# PORTADA EXTERNA





Implementación de nanoadsorbentes en un



# La presente obra está bajo la licencia: https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es

# CC BY-NC-ND 4.0 DEED

# Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

# Usted es libre de:

Compartir – copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

# Bajo los siguientes términos:

Atribución — Usted debe dar <u>crédito de manera adecuada</u>, brindar un enlace a la licencia, e <u>indicar si se han realizado cambios</u>. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con propósitos comerciales.

**SinDerivadas** — Si <u>remezcla, transforma o crea a partir</u> del material, no podrá distribuir el material modificado.

**No hay restricciones adicionales** — No puede aplicar términos legales ni <u>medidas tecnológicas</u> que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

# Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una <u>excepción o limitación</u> aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como <u>publicidad, privacidad, o derechos morales</u> pueden limitar la forma en que utilice el material.



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería



"Implementación de nanoadsorbentes en un filtro modular en etapas para la remoción de cr<sup>6+</sup> en aguas residuales"

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener

el grado de: M.C. (NANOTECNOLOGÍA)

# Presenta

Adrián Ferrucio García Morales

# Dirigido por:

Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Dr. José Alberto Rodríguez Morales Presidente

Dr. Carlos Guzmán Martínez Secretario

<u>Dra. Janet Ledesma García</u> Vocal

Dra. Alejandra Álvarez López Suplente 1

M.C. José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez Suplente 2

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

6
7
8
9
0
0
1 3
6
7
8
9 22
23
23 24
24
24
24
24
25
26
26
27

Recursos	27
Equipos	27
Químicos de laboratorio	27
Renovables	27
Agua	27
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
Análisis termogravimétrico	
Espectroscopía infrarroja	30
Análisis Uv Vis	36
Determinación de la curva de calibración	38
Cinética de remoción	40
Constantes de cinética de remoción	44
Análisis Uv vis en muestras sólidas	45
Espectroscopía Ramman	45
Isotermas de adsorción	46
Análisis estadístico ANOVA	48
Desarrollo del filtro modular	51
Conclusiones	53
Bibliografía	55
APÉNDICE	61
Espectroscopía Uv-vis	61
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	62
Espectroscopía Raman	63
Análisis termogravimétrico	64
Análisis SBET	65

# Índice de figuras

Figura 1 Tratamiento de aguas residuales en México 2015 (Agua.org.mx)	. 11
Figura 2 Presencia de metales pesados en aguas residuales	. 13
Figura 3 Sistemas de filtración de metales pesados en aguas residuales	. 17
Figura 4 Diseño de un filtro con lechos empacados	. 19
Figura 5 Diferentes tipos de residuos agrícolas	. 21
Figura 6 Diagrama de flujo para la síntesis de nanoadsorbentes	. 25
Figura 7 Diagrama de flujo para el desarrollo del filtro modular	. 26
Figura 8 Análisis termogravimétrico de la cascara de naranja	. 28
Figura 9 Análisis termogravimétrico de cascara de cacahuate	. 29
Figura 10 IR de cascara de naranja pulverizada en su estado natural	. 30
Figura 11 IR de cascara de naranja calcinada a 200 ºC	. 31
Figura 12 IR de cascara de naranja calcinada a 250 ºC	. 32
Figura 13 IR de cascara de cacahuate pulverizada en su estado natural	. 33
Figura 14 IR de cascara de cacahuate calcinada a 200 $^{\circ}$ C	. 34
Figura 15 IR de cascara de cacahuate calcinada a 250 $^{\circ}$ C	. 35
Figura 16 Análisis espectrofotométrico ultravioleta-visible de cascara de naranja	. 36
Figura 17 Análisis espectrofotométrico ultravioleta-visible de cascara de cacahuate	. 37
Figura 18 Espectroscopia Uv-vis obtenida de alícuotas de diferente concentración	de
Cromo hexavalente	. 38
Figura 19 Ajuste lineal de la curva de calibración	. 39
Figura 20 Cinética de remoción de cromo hexavalente de cascara de naranja natural	40
Figura 21 Cinética de remoción de cromo hexavalente de	
cascara de naranja calcinada	. 41
Figura 22 Cinética de remoción de cromo hexavalente de	
cascara de cacahuate natural	. 42
Figura 23 Cinética de remoción de cromo hexavalente de	
cascara de cacahuate calcinado	. 43
Figura 24 Análisis Ramman a muestra de naranja calcinada en contacto con Cro	mo
hexavalente	. 45
Figura 25 Isoterma de adsorción de cascara de naranja calcinada	. 46
Figura 26 Isoterma de adsorción de cascara de cacahuate calcinada	. 47

Figura 27 Comparación de contrastes de la cinética de remoción	49
Figura 28 Efectos de los factores en la cinética de remoción	50
Figura 29 Diagrama de medidas para la impresión del filtro modular	51
Figura 30 Modelado 3D del filtro modular	52
Figura 31 Filtro modular ensamblado post impresión	52

# Índice de tablas y ecuaciones

Tabla 1 Límites máximos permisibles para metales pesados en agua según la norma 0	)03-
ECOL-1997	. 16
Tabla 2 Constantes de cinética de remoción de los distintos materiales	. 44
Tabla 3 Tamaño de poros de cascara de naranja y cacahuate calcinada	. 48

# Lista de abreviaturas

Cr <sup>6+</sup>	Cromo hexavalente	СС	Cacahuate calcinado
CN	Cacahuate natural	FTIR	Transformada de Fourier infrarrojo
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer	К	Constante de velocidad
Кс	Constante de velocidad	NC	Naranja Calcinada
ΝΝ	Naranja natural	PETG	polyethylene terephthalate glycol-modified
Ph	Potencial de hidrogeno	SBET	Superficie Brunauer- Emmett- Teller
TGA	Análisis termogravimétrico	Uv-vis	Ultravioleta- visible

# AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la inteligencia, motivación, perseverancia, y encaminarme en el camino que he tomado y poder llegar tan lejos y realizar un momento muy importante en mi vida.

A mi familia y pareja por apoyarme, cuidarme y motivarme para seguir adelante con mis estudios en los buenos momentos y malos momentos.

A mi director de Tesis José Alberto Rodríguez Morales que gracias por su consejo, guía, amistad y apoyo en todo lo necesario para poder llevar a cabo este proyecto.

Al Maestro José Alberto Isidoro Olvera Rodríguez por estar asesorandome de cerca, a su supervisión, guía, consejo, amistad, apoyo incondicional y buenos momentos ya que sin él no podría haber llevado a cabo este proyecto.

A mis sinodales: Dr. Carlos Guzmán Martínez, Dra. Janet Ledesma García y Dra. Alejandra Álvarez López, por sus consejos, apoyo y asesorarme durante la realización de este proyecto

A los docentes de la maestría, por transmitir todo su conocimiento y enseñanzas que he adquirido por lo que ahora me sirven para poder realizar un proyecto de tesis.

A mis amigos por los momentos divertidos, ayuda y motivación para hacer ameno estos años de esfuerzo.

A la Universidad Autónoma de Querétaro y sus espacios de estudio y trabajo, mi segunda casa y en donde he podido lograr una de mis mayores metas en la vida.

#### RESUMEN

En este trabajo se desarrollan nanomateriales adsorbentes a base de residuos agrícolas implementados a un filtro modular para la remoción de Cr<sup>6+</sup> en aguas residuales. Los nanomateriales adsorbentes se sintetizan mediante un método de molienda, tamizado, y pirolisis para obtener el tamaño de partícula. El diseño y fabricación del filtro modular se desarrolla mediante un software de modelado y en una impresora 3D respectivamente. Se evalúan las propiedades morfológicas y texturales mediante caracterización SBET. Se realiza la evaluación de adsorción tanto de los nanomateriales aislados, así como de los mismos implementados en el filtro modular como un sistema completo, mediante Uv-vis, con el cual se obtienen las capacidades de remoción de los nanomateriales y el filtro.

Palabras clave: Adsorción, Cromo, Tratamiento de agua, Filtración, Nanotecnología

## ABSTRACT

In this work, adsorbing nanomaterials based on agricultural waste are developed and used in a modular filter for the removal of Cr6+ in wastewater. The adsorbent nanomaterials are synthesized by a method of grinding, sieving and pyrolysis to obtain the desired particle size. The modular filter is designed and printed using modeling software and a 3D printer. The morphological and textural properties are evaluated by SBET. Subsequently, the adsorption evaluation of both the isolated nanomaterials and those implemented in the modular filter as a complete system is performed with UV-vis, which allows us to obtain the removal capacities of the nanomaterials and the filter.

