

Evaluación de la capacidad de las espumas CVR-N/TiO₂ para adsorber iones de metales pesados para su potencial aplicación como filtros de limpieza de aguas residuales industriales.

Jhan Carlos Coronado Mejía

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Directora

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en ciencia y tecnología de materiales

Codirectores

Juvencio Vázquez Samperio

Doctor en tecnología Avanzada

Edith Johanna Díaz Cañas

Ingeniera Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los materiales

Bucaramanga

2022

Agradecimientos.

A Dios por ser mi guía durante este camino, por mantener mi mente centrada en mi formación académica.

A mi madre, por ser ese bastón con el cual siempre cuento como apoyo.

A mi padre por darme ese ejemplo de ser una excelente persona.

A mi hermana y mi abuela, por siempre estar en todos los momentos difíciles.

A mi novia, por llenar mi vida de paz y tranquilidad, por ser la persona que durante toda la experimentación siempre me escucho.

A la profesora Elcy María Córdoba, por compartir conmigo todo su conocimiento, por todo su valioso tiempo y apoyo durante la realización de la investigación.

A la ingeniera Edith por enseñarme todo el manejo del material del laboratorio y el apoyo durante el proyecto.

Al doctor Juvencio, que me compartió de su conocimiento, que me ayudo a centrarme cuando estaba desorientado.

Al grupo de investigación GIMBA, y a todos sus integrantes por estar siempre en la disposición de ayudarme, en especial a Yuri, Estefanía, viviana y a Alex, que siempre me ayudaron en mi trabajo.

Al grupo de investigación GIMAT, a sus integrantes, a la ingeniera Mayerly por su colaboración.

A la universidad por haberme formado durante mi pregrado.

Tabla de contenido	Pag
Introducción.....	10
1 Objetivos.....	11
1.1 Objetivo general.....	11
1.2 Objetivos específicos.....	11
2 Fundamentación teórica.....	12
2.1. Contaminación por iones de metales pesados en las fuentes hídricas.....	12
2.2 Proceso de adsorción.....	13
2.2.1 Tipos de adsorción.....	15
2.3 Factores que influyen en la adsorción.....	17
2.3.1 Grupos funcionales.....	18
2.3.2 Efecto del pH.....	18
2.4 Isotermas de adsorción.....	19
2.4.1 Modelo teórico de Langmuir.....	20
2.4.2 Modelo teórico de Freundlich.....	20
2.4.3 Modelo cinético de pseudo primer orden.....	21
2.4.4 Modelo cinético de pseudo segundo orden.....	21
2.5 Espumas CVR-TiO ₂ como material adsorbente.....	21
3 Metodología.....	23

ESPUMAS CVR-N/TiO₂ PARA ABSORBER IONES DE $Cu^{2+}Ni^{2+}Cd^{2+}$

3.1 Con la finalidad de estudiar la capacidad de adsorción de iones de metales pesados de los sistemas CVR-N/TiO ₂	23
3.2 Síntesis de los sustratos CVR-N/TiO ₂	23
3.3 Preparación del sol gel de TiO ₂ modificado con N.	24
3.4 Obtención de los sistemas CVR-N/TiO ₂	24
3.5 Caracterización morfológica, composicional y electroquímica de los sistemas CVRN/TiO ₂ obtenidos.....	25
3.6 Adsorción de los iones de metales pesados.	25
4 Resultados	27
4.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales porosos desarrollados	27
4.2 Adsorción de iones de metales pesados	29
4.3 Efecto de la porosidad de las espumas en la capacidad de adsorción de metales pesados.	30
4.4 Efecto del número de capas de N-TiO ₂ en la capacidad de adsorción de las espumas.....	31
4.5 Efecto del tipo y de la concentración del ion metálico en la capacidad de adsorción de las espumas CVR-N/TiO ₂	32
4.6 Efecto del pH de la solución en la capacidad de adsorción de las espumas CVRN/TiO ₂	35
4.7 Isotermas de adsorción de iones de metales pesados.....	37
4.8 Cinética de adsorción de iones de metales pesados.	39
5 Conclusiones	41
6 Recomendaciones.....	42

Referencias Bibliograficas	43
Apéndices.....	46

Lista de tablas**Pag**

Tabla 1. <i>Diámetro de poros y espesor de ligamentos de las espumas CVR y CVR-N/TiO₂</i>	29
---	----

Lista de Figuras**Pag**

Figura 1. Clasificación de las isothermas de adsorción de Giles.....	19
Figura 2. Difractogramas de rayos X de los sistemas CVR y CVR-N/TiO ₂	27
Figura 3. Micrografías ópticas a 140X de las espumas CVR y CVR-N/TiO ₂	28
Figura 4. Capacidad de adsorción de Cu^{2+} de las espumas CVR-N/TiO ₂ con diferente porosidad	31
Figura 5 Capacidad de adsorción de Cu^{2+} de las espumas CVR modificadas con diferentes números de capas de N/TiO ₂	32
Figura 6 Curvas cinéticas de adsorción de los iones metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} con concentración de 100 ppm.....	33
Figura 7 Capacidad de adsorción de las espumas CVR-N/TiO ₂ de los iones Cu (II), Ni (II) y Cd (II) en función de la concentración inicial de la solución.	34
Figura 8 Capacidad de adsorción de las espumas CVR-N/TiO ₂ de los iones (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+}) en función del pH de las soluciones.....	36
Figura 9 Curva de potencial zeta vs pH para la espuma CVR-N/TiO ₂ desarrollada.	37
Figura 10 Ajustes de los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich	38
Figura 11 Ajuste de los datos experimentales con los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción.....	40

Lista de Apéndices	Pag
Anexo A. <i>Metodología para la preparación del sol-gel de N/TiO₂</i>	46
Anexo B. Curvas de calibración de Cu ²⁺ , Cd ²⁺ y Ni ²⁺	46
Anexo C. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich	47
Anexo D. Cantidad de microgramos de Cu ²⁺ Ni ²⁺ Cd ²⁺ adsorbidos con CVR-N/TiO ₂ de 25 ppi	49

Resumen.

Título: Evaluación de la capacidad de las espumas CVR-N/TiO₂ para adsorber iones de metales pesados para su potencial aplicación como filtros de limpieza de aguas residuales industriales*

Autor: Jhan Carlos Coronado Mejía**

Palabras Claves: Adsorción, adsorbente, metales pesados, isoterma, cinética.

Descripción:

Los nuevos materiales de bajo costo son de interés en la actualidad, por ello, el uso de los sistemas de los sustratos tridimensionales CVR-N/TiO₂ para la adsorción de metales pesados. En el presente trabajo se fabricaron espumas de carbón vitreo reticulado CVR, a partir de una plantilla de poliuretano y azúcar comercial como fuente de carbