li>-Relación masa carbón/volumen solución</li> <li>-Concentración inicial del adsorbato en la solución.</li> </ul> <p><b>Variable independiente:</b></p> <p>Capacidad de adsorción de Cd(II).</p>	<p>Tipo de investigación aplicada. El diseño es experimental con tratamiento de datos estadístico Correlacional. Se realizarán experimentos por duplicado con las variables elegidas: tiempo, pH, relación masa de carbón/volumen de la solución y Concentración inicial de Cd(II) en la solución. Se promediarán los resultados.</p> <p>X = Experimentos (V.I.)</p> <p>Tiempo de equilibrio: 1 exp. para 8 puntos = 1 exp.</p> <p>Determinación de pH: 1 exp. a 5 valores de pH = 5 exp.</p> <p>Determinación de la dosis de biosorbente: 1 exp. con 4 dosis = 4 exp.</p> <p>Determinación de isotermas: 1 exp. con 6 Co iniciales de adsorbato = 6 exp.</p> <p>O Mediciones (V.D.)</p>

Fuente: La autora.

TABLA N° 10.1  
COMPARACIÓN DEL ANÁLISIS PRÓXIMO DEL PRECURSOR Y DE  
LOS CAs. SERIE NF.

Muestra	Análisis próximo (% en peso)			
	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Precursor	2,93	81,33	0,46	15,28
NF0,54-300	2,71	43,58	9,56	44,15
NF0,54-500	2,28	36,68	9,60	51,44
NF0,67-400	2,91	26,91	12,47	57,71
NF0,67-500	2,6	26,84	12,18	58,38
NF0,94-400	2,02	21,81	12,66	58,95
NF0,94-500	2,86	21,70	8,53	59,01

Fuente: La autora en DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.

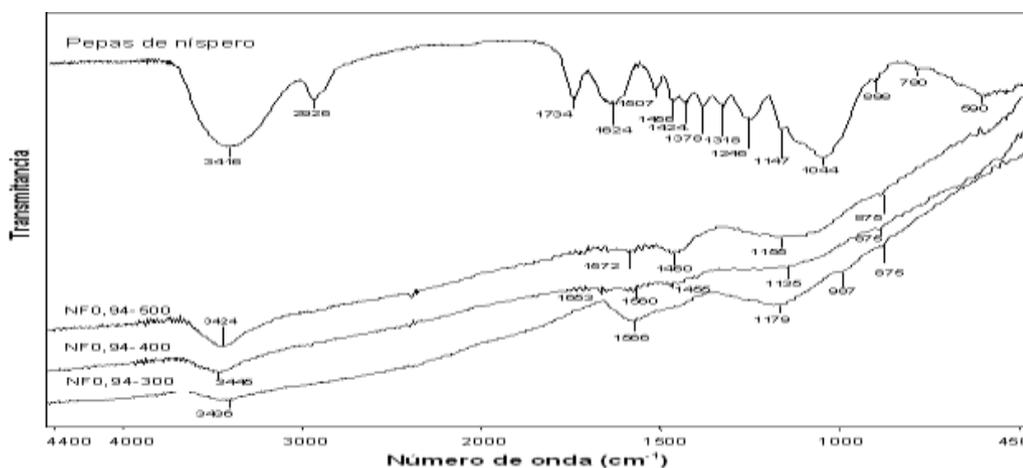
TABLA N° 10.2  
GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DE LOS CAs SERIE NF.

CA	Grupos ácidos (mmol g <sup>-1</sup> )	Grupos básicos (mmol g <sup>-1</sup> )
NF0,54-300	1,71	ND
NF0,54-400	1,67	ND
NF0,54-500	1,42	0,26
NF0,67-300	1,08	ND
NF0,67-400	1,13	0,36
NF0,67-500	0,66	0,34
NF0,94-300	0,92	0,4x10 <sup>-2</sup>
NF0,94-400	1,28	0,26
NF0,94-500	1,27	0,37x10 <sup>-1</sup>

ND = No detectado

Fuente: La autora en DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.

FIGURA N° 10.1  
ESPECTROS FTIR DEL PRECURSOR Y DE LOS CAs DE LA SERIE NF0,94



Fuente: La autora en DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.

TABLA N° 10.3

BANDAS DEL ESPECTRO FTIR DE LOS CAs SERIE NF0,94 Y ASIGNACIONES.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3436, 3445, 3424	Tensión del enlace O-H fenólico
1653	Tensión del enlace C=O quinónico o C=C vinílico o aromático
1566, 1560, 1572	Vibración combinadas de tensión del enlace C=O conjugado y de anillos aromáticos
1455, 1460	Tensión del H enlazado a grupos P=O de fosfatos o polifosfatos o tensión en enlaces P-O-C (aromático)
1179, 1135, 1155	Flexión fuera del plano, del enlace C-H de anillo aromático
875	Tensión en vinilo -CH=CH <sub>2</sub>

Fuente: *La autora en DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.*

TABLA N° 10.4

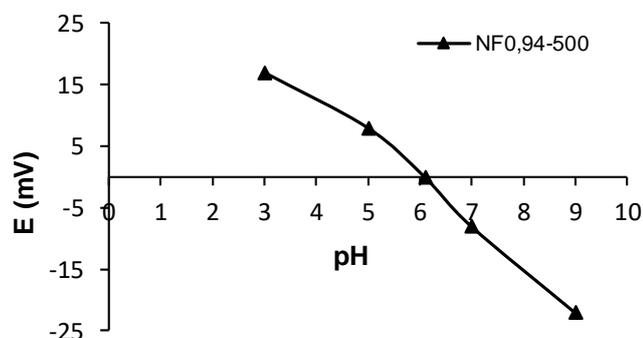
CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE LOS CAs SERIE NF

CA	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{p_{total}}$ (cc g <sup>-1</sup> )	$V_{micro}$ (cc g <sup>-1</sup> )	$V_{meso}$ (cc g <sup>-1</sup> )	$Dp_{BET}$ (Å)
NF0,54-300	535	0,24	0,21	0,03	17,9
NF0,54-400	587	0,26	0,23	0,03	17,7
NF0,54-500	570	0,29	0,22	0,07	20,4
NF0,67-300	668	0,32	0,25	0,07	19,2
NF0,67-400	735	0,40	0,34	0,06	21,8
NF0,67-500	724	0,34	0,29	0,05	18,8
NF0,94-300	677	0,38	0,31	0,07	22,5
NF0,94-400	849	0,5	0,38	0,12	23,6
NF0,94-500	963	0,46	0,37	0,09	19,1

Fuente: *La autora en DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.*

FIGURA N° 10.2

EFFECTO DEL PH SOBRE EL POTENCIAL ZETA DEL CA NF0,94-500



Fuente: *La autora en DELGADILLO<sup>a</sup>, 2011.*