**Keywords:** adsorption, chromium, water treatment, filtration, nanotechnology

#### JUSTIFICACIÓN

Uno de los problemas ambientales más importantes desde el comienzo de la revolución industrial ha sido la contaminación por metales pesados. El rápido desarrollo tecnológico, industrial y urbano ha llevado a un aumento de la peligrosa contaminación por iones de metales pesados en los suministros de agua del mundo. Debido a su capacidad para unir proteínas, ácidos nucleicos y pequeños metabolitos en organismos vivos, se sabe que los iones de metales pesados causan graves problemas de salud en animales y humanos. Los metales pesados están asociados con una variedad de problemas y preocupaciones, uno de los más básicos es la incapacidad del cuerpo para metabolizar los metales. Es una fuente de contaminación del agua que no se descompone naturalmente, mientras que tiene efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente. Estos efectos pueden incluir el fallo de órganos, cáncer, la destrucción del sistema nervioso, la interrupción de los sistemas de defensa del cuerpo y enfermedades potencialmente mortales. Los metales pesados pueden precipitarse fuera de sus huesos, grasa, músculos y articulaciones, causando muchas enfermedades y dificultades[1].

Existen diversas técnicas para la remoción de metales pesados como la filtración por membrana, electrodiálisis, osmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración, intercambio iónico, nanotubos de carbono, precipitación química, electrocoagulación, coagulación-floculación, electrofoculación, flotación, fotocatálisis y adsorción[2]. A pesar de la amplia gama de técnicas antes mencionadas, el mayor problema con la mayoría de métodos es que requieren altos costos energéticos, operacionales, difícil implementación a gran escala, desaprovechan gran cantidad de material, poco amigables con el medio ambiente, y que requieren agentes químicos que irónicamente contaminan más de lo que remedian[3], [4]. Debido a esto, el diseño de un filtro modular de lechos empacados con nanoadsorbentes a base de materia de residuo agrícola y síntesis de baja energía representan una alternativa sustentable, económica y de fácil implementación.

## **ANTECEDENTES**

#### Contaminación del agua

En México, las descargas de aguas residuales se dividen en municipales (abastecimiento público urbano y rural) y no municipales (otros usos como la industria de autoabastecimiento)[5]. Según datos oficiales, se trata el 52,7% de las aguas municipales y el 32% de las no municipales[6].

Según las previsiones, para 2030 habrá 9.200 millones de metros cúbicos de aguas residuales que, de ser tratadas y reutilizadas, reducirán la demanda en un 40%[7]. En 2015 se realizó un estudio donde se muestra en la Figura 1 el número de aguas residuales tratadas y no tratadas en México.

Es necesario reducir la cantidad de aguas residuales y mejorar el proceso de los tratamientos, no solo por el bienestar social y la protección del medio ambiente, sino también por razones económicas y de seguridad en la población [8].

La reducción de la contaminación del agua requiere una inversión significativa en la infraestructura utilizada para el tratamiento de las aguas residuales, lo que significa un ahorro en los servicios médicos que deben brindarse en el tratamiento de las enfermedades diarreicas causadas por el agua y los productos contaminados.

Invertir en la infraestructura necesaria para aumentar la capacidad de tratamiento de aguas residuales puede generar beneficios a largo plazo al reducir la contaminación, el desarrollo excesivo y el costo del transporte del agua. Estos costos aumentarán gradualmente con el crecimiento de la población, especialmente en áreas urbanas, a medida que aumenta el estrés hídrico.

Se generan ahorros considerables a través del tratamiento de aguas residuales, al liberar agua de primer uso para actividades como la limpieza y el riego, reducir la presión del agua y la sobreexplotación de los acuíferos, y prevenir la contaminación del agua y las enfermedades, así como ayudar al bienestar ambiental y comunitario[9].



# TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN MÉXICO 2015

Figura 1 Tratamiento de aguas residuales en México 2015 (Agua.org.mx)

#### **Metales pesados**

Los metales pesados son los principales causantes de estas enfermedades y daños a la salud[10]. Estos se consideran por ser elementos que contienen una masa especifica de 5 g/cm<sup>3</sup> o más por lo que son 5 veces más densos que el agua[11], [12]. Los metales pesados mantienen el metabolismo del cuerpo humano funcionando correctamente como el cobre, que es esencial para la formación de hemoglobina, el metabolismo de los carbohidratos, pero si estos están presentes en exceso, causa daño celular[13]. Del mismo modo, muchos metales pesados también son esenciales para las plantas, ya que actúan como cofactor, activan la reacción enzimática y muestran ductilidad, conductividad y proporcionan estabilidad catiónica[1].

Sin embargo, estos metales presentes en más de la concentración requerida, muestran toxicidad. Las deficiencias de metales pesados esenciales afectan la salud humana y las productividades agrícolas[14], [15], [16]. Los metales no esenciales muestran un efecto tóxico incluso a bajas concentraciones ya que no se metabolizan en otros compuestos ni se descomponen en el medio ambiente. Debido a la aplicación industrial, doméstica, agrícola, medicinal, tecnológica o eventos como explosiones volcánicas y meteorización de rocas, se lanzan pesados metales en el ecosistema[17], [18], [19].

Los metales pesados son peligrosos, no biodegradables y están presentes en el medio ambiente durante mucho tiempo. Los metales pesados en el ecosistema forman una cadena de contaminación en una industria cíclica en la atmósfera, suelo, agua, alimentos y humanos como se muestra en la figura 2 [20].

Los contaminantes de metales pesados también restringen el crecimiento de las plantas. Los metales presentes en una mayor concentración en el suelo, afectan la germinación de semillas del sistema vegetal, el crecimiento de las plantas, la producción, los elementos fisiológicos, bioquímicos y genéticos[21].

# PRESENCIA DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES



Figura 2 Presencia de metales pesados en aguas residuales

# **Cromo Hexavalente**

El cromo (Cr) es un elemento que pertenece al grupo de los metales pesados. Su estado de oxidación oscila entre -2 y +6, sin embargo, se encuentra en la naturaleza en sus formas más estables: cromo trivalente ( $Cr^{3+}$ ) y cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ )[22]. El  $Cr^{3+}$  juega un papel importante en la nutrición, por otro lado, el  $Cr^{6+}$  y sus compuestos se utilizan ampliamente con fines industriales debido a su capacidad para impartir dureza y resistencia a la corrosión a otros metales y darles una apariencia brillante. Estos compuestos se encuentran comúnmente en las industrias de galvanoplastia, cuero, metalurgia, cromato, pigmentos, cemento, armas, municiones, soldadura y fertilizantes, por nombrar sólo algunos ejemplos[23]. A pesar de su uso generalizado, el Cr<sup>6+</sup> es 100 veces más tóxico que el Cr<sup>3+</sup> y está clasificado por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) como carcinógeno del Grupo I para los seres humanos. Se han asociado varios efectos adversos para la salud, como dermatitis, problemas de la mucosa nasal, riñones y hígado, así como aberraciones hematológicas y cromosómicas[23].

La inhalación, y el contacto con la piel son las principales vías de exposición ocupacional. La frecuencia de los efectos sobre la salud de los humanos depende de la vía inicial de exposición. Para la exposición no ocupacional, el sitio de exposición más común es el tracto gastrointestinal a través de agua y alimentos contaminados, se han reportado ciertos efectos como úlceras en la boca, indigestión, necrosis tubular aguda, vómitos, dolor abdominal, insuficiencia renal e incluso la muerte.

De acuerdo a Bloomfield y Blum (1928), en Estados Unidos se examinaron seis industrias del cromo y se estudia a 23 personas. Se ha informado que 14 de los trabajadores trabajaron allí durante 2 a 7 horas al día con manipulación continua de ácido crómico, debido al cual se genera Cr<sup>6+</sup> en un rango de 0,12 a 5,6 mg/m3. Estos trabajadores sufrieron muchos problemas como tabique perforado, daño al tejido nasal, mucosa inflamada, hemorragia nasal y tabique ulcerado. Los 9 trabajadores restantes reportaron sólo mucosa inflamada porque no manipulan el cromo directamente. En estudios recientes se ha aclarado que la Cr<sup>6+</sup> es responsable del asma, sibilancias, tos y otros problemas respiratorios[22].

En 1987, B. Sjögren seleccionó un grupo de 234 soldadores que trabajaban con acero inoxidable y estaban expuestos a altas concentraciones de cromo. Según un estudio anterior, la exposición de estos soldadores al cromo hexavalente superaba a menudo los 20 µg/m<sup>3</sup>. También se seleccionó otro grupo compuesto por 208 soldadores de cadenas expuestos a bajas concentraciones de cromo. Los participantes de ambos grupos habían soldado durante al menos cinco años entre 1950 y 1965 y fueron seguidos de su mortalidad hasta diciembre de 1984. Cinco muertes debidas a tumores pulmonares ocurrieron entre los soldadores expuestos a altos niveles de cromo. Esta cifra es significativamente mayor que la muerte entre soldadores expuestos a bajos niveles de

cromo. Por tanto, la exposición a los humos de soldadura de acero inoxidable podría estar asociada con una mayor incidencia de tumores pulmonares[24].

En 1989, se realizó un estudio por la Universidad Nacional Autónoma de México para determinar el impacto ambiental de los residuos de Cr de una planta procesadora de mineral de cromo (Cromatos de México) sobre la población humana que habita en los alrededores. Los resultados de este estudio proporcionaron la primera evidencia cuantitativa de la transferencia de Cr a la atmósfera, al suelo y posteriormente al agua subterránea. Las concentraciones atmosféricas de Cr oscilaron entre 0,25 y 0,39 µg m-3, siete veces más que la concentración encontrada en el área de control. La mayoría de las muestras de agua de pozo (90%) tenían una concentración de Cr superior al límite de agua potable de 0,05 mg L<sup>-1</sup>. La alta concentración de Cr en el ambiente podría ser responsable de la alta concentración de este metal en orina (18,6 ng mL<sup>-1</sup>) y cabello (4,3 µg g<sup>-1</sup>) encontrada en los habitantes de esta zona contaminada. Estos resultados se compararon mediante análisis estadístico (prueba de rangos con signo de Wilcoxon) con los de los habitantes de una zona libre de Cr.

Se encontró una diferencia significativa de p < 0,01 entre estas dos poblaciones. En relación con las concentraciones promedio en cabello (1.4  $\mu$ g g<sup>-1</sup>) y orina (2.0 a 6.0 ng mL<sup>-1</sup>), que se consideran normales para una población no expuesta en Estados Unidos, entre el 70 y el 80% de los residentes en las zonas urbanas mexicanas, la zona industrial tuvo niveles más altos.

La alta concentración de Cr<sup>6+</sup> en la orina encontrada en los trabajadores de la planta procesadora de mineral de cromo muestra la falta de un sistema eficiente de control de la contaminación. Por lo tanto, los niveles de Cr<sup>6+</sup> encontrados en la orina y el cabello pueden usarse como indicadores de exposición ambiental[25].

La población general puede estar expuesta a diversas fuentes de contaminación por cromo hexavalente, así como el personal que trabaja en industrias como la galvanoplastia, la peletería, la metalurgia, los pigmentos de cromato, el cemento, las armas y municiones, etc. que corren un mayor riesgo debido a una mayor exposición al metal. Estos hechos remarcan la importancia de desarrollar un sistema sustentable y eficaz capaz de remover este contaminante.

# Regulación oficial mexicana de contaminantes en aguas residuales

La norma NOM-001-SEMARNAT-1996 es la norma que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos, con el objetivo de proteger el medio ambiente y la salud de la población, así como los procedimientos de identificación, clasificación y listado de residuos peligrosos; Los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales son establecidas en la Tabla 1. Esta norma es de observancia obligatoria para las entidades públicas responsables de su tratamiento y reúso[26].

Metal	Ríos Riego, uso urbano	Embalses Riego, uso urbano	Aguas costeras (ppm)	Suelos (ppm)
	(ppm)	(ppm)		
Cobre	4 - 6	4 - 6	4 - 6	4 - 6
Níquel	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4
Plomo	0.5 - 1	0.5 - 1	0.5 - 1	0.2 - 0.4
Zinc	10 - 20	10 - 20	10 - 20	10 - 20
Cromo	1 - 1.5	1 - 1.5	1 - 1.5	1 1.5

Tabla 1 Límites máximos permisibles para metales pesados en agua según la norma 003-ECOL-1997.

# Sistemas de filtración

La clasificación de las tecnologías para el tratamiento de metales pesados en aguas residuales depende de diferentes factores, se clasifican en tecnologías comúnmente utilizadas para remover estos contaminantes en la Figura 3 [2].



Figura 3 Sistemas de filtración de metales pesados en aguas residuales

La filtración por adsorción puede eliminar una amplia variedad de contaminantes con alta capacidad, cinética rápida y selectiva según el adsorbente, y su rendimiento también depende del adsorbente, principalmente debido a su estructura física[27].

Materiales como carbón activado, arcillas, biopolímeros, zeolitas, perlas de sílice y residuos vegetales o lignocelulósicos son algunos de los adsorbentes, generalmente con diferentes procesos de modificación química, comúnmente utilizados para eliminar colorantes iónicos, sustancias radiactivas y otros contaminantes orgánicos e inorgánicos muy importantes como los metales pesados[28]. Se ha demostrado que los adsorbentes a base de residuo agrícola eficaces para la eliminación de metales pesado debido a su área de superficie porosa que varía de 500 a 1.500 m<sup>2</sup>/g y la presencia de un amplio espectro de superficies funcionales[29].

#### Filtro modular

La filtración consiste en la remoción de partículas suspendidas y coloidales presentes en una suspensión acuosa que escurre a través de un medio poroso. En general, la filtración es la operación final que se realiza en una planta de tratamiento de agua de calidad coincidente con los patrones de potabilidad.

El filtro modular o lechos empacados son componentes que se adicionan dentro de un artefacto tipo columna con el objetivo de retener y remover sustancias tóxicas en el tratamiento de aguas como se observa en la Figura 4. Previo a la colocación de los lechos, se les hacen pruebas de adsorción por medio de agitación constante de una solución que contiene tanto el adsorbente como el adsorbato hasta que alcancen el equilibrio.

En la industria, una columna empacada es un tipo de lecho empacado que se utiliza para realizar procesos de separación, como la adsorción, y la destilación. Una columna empaquetada es un recipiente a presión que tiene una sección empaquetada.

El empaque se puede llenar aleatoriamente con objetos pequeños o, de lo contrario, puede ser un empaque estructurado diseñado específicamente. Los lechos empacados también pueden contener partículas de catalizador o adsorbentes, como gránulos de zeolita, carbón activado granular, etc.

La ventaja de usar un reactor de lecho empacado es la mayor conversión por peso de catalizador que otros reactores catalíticos. La conversión se basa en la cantidad de catalizador sólido en lugar del volumen del reactor. Este método resulta práctico y eficaz en aplicaciones industriales donde generalmente se trabajan bajo condiciones continuas[30].



Figura 4 Diseño de un filtro con lechos empacados

# Nanoadsorbentes a base de residuo agrícola

La naturaleza del adsorbente es un factor muy importante en el proceso de adsorción, donde el adsorbente determina la eficiencia, versatilidad y economía del proceso de adsorción. Aunque los adsorbentes tradicionales como el carbón activado, los minerales arcillosos, los materiales quelantes y el quitosano/zeolita natural pueden eliminar los cationes de metales pesados del agua o las aguas residuales, algunas propiedades, como la baja capacidad de adsorción, pueden reducir su eficiencia en las aplicaciones. Durante la última década, los nanomateriales, es decir, sustancias con tamaños de partículas entre 1 nm y 100 nm, se han utilizado para sortear las deficiencias de los adsorbentes tradicionales [28].

Los nanomateriales son adsorbentes efectivos debido a su área de superficie muy grande, múltiples sitios de adsorción, distancia de difusión corta, tamaño de poro ajustable y química superficial. La forma y morfología de los nanoadsorbentes también juegan un papel muy importante en su desempeño y eficiencia. Se han diseñado varias morfologías debido al delicado equilibrio entre la energía de las cargas polares, el área superficial y la deformación elástica. Estas propiedades químicas y físicas aumentan su aplicación como adsorbentes en comparación con los adsorbentes tradicionales [29].

Además, las propiedades intrínsecas de la superficie, la composición intrínseca, el tamaño aparente y la funcionalización externa de los materiales nanoadsorbentes influyen en gran medida en las propiedades materiales, físicas y químicas. Sin embargo, la naturaleza y distribución de los sitios activos de superficie, el tipo y número de grupos funcionales de los materiales nanoadsorbentes conducen a explicar el comportamiento y las propiedades de los materiales nanoadsorbentes tales como la ubicación de la mayoría de los átomos en la superficie, área superficial alta, actividad química alta, capacidad de adsorción alta y energía de unión superficial alta [30].

Se están eliminando los metales pesados de las soluciones acuosas y se está estudiando una amplia gama de desechos agrícolas para determinar las condiciones óptimas apropiadas. Sin embargo, se han propuesto e investigado los desechos agrícolas producidos localmente con una capacidad significativa de unión de contaminantes como una alternativa a los adsorbentes más costosos. Debido a la presencia de grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo en la superficie de los residuos agrícolas, pueden utilizarse como adsorbentes para la eliminación de metales pesados [31].

20

El uso de residuos agrícolas como adsorbentes de metales pesados es beneficioso para el tratamiento de aguas y aguas residuales y la gestión de residuos. En la Figura 5 se muestran las categorías de residuos agrícolas. El uso de desechos agrícolas como adsorbentes de metales pesados ha resultado útil. Los residuos agrícolas se producen en grandes cantidades, pero no tienen valor desde una perspectiva financiera [32].



Figura 5 Diferentes tipos de residuos agrícolas

El residuo agrícola se compone principalmente de lignina, celulosa, hemicelulosa y algunas proteínas que las convierten en bioadsorbentes efectivos para cationes de metales pesados debido a sus grupos hidroxilos y amino que forman puntos de quelación. Varias biomasas investigadas para su posible aplicación en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de metales pesados incluyen tanto la cáscara de naranja, cacahuate y residuo de girasol[31], [32], [33].

#### Cascara de naranja

La cascara de naranja es uno de los residuos de biomasa más valiosos. A nivel mundial, las naranjas representan el 75% de todos los cítricos y México es uno de los principales productores. Según el reporte de pérdidas y desperdicios de alimentos de México del Banco Mundial, al año se desperdician 927 mil toneladas de naranja (es decir, se pierde el 22.3% de la naranja que se produce)[34]. Así mismo, según la Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO), la producción anual a nivel mundial de naranja en 2010 se proyectó en 66,4 millones de toneladas, lo que se traduce en aproximadamente 32 millones de toneladas de cáscaras como desperdicio[35]. La gran cantidad de cáscaras de naranja resultantes es el motivo por el que las utilizamos como materia prima en este proyecto. Las cáscaras de naranja están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina[36]. Dado que se cree que los sitios de unión activos de los metales son los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo de la celulosa, la cascara de naranja ha demostrado ser muy prometedora para mejorar la capacidad de remoción de metales pesados en aguas residuales[37].

#### Cascara de cacahuate

Las cáscaras de cacahuate son una biomasa sostenible, de bajo costo y abundantemente disponible. En 2017 se estimó que se produjeron 45 millones de toneladas de cacahuate en todo el mundo. Dado que las cascaras representan entre el 21% y el 29% del peso total del cacahuate, en 2017 se produjeron al menos 9,4 millones de toneladas[38]. En 2021 en México, La Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural informó que al término del presente ciclo agrícola se estima que la producción nacional de cacahuate superará las 100 mil toneladas[39]. Las cascaras de cacahuate constan de cuatro componentes estructurales principales. Estas cuatro capas son el pericarpio, el exocarpio, el mesocarpio y el endocarpio, dispuestos en orden de las capas más externas a las más internas. Juntas, estas capas contienen diferentes proporciones de materiales celulósicos como lignina, celulosa y hemicelulosa, las cuales se ha demostrado que

tienen afinidad por cationes metálicos debido a sus grupos funcionales, por tanto, proporciona un material absorbente de bajo coste[38].

#### Mecanismos de adsorción

Explorar nuevos adsorbentes para obtener sistemas de adsorción ideales requiere establecer una relación de equilibrio de adsorción adecuada, lo que se considera una necesidad absoluta para predecir los parámetros de adsorción y comparar cuantitativamente el comportamiento de los adsorbentes en diversas condiciones experimentales[40].

## Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se pueden utilizar para describir el mecanismo de acción que se produce entre la superficie adsorbente y los iones de metales pesados. A una temperatura y pH dados, una isoterma de adsorción mostrará cuánto adsorbato se elimina de una solución acuosa cuando el sistema está en equilibrio por unidad de masa[41].

Predecir isotermas adecuadas para el estado de equilibrio de un sistema de adsorción es el paso más crítico en la optimización y el diseño de procesos de adsorción, adsorbato y adsorbente. Los parámetros fisicoquímicos y termodinámicos para varias isotermas ayudan a explicar el mecanismo de adsorción, la calidad de la superficie del adsorbato y la afinidad[42].

Una isoterma de adsorción relaciona la cantidad de material adsorbido con la concentración de adsorbente a una temperatura constante. Las isotermas de Langmuir y Freundlich, también conocidas como isotermas teóricas de dos parámetros, son las isotermas más utilizadas en el estudio de sistemas de fase líquida/sólida[43].

23

# Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción contribuye al desarrollo de sistemas de adsorción. Esto aclara la tasa de adsorción y el mecanismo de adsorción. La cinética de adsorción es un aspecto clave que determina la eficiencia de los adsorbentes, como factor físico, regula el proceso de difusión definiendo la tasa de adsorción. La cinética también explica cuánto tiempo permanece el adsorbato en la interfaz de solución sólida. Los programas secuenciales o paralelos pueden variar la tasa de adsorción[44].

# HIPÓTESIS

La incorporación de nanoestructuras en las fases de un sistema de filtro modular, mejorará la eficacia en la remoción de Cr<sup>6+</sup> en los efluentes acuosos.

# **OBJETIVOS**

Desarrollar un filtro modular empaquetado en etapas con nanomateriales adsorbentes, capaz de remover Cr<sup>6+</sup> en aguas residuales.

# **Objetivos particulares**

- a) Realizar una síntesis para la obtención de nanomateriales adsorbentes.
- b) Determinar las características de morfología y tamaño de los materiales.
- c) Analizar la capacidad de remoción de cada nanomaterial.
- d) Diseño y fabricación de un filtro modular a través de la técnica impresión 3D.

# **METODOLOGÍA**

Se llevarán a cabo síntesis de 3 nanomateriales adsorbentes a base de residuo agrícola (cáscara de cacahuate y cascará de naranja) para posteriormente implementarlos al filtro modular a desarrollar. A continuación, se describirá a detalle la síntesis de los nanomateriales la cual se seguirá el mismo procedimiento para los 3 materiales a tratar.

#### Síntesis de nanoadsorbentes

La figura 6 muestra un diagrama de flujo donde muestra como los nanomateriales adsorbentes se sintetizarán a partir de un tratamiento térmico a 3 materiales procedentes de residuos agrícolas (cáscara de cacahuate, y cáscara de naranja). Estos serán recolectados en mercados locales de la ciudad de Querétaro, se lavarán para eliminar polvo, tierra, insectos y materia no deseada; se cortarán para posteriormente realizar la deshidratación, se calentarán en un horno a 50°C por 2 días, se les realizará la molienda y tamizado número 100 para obtener el tamaño deseado y eliminar fibras y partículas grandes, finalmente se le someterá a tratamiento térmico en un horno de convección a 300°C por 2 horas con una rampa de 2.5°C/min.



Figura 6 Diagrama de flujo para la síntesis de nanoadsorbentes

# Preparación de muestras para análisis uv-vis

Se prepararán los diferentes nanomateriales adsorbentes (cáscara de cacahuate, tallo de flor de girasol y cáscara de naranja). Se pesará 0.5 gramos de cada material y se pondrá en contacto con 0.03 L del agua estándar de Cr<sup>6+</sup> a diferentes concentraciones (1, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 ppm) y en agitación constante durante media hora.

# Desarrollo del filtro modular

El filtro se desarrollará a base del diagrama de la figura 7, mediante una impresión 3D utilizando filamento tipo PETG. El filtro será modelado en 3D mediante el software SolidWorks. Los parámetros de impresión a utilizar se describen a continuación:

- Resolución: 0.2mm
- Grosor de pared: 0.8mm
- Grosor de capa: 1.2mm
- Relleno: 35% tipo giroide
- Velocidad de impresión: 45mm/s

Posterior a la impresión, se implementarán los diferentes nanoadsorbentes a cada uno de los módulos.



Figura 7 Diagrama de flujo para el desarrollo del filtro modular

# Filtración

Para llevar a cabo la filtración se hará una disolución de la muestra madre de cromo total. Posteriormente se procederá a filtrar del agua residual y dejarla fluir hasta filtrar toda el agua.

# Recursos

# Equipos

- Impresora 3D de Creality3D mejorada Ender-3 V2
- Horno de calentamiento convencional
- Tamiz de malla 100
- Centrifugadora
- Horno de convección
- Parrilla eléctrica con agitación magnética
- Agitador magnético
- Vaso de precipitado
- Crisol

# Químicos de laboratorio

- Estándar de Cr<sup>6+</sup>
- Agua desionizada
- Papel filtro
- Tubos Ependorf
- Tiras para medir PH
- Termómetro

# Renovables

- Cascará de cacahuate
- Cascará de naranja

# Agua

• Disolución de agua destilada con estándar de Cr<sup>6+</sup>

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

# Análisis termogravimétrico

Se llevo a cabo un análisis termogravimétrico del material de cascara de naranja y cascara de cacahuate a fin de obtener la temperatura a la cual se degradan los grupos funcionales de los adsorbentes.



Figura 8 Análisis termogravimétrico de la cascara de naranja

El resultado del análisis TGA de la cascara de naranja se muestra en la figura 8. Durante la primera pérdida de peso fue entre la temperatura de 50 y 120 °C correspondiente a la perdida en peso de agua, aceites y pigmentos. La mayor cantidad de degradación se presente entre las temperaturas de 120 y 270 °C. Esta temperatura corresponde a la degradación de hemicelulosa y celulosa en la estructura de la naranja. Durante la tercera fase de degradación vista entre 270 y 350°C existe la perdida de lignina. No hay perdida significativa arriba de 450°C, esto por la presencia de moléculas de carbono inertes que usualmente son inalteradas a altas temperaturas. Esto confirma que el material puede ser tratado fácilmente a bajas temperaturas, lo que conlleva a una obtención de estructuras definidas de una manera más controlada.



Figura 9 Análisis termogravimétrico de cascara de cacahuate

La figura 9 muestra como la cáscara de cacahuate pudo mantenerse relativamente estables hasta casi 200 °C, momento en el que la curva de porcentaje en peso comienza una transición a una curva mucho más pronunciada. El pico máximo de degradación de la cascara de cacahuate fue 340 °C. Se utilizó la curva de peso derivada de la cáscara de cacahuate para identificar los componentes clave de la biomasa durante el proceso de degradación. Tras un análisis más detallado de esta curva, se observó que había tres zonas de pérdida de masa específicas, de 50 °C a 225 °C, 225 °C a 340 °C y 340 °C 416 °C que explicaban la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente.

# Espectroscopía infrarroja

Se realizó una espectroscopía infrarroja (FTIR) con el objetivo de identificar los grupos funcionales de los materiales orgánicos, cada uno tratado con un método de pirólisis a 200 °C y 250 °C.



Figura 10 IR de cascara de naranja pulverizada en su estado natural

El espectro IR de cascara de naranja en su estado natural mostrado en la figura 10 coincide con lo reportado en trabajos publicados[45], [46], [47]. La banda ancha mostrada en la región de 3600 a 3000 cm<sup>-1</sup> está asociada con la vibración de los grupos hidroxilos. Estos grupos OH se encuentran presentes en compuestos poliméricos como fenoles presentes pectina y celulosa en la cascara de la naranja. La banda en 2900 y 1300 cm<sup>-1</sup> son presentadas debidas a la vibración de CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, de las cadenas alifáticas, las cuales corresponden a la estructura de la lignina. La banda en 1750 y 1600 cm<sup>-1</sup> corresponden a C=O y C=C respectivamente, la cual esta última corresponde a la presencia de anillos aromáticos en la estructura de la lignina. Finalmente, la banda de 1000 cm<sup>-1</sup> corresponde a los grupos C-OH y C-OR presentes en algunos carbohidratos y polisacáridos.



Figura 11 IR de cascara de naranja calcinada a 200 ºC

El análisis IR de la cascara de naranja calcinada a 200 °C mostrado en la figura 11 muestra un espectro similar a la naranja natural, el primer cambio está en la disminución de la banda de hidroxilos en el rango de 3600 a 3000 cm<sup>-1</sup>, esto debido a la eliminación de estos grupos funcionales durante el tratamiento térmico, el siguiente cambio notorio que se puede observar es en el aumento de las señales de C=O, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> y C=C, debido al aumento de concentración de estos grupos en el material al degradarse otros grupos funcionales como el C-OH y C-OR por el tratamiento térmico.



Figura 12 IR de cascara de naranja calcinada a 250 ºC

La figura 12 muestra un análisis IR muy similar al de la naranja calcinada a 200 <sup>o</sup>C. Solo se muestra una disminución en la banda de 2900 cm<sup>-1</sup>. Este análisis demuestra que a pesar de calcinarse la muestra a 250 <sup>o</sup>C aún se conservan los grupos funcionales asociados a la lignina.



Figura 13 IR de cascara de cacahuate pulverizada en su estado natural

El espectro IR de cascara de cacahuate en su estado natural mostrado en la figura 13 coincide con lo reportado en trabajos publicados[48]. La banda mostrada en 3300 cm<sup>-1</sup> determina la presencia de vibraciones de estiramiento OH debido a los enlaces de hidrógeno en las macromoléculas poliméricas como la celulosa, la lignina y la pectina.

La banda en 1600 cm<sup>-1</sup> representa vibraciones de estiramiento del enlace C=O de los grupos carbonilo de la lignina. En 1460 cm<sup>-1</sup> se encuentran vibraciones C-H las cuales se deben a las porciones alifáticas de lignina. Finalmente, en el pico de 1030 cm<sup>-1</sup> se encuentran las vibraciones C-OH cuyo grupo se encuentra en la celulosa y hemicelulosa.



#### Figura 14 IR de cascara de cacahuate calcinada a 200 ºC

En el análisis a la cascara calcinada a 200 °C en la figura 14, muestra un comportamiento similar al de la naranja calcinada, la banda de 3600 a 3000 cm<sup>-1</sup> mostro

una disminución, esto debido a la degradación de grupos hidroxilo, así como la degradación de los grupos carbonilo. La banda de 1450 cm<sup>-1</sup> de los grupos CH muestra un aumento en su señal debido a la degradación de los demás grupos, aumentando su intensidad.



Figura 15 IR de cascara de cacahuate calcinada a 250 ºC

La figura 15 muestra como siguen conservándose los grupos funcionales asociados a la lignina a pesar de aumentar el tratamiento térmico del material a 250 °C y no haber un cambio significativo en las bandas.

### Análisis Uv Vis

Se le realizo un análisis de espectrofotometría ultravioleta-visible a la cascara de naranja y cacahuate a fin de obtener la banda característica de cada material.



# Uv-vis Cascara de Naranja

Figura 16 Análisis espectrofotométrico ultravioleta-visible de cascara de naranja

El espectro de absorbancia UV-Vis de la cáscara de naranja en la figura 16 muestra señales particulares de fenólicos en λmax 334 nm que se deben a la transición localizada dentro del sistema de anillos, mientras que otra absorbancia a 283 nm se debe a la transición relacionada con el anillo de benzoílo del sistema, lo que demuestra que obtenemos las señales de cascara de naranja reportadas en la bibliografía[49].



Figura 17 Análisis espectrofotométrico ultravioleta-visible de cascara de cacahuate

El análisis espectral en la figura 17 indicó que se observó excitación electrónica a λmax = 322 nm, tal como se reporta en la bibliografía de la señal característica de la cascara de cacahuate[50].

# Determinación de la curva de calibración

Para realizar las pruebas de cinéticas de remoción, primero se procede a realizar una curva de calibración de acuerdo a la metodología propuesta, con el fin de poder obtener una extrapolación lineal de la concentración obtenida en los experimentos de cinética de remoción.



Espectroscopía Uv-vis Cr<sup>6+</sup>

Figura 18 Espectroscopia Uv-vis obtenida de alícuotas de diferente concentración de Cromo hexavalente

En la figura 18 se muestra el análisis de espectrofotometría ultravioleta-visible realizado a diferentes alícuotas de diferente concentración de cromo hexavalente, en la cual se obtuvo su señal característica de longitud de onda a los 365 nanómetros.



# Ajuste lineal de la curva

Figura 19 Ajuste lineal de la curva de calibración

Posterior a obtener los datos de absorbancia, se realizo un ajuste lineal para poder obtener la ecuación de la recta la cual se muestra en la figura 19. Despues de realizar el tratamiento matemático, se obtuvo la ecuación 1 de la recta que se ajusta a la curva de calibración:

$$x = \frac{y - 0.00539}{0.00593}$$

Ecuación 1 Ecuación de la recta obtenida a partir de la curva de calibración

Donde "y" es la absorbancia obtenida, y "x" es la concentración a determinar.

# Cinética de remoción

Una vez obtenida la ecuación de la recta se procedió a obtener las gráficas de cinética de remoción de cada uno de los materiales (NN, NC, CN, y CC). Las pruebas se llevaron a cabo por 120 minutos a diferentes concentraciones del ion cromo hexavalente.



Figura 20 Cinética de remoción de cromo hexavalente de cascara de naranja natural

La figura 20 muestra que la mayor eficiencia de remoción de iones Cr<sup>6+</sup> se logró a los 5 minutos para las concentraciones de 20ppm y 30ppm. Esto posiblemente a un efecto de sobresaturación de la concentración de iones, lo cual afecto el tiempo y eficiencia de remoción, el cual se ve reflejado en los valores de constante cinética obtenidos de este material, ya que se asocian con su comportamiento de remoción. A los 120 minutos se logró la mayor eficiencia de remoción para las concentraciones de 40ppm, 50ppm y 60ppm.



Remoción de Cr<sup>6+</sup> de naranja calcinada

Figura 21 Cinética de remoción de cromo hexavalente de cascara de naranja calcinada

En la figura 21 se muestra como la mayor eficiencia de remoción de todas las concentraciones del ion cromo se alcanzó a los 5 minutos y se mantuvo constante durante todo el tiempo de contacto. Esto ya que los sitios activos de adsorción aun no se saturaron con la concentración de cromo a la que se expuso el material, generando un comportamiento de remoción constante.



Figura 22 Cinética de remoción de cromo hexavalente de cascara de cacahuate natural

En la figura 22 el mayor porcentaje de remoción de todas las concentraciones se obtuvo a los 5 minutos y posteriormente hubo una decaída a lo largo del tiempo. Esta decaída en el porcentaje de remoción se puede deber a una desorción de los iones Cromo en el material.



Figura 23 Cinética de remoción de cromo hexavalente de cascara de cacahuate calcinado

En la figura 23 se aprecia un comportamiento similar en todas las concentraciones dando una mayor eficiencia a los 5 minutos, posteriormente se mantuvo constante a lo largo del tiempo a excepción de las 60ppm en la cual empezó a decaer a los 60 minutos. Similar a la naranja calcinada, este comportamiento se puede deber a la alta cantidad de sitios activos disponibles lo que permitió un comportamiento constante.

# Constantes de cinética de remoción

Para obtener las constantes de cinética que se muestran en la tabla 2 se utilizaron ecuaciones a partir de los datos obtenidos en las cinéticas de remoción de los materiales.

Tabla 2 Constantes de cinética de remoción de los distintos materiales

Materiales	kc	К
N N	51.2821	2.8261
N C	163.934	0.6703
C N	144.928	0.1966
CC	270.27	0.3033

Donde:

$$kc = \frac{1}{b} \text{ y } K = \frac{b}{m}$$

Ecuación 2 Ecuaciones para obtener las constantes de cinética de remoción

Las constantes *b* y *m* de la ecuación 2 fueron obtenidas a partir de la ecuacion de la recta generada de los datos de cinetíca de remoción realizados previamente. Donde kc es una constante que determina que entre mas alto el valor, a mayor velocidad adsorbe el material, mientras que K evalua que entre mas bajo sea el valor mas deficiente sera su adsorción.

Al realizar el analisis de los parametros cineticos de las reacciones se obtuvieron valores particulares para cada caso donde se sugiere que el comportamiento visto en la remocion de cr<sup>6+</sup> se comporta como una cinetica de Langmuir-Hinshelwood, Esto podria justificar los valores de remoción que se obtuvieron cercanos al 80%, lo cual al hacer el analisis de estos valores nos esta diciendo que tienen gran afinidad para adsorber pero

deficientes al momento de desorber, este comportamiento ayuda al proceso de remoción pero satura el sistema cuando llega cercano al 80%.

# Análisis Uv vis en muestras sólidas

Para detemerminar que hay una relación de interacción entre el ion cromo hexavalente y la cascara de naranja y cacahuate se realizo un estudio de espectrofotometria uv vis

# Espectroscopía Ramman



Figura 24 Análisis Ramman a muestra de naranja calcinada en contacto con Cromo hexavalente

En la figura 24 se puede observar el análisis de espectroscopía Ramman realizado en la muestra de naranja calcinada en contacto (NC Cr<sup>6+</sup>) y sin contacto (NC).

En la región de desplazamiento de 100 a 200 cm<sup>-1</sup> se pueden observar 3 señales características del cromo hexavalente en 100, 150 y 200 cm<sup>-1</sup>, lo que demuestra que hubo una retención del ion cromo por parte de la naranja calcinada.

# Isotermas de adsorción

Se realizó un análisis SBET para determinar el tamaño de poro, área superficial, e isoterma de adsorción de los materiales. El análisis se llevó a cabo en temperatura ambiente en una atmosfera Nitrogenada.



Isoterma de cascara de naranja calcinada

Figura 25 Isoterma de adsorción de cascara de naranja calcinada

Para la cascara de naranja calcinada mostrada en la figura 25 se obtuvo una isoterma del tipo V ya que este tipo de isotermas son convexas al eje de la presión relativa, también son características de interacciones débiles entre el adsorbato y adsorbente, aunque probablemente esto se deba a que el adsorbato es nitrógeno el cual es un gas inerte. El ciclo de histéresis corresponde al tipo C la cual es características de materiales poros esferoidales, pero con entradas de diferentes tamaños.



# Isoterma de cascara de cacahuate calcinada

Figura 26 Isoterma de adsorción de cascara de cacahuate calcinada

En el caso de la cascara de cacahuate mostrada en la figura 26 se obtuvo una isoterma del tipo V muy similar a la de la cascara de naranja, demostrando que tienen características de adsorción y desorción similares, así como su ciclo de histéresis.

# El resumen de los tamaños de poro de los materiales se muestra en la tabla 3

TAMAÑO DE PORO	NARANJA CALCINADA	CACAHUATE CALCINADO
Superficie adsorción	1.062 m²/g	10.426 m²/g
Superficie desorción	0.9938 m²/g	10.2543 m²/g
Volumen adsorción	0.008130 cm³/g	0.040168 cm³/g
Volumen desorción	0.007974 cm³/g	0.038960 cm³/g
Diámetro adsorción	30.6279 nm	15.4107 nm
Diámetro desorción	32.0960 nm	15.1974 nm

#### Tabla 3 Tamaño de poros de cascara de naranja y cacahuate calcinada

En la tabla se pueden observar los tamaños de poro de ambos materiales, los cuales son de gran superficie, demostrando que el tratamiento térmico logró conseguir una gran área superficial de poros logrando a su vez una mayor cantidad de sitios activos donde interactuar adsorbiendo el ion  $Cr^{+6}$ .

# Análisis estadístico ANOVA

Se realizó un estudio estadístico para determinar cuáles son las variables que representan una mayor significancia para la remoción del ion cromo hexavalente.



Factors

Figura 27 Comparación de contrastes de la cinética de remoción

Como se puede observar en la figura 27, hay 3 factores de significancia, el tiempo, concentración y el material. En el tiempo, se muestra que todos los valores del tiempo por encima de 0 minutos tienes una significancia positiva, es decir, favorecen la remoción de cromo hexavalente. En la concentración, se puede observar que a concentraciones de 20 y 40 ppm es donde menos tiene significancia, es decir, el sistema se ve menos favorecido. Finalmente, en el tipo de material, todos a excepción de la cascara de cacahuate natural tienen una significancia positiva con respecto a la media.



#### Figura 28 Efectos de los factores en la cinética de remoción

En la figura 28 se muestran las diferentes condiciones en la que los materiales son significativos al momento de realizar la cinética de remoción. En el factor del tiempo, los materiales calcinados no demostraron tener significancia a través del tiempo para la remoción, mientras que para los materiales en su estado natural si presentan un cambia significativo a lo largo del tiempo.

En el caso de la concentración, nuevamente los materiales calcinados demostraron no tener una significancia al momento de aumentar la concentración del ion cromo hexavalente, demostrando un comportamiento de alto espectro de adsorción, mientras que para los materiales naturales si cambia drásticamente su significancia en función de la concentración del ion.

# Desarrollo del filtro modular

Para la impresión del filtro modular, se tuvo que diseñar primero todas sus medidas como se muestra en la figura 29 y 30 mediante el software de modelado 3D SolidWorks.



Figura 29 Diagrama de medidas para la impresión del filtro modular



Figura 30 Modelado 3D del filtro modular

Una vez impreso el filtro mediante una impresora 3D se procedió a ensamblar y unir cada uno de los módulos del filtro como se muestra en la figura 31.



### Conclusiones

Mediante el método de síntesis propuesto se logró obtener un material nanoestructurado con características propias de un material adsorbente lo cual se comprobó mediante el análisis Uv-vis ya que se obtuvieron las señales características de los materiales previamente reportados, con esto se valida que se logró obtener la composición esperada; adicional a esto, mediante el análisis SBET se comprobó que las características morfológicas del material cumplen con los valores de tamaño de poro que se esperan para un material con estas características.

Como se mencionó el material cumple con las características morfológicas que se esperan ya que cumple con el tamaño de poro de 15 y 30nm para los materiales de cascara de cacahuate y naranja calcinada respectivamente, a su vez, se obtuvieron valores de superficie de 10 y 1m<sup>2</sup>/g para cada caso, estos valores obtenidos validan que tiene características deseadas para un material nano adsorbente. Por otra parte, mediante el análisis de las isotermas de adsorción las cuales fueron del tipo V, que son asociadas a materiales mesoporosos con un rango de tamaño de poro de 2 a 50nm, que acorde a la literatura, son tamaños eficientes para adsorción en estos materiales.

Se realizó el análisis de remoción obteniendo los mejores resultados para los materiales que tienen el proceso de calcinación, las cuales alcanzaron valores de remoción cercanas al 80%. Complementando con el análisis cinético, estos materiales demostraron tener unas mejores capacidades para el proceso de remoción, ya que respecto a los valores de constante cinética estos materiales cumplen con la propiedad de tener una buena adsorción, pero una desorción deficiente; estas características son deseables en materiales para la eliminación de metales pesados.

Se logró generar un filtro modular realizando un plano del diseño con las medidas adecuadas para su funcionamiento, el cual se llevó a cabo su modelamiento 3D asignando todas las medidas del esquema previo para imprimirlo mediante la técnica de impresión por extrusión con los parámetros más eficientes para obtener un filtro con propiedades como impermeabilidad, resistencia química, hermeticidad y durabilidad, las cuales son características deseables en un sistema de filtración.

Se logró modelar y obtener el sistema de filtración modular mediante impresión 3D, en este proceso se aseguró que el modelo cumpliera con las características de impermeabilidad, resistencia química, y hermeticidad, las cuales son necesarias para una eficiente remoción de metales pesados.

En lo general, se logró obtener un sistema de filtración modular capaz de remover cromo hexavalente de efluentes acuosos, mediante un filtro modular impreso en 3D empaquetado en etapas con materiales nanoadsorbentes, demostrando una mejora en la eficacia de remoción respecto a los sistemas tradicionales.

# Bibliografía

[1] S. J. Stohs y D. Bagchi, "Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions", *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 18, núm. 2, pp. 321–336, feb. 1995, doi: 10.1016/0891-5849(94)00159-H.

[2] D. I. Caviedes Rubio, R. A. Muñoz Calderón, A. Perdomo Gualtero, D. Rodríguez Acosta, y I. J. Sandoval Rojas, "Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión", *Ingeniería y Región*, vol. 13, núm. 1, p. 73, sep. 2015, doi: 10.25054/22161325.710.

[3] H. Qin, T. Hu, Y. Zhai, N. Lu, y J. Aliyeva, "The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review", *Environmental Pollution*, vol. 258, p. 113777, mar. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113777.

[4] N. S. Topare y V. S. Wadgaonkar, "A review on application of low-cost adsorbents for heavy metals removal from wastewater", *Materials Today: Proceedings*, sep. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.08.450.

[5] M. L. Leal-Acosta *et al.*, "Pesticides in water and sediments of Chacahua-Pastoria Lagoon System, Oaxaca, Mexico", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 174, p. 113177, ene. 2022, doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.113177.

[6] "Estadisticas-del-Agua-en-Mexico\_2016".

[7] "Agenda del agua 2030".

[8] "CUENTAS ECONÓMICAS Y ECOLÓGICAS DE MÉXICO 2015".

[9] "El agua residual puede generar beneficios para la gente, el medioambiente y las economías, según el Banco Mundial", World Bank. Consultado: el 11 de septiembre de 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.bancomundial.org/es/news/press-release/2020/03/19/wastewater-a-resource-that-can-pay-dividends-for-people-the-environment-and-economies-says-world-bank

[10] Kiran, R. Bharti, y R. Sharma, "Effect of heavy metals: An overview", *Materials Today: Proceedings*, vol. 51, pp. 880–885, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.06.278.

[11] S. S. Leonard, G. K. Harris, y X. Shi, "Metal-induced oxidative stress and signal transduction", *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 37, núm. 12, pp. 1921–1942, dic. 2004, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2004.09.010.

[12] "Toxicological Profile for Manganese", p. 556.

[13] P. Vasudevaraju, M. Govindaraju, A. P. Palanisamy, K. Sambamurti, y K. S. J. Rao, "Molecular toxicity of aluminium in relation to neurodegeneration", *INDIAN J MED RES*, p. 13, 2008.

[14] H.-G. Hoang *et al.*, "Human health risk simulation and assessment of heavy metal contamination in a river affected by industrial activities", *Environmental Pollution*, vol. 285, p. 117414, sep. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117414.

[15] S. Sharaf *et al.*, "Toxico-pathological effects of heavy metals from industrial drainage wastewater on vital organs of small ruminants in Lahore", *Environ Sci Pollut Res*, vol. 28, núm. 3, pp. 3533–3543, ene. 2021, doi: 10.1007/s11356-020-10051-4.

[16] N. Yin *et al.*, "Effect of gut microbiota on in vitro bioaccessibility of heavy metals and human health risk assessment from ingestion of contaminated soils", *Environmental Pollution*, vol. 279, p. 116943, jun. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116943.

[17] J. Ma, Y. Yan, X. Chen, Z. Niu, R. Yu, y G. Hu, "Incorporating bioaccessibility and source apportionment into human health risk assessment of heavy metals in urban dust of Xiamen, China", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 228, p. 112985, dic. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112985.

[18] S. Jiménez-Oyola *et al.*, "Probabilistic multi-pathway human health risk assessment due to heavy metal(loid)s in a traditional gold mining area in Ecuador", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 224, p. 112629, nov. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112629.

[19] Q. Liang *et al.*, "Ecological and human health risk assessment of heavy metals based on their source apportionment in cropland soils around an e-waste dismantling site, Southeast China", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 242, p. 113929, sep. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113929.

[20] A. L. Holmes, S. S. Wise', y J. R. Wise, "Carcinogenicity of hexavalent chromium", p. 20.

[21] T. Guidotti, J. McNamara, y M. Moses, "The interpretation of trace element analysis in body fluids", *The Indian journal of medical research*, vol. 128, pp. 524–32, nov. 2008. [22] "ISSN 2320-5407 International Journal of Advanced Research (2015), Volume 3, Issue 7, 167-172", *International Journal of Advanced Research*, vol. 3, núm. 7, 2015.

[23] C. C. Alvarez, M. E. Bravo Gómez, y A. Hernández Zavala, "Hexavalent chromium: Regulation and health effects", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 65, p. 126729, may 2021, doi: 10.1016/j.jtemb.2021.126729.

[24] B. Sjögren, A. Gustavsson, y L. Hedström, "Mortality in two cohorts of welders exposed to high- and low-levels of hexavalent chromium", *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, vol. 13, núm. 3, pp. 247–251, 1987.

[25] I. Rosas, R. Belmont, A. Baez, y R. Villalobos-Pietrini, "Some aspects of the environmental exposure to chromium residues in Mexico", *Water Air Soil Pollut*, vol. 48, núm. 3–4, dic. 1989, doi: 10.1007/BF00283344.

[26] "NOM 003 ECOL 1997".

[27] M. A. Al-Ghouti y D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, p. 122383, jul. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.

[28] W. S. Chai *et al.*, "A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application", *Journal of Cleaner Production*, vol. 296, p. 126589, may 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126589.

[29] H. El-Ramady *et al.*, "Agricultural Waste and its Nano-Management: Mini Review", *Egyptian Journal of Soil Science*, vol. 60, núm. 4, pp. 349–364, dic. 2020, doi: 10.21608/ejss.2020.46807.1397.

[30] J. Hoslett *et al.*, "Surface water filtration using granular media and membranes: A review", *Science of The Total Environment*, vol. 639, pp. 1268–1282, oct. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.247.

[31] S. Liang, X. Guo, y Q. Tian, "Adsorption of Pb2+ and Zn2+ from aqueous solutions by sulfured orange peel", *Desalination*, vol. 275, núm. 1, pp. 212–216, jul. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.03.001.

[32] Ş. Taşar, F. Kaya, y A. Özer, "Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, núm. 2, pp. 1018–1026, jun. 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.03.015.

[33] M. Jain, V. K. Garg, y K. Kadirvelu, "Chromium(VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, núm. 1, pp. 365–372, feb. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.048.

[34] "¿Sabes cuántas toneladas de comida tira México a la basura?", México, p. 1, el 2 de enero de 2018.

[35] E. Köseoğlu y C. Akmil-Başar, "Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass", *Advanced Powder Technology*, vol. 26, núm. 3, pp. 811–818, may 2015, doi: 10.1016/j.apt.2015.02.006.

[36] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, y W. Shao, "Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 317, núm. 1–3, pp. 512–521, mar. 2008, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.031.

[37] A. A. Abdelhafez y J. Li, "Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 61, pp. 367–375, abr. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.01.005.

[38] M. Picard, S. Thakur, M. Misra, D. F. Mielewski, y A. K. Mohanty, "Biocarbon from peanut hulls and their green composites with biobased poly(trimethylene terephthalate) (PTT)", *Sci Rep*, vol. 10, núm. 1, p. 3310, feb. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-59582-3.

[39] "Al cierre de 2021, la producción nacional de cacahuate superará las 100 mil toneladas: Agricultura", México, dic. 2021, p. 1. Consultado: el 4 de marzo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/agricultura/prensa/al-cierre-de-2021-la-produccion-nacional-de-cacahuate-superara-las-100-mil-toneladas-agricultura

[40] M. R. Lasheen, I. Y. El-Sherif, D. Y. Sabry, S. T. El-Wakeel, y M. F. El-Shahat, "Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study", *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, núm. 37, pp. 17421–17429, ago. 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1085446.

[41] G. M. Al-Senani y F. F. Al-Fawzan, "Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs", *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, vol. 44, núm. 3, pp. 187–194, sep. 2018, doi: 10.1016/j.ejar.2018.07.006.

[42] G. Sharma y Mu. Naushad, "Adsorptive removal of noxious cadmium ions from aqueous medium using activated carbon/zirconium oxide composite: Isotherm and kinetic modelling", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 310, p. 113025, jul. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113025.

[43] N. Kataria y V. K. Garg, "Optimization of Pb (II) and Cd (II) adsorption onto ZnO nanoflowers using central composite design: isotherms and kinetics modelling", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 271, pp. 228–239, dic. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.08.135.

[44] S. Azizi, M. Mahdavi Shahri, y R. Mohamad, "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies", *Molecules*, vol. 22, núm. 6, p. 831, jun. 2017, doi: 10.3390/molecules22060831.

[45] I. A. El Gheriany, F. Ahmad El Saqa, A. Abd El Razek Amer, y M. Hussein, "Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste", *Alexandria Engineering Journal*, vol. 59, núm. 2, pp. 925–932, abr. 2020, doi: 10.1016/j.aej.2020.03.024.

[46] C. Tejada-Tovar, Department of Chemical Engineering, University of Cartagena, Cartagena, Bolivar, Colombia, A. D. Gonzalez-Delgado, Department of Chemical Engineering, University of Cartagena, Cartagena, Bolivar, Colombia, A. Villabona-Ortiz, y Department of Chemical Engineering, University of Cartagena, Cartagena, Bolivar, Colombia, "Removal of Cr (VI) from aqueous solution using orange peel-based biosorbents", *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 11, núm. 13, pp. 1–13, abr. 2018, doi: 10.17485/ijst/2018/v11i13/121602.

[47] J. S. Yaradoddi *et al.*, "Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 17, pp. 3186–3197, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.09.016.

[48] Ş. Taşar y A. Özer, "A Thermodynamic and Kinetic Evaluation of the Adsorption of Pb(II) lons Using Peanut(Arachis Hypogaea) Shell-Based Biocharfrom

Aqueous Media", *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 29, núm. 1, pp. 293–305, oct. 2019, doi: 10.15244/pjoes/103027.

[49] N. Jayaprakash *et al.*, "One-step synthesis, characterisation, photocatalytic and bio-medical applications of ZnO nanoplates", *Materials Technology*, vol. 35, núm. 2, pp. 112–124, ene. 2020, doi: 10.1080/10667857.2019.1659533.

[50] S. K. Kyei, O. Akaranta, y G. Darko, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of peanut skin extract-azo-compounds", *Scientific African*, vol. 8, p. e00406, jul. 2020, doi: 10.1016/j.sciaf.2020.e00406.

# APÉNDICE

# Espectroscopía Uv-vis

La espectroscopia UV-Visible es una de las técnicas más ampliamente y más frecuentemente empleadas en el análisis químico.

Para que una substancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una substancia tenga color, es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras más. Por ejemplo: una solución es amarilla debido a que dentro de la región visible absorbe radiación en elrango de 435 a 480 nm. En este rango de longitud de onda se encuentra el color azul del visible, por lo que este compuesto absorbe el color azul y transmite los colores complementarios que dan origen al color amarillo de la solución mencionada

El espectro Visible y Ultravioleta tienen amplia aplicación y son técnicas que se emplean continuamente. El rango visible se considera de los 380 a los 750 nm mientras que el rango del Ultravioleta cercano o del Cuarzo es de 190 a 380 nm.



La base de la espectroscopia UV-Vis consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que, para una misma especie absorbente enuna celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

# Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada tanto en la industria como en los laboratorios académicos para comprender la estructura y la composición de las mezclas moleculares. La energía del infrarrojo medio modulada se utiliza para analizar una muestra mediante espectroscopia FTIR. Las energías de enlace vibratorio interatómico de las moléculas están directamente relacionadas con la frecuencia a la que la luz infrarroja se absorbe. El enlace puede absorber la energía de la luz infrarroja media cuando la energía del enlace vibratorio es equivalente. Una molécula absorbe diferentes longitudes de onda de radiación por infrarrojos (IR) porque sus diferentes enlaces vibran con energías diferentes.



Espectrómetro

# Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica molecular que usa la interacción de la luz con la materia para obtener información sobre la composición o las características de un material. Esta técnica, similar a la espectroscopia FTIR, utiliza la luz para obtener información sobre las características de un material. Mientras que la espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de la luz, la información proporcionada por la espectroscopia Raman proviene de un proceso de dispersión de la luz. Las vibraciones intramoleculares e intermoleculares se pueden conocer a través de la espectroscopia Raman. Tanto la espectroscopia FTIR como Raman ofrecen espectros distintivos de las vibraciones específicas de una molécula (conocidas como "huellas moleculares") y son útiles para identificar una sustancia.

Pero la espectroscopia Raman puede revelar más sobre los modos de frecuencia más bajos y las vibraciones. Esto ayuda a comprender mejor la red cristalina y la estructura molecular de la columna vertebral.

Los procesos de cristalización se monitorean utilizando espectroscopia Raman en línea para revelar la cinética y los mecanismos de reacción. La comprensión y optimización de respuestas sólidas se pueden lograr utilizando estos datos y herramientas de análisis.



# Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico en el que la masa de una muestra se mide en función de la temperatura o a una temperatura constante durante un período de tiempo determinado. Se utiliza para analizar las propiedades y composición de materiales, tasas de descomposición y evaporación, oxidación, pureza del material y muchas otras propiedades.

Un ejemplo de su utilidad lo encontramos a la hora de realizar investigaciones sobre nuevos materiales para seleccionar los más adecuados, como es el caso de la última tecnología en nuevos materiales para la conducción de la luz que hemos llevado a cabo.

TGA es una técnica utilizada para caracterizar materiales en diversas industrias como la farmacéutica, alimentaria, ambiental o petroquímica, ya que puede medir la composición, pureza, reacciones de descomposición, temperatura de descomposición y contenido de humedad absorbida del producto.

Sus principales usos incluyen la medición de la estabilidad térmica de materiales, el contenido de carga, el contenido de humedad y disolventes en polímeros y el porcentaje de composición de elementos en compuestos. Por tanto, tiene múltiples aplicaciones en control de calidad y pruebas.



# **Análisis SBET**

La teoría de superficie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de moléculas de gas en superficies sólidas y sirve como base para una importante técnica analítica para medir la superficie específica de los materiales. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller publicaron el primer artículo sobre la teoría BET en el Journal of the American Chemical Society. La teoría BET se aplica a sistemas de adsorción multicapa, generalmente utilizando gases de prueba que no reaccionan químicamente con ellos. La superficie del material sirve como adsorbatos para cuantificar la superficie específica. El nitrógeno es el adsorbato gaseoso más utilizado para el sondeo de superficies mediante métodos BET. Por lo tanto, el análisis BET estándar generalmente se realiza a la temperatura de ebullición del N2 (77 K). Aunque utilizados con menos frecuencia, se utilizan adsorbatos de sonda adicionales para permitir la medición de un área de superficie a diferentes temperaturas y escalas de medición. Estos incluyen agua, argón y dióxido de carbono. La cantidad de área de superficie específica que se puede encontrar utilizando la teoría BET puede depender de las moléculas de adsorbato utilizadas y su sección transversal de adsorción, ya que el área de superficie específica es una propiedad que depende de la escala y no tiene un valor verdadero único.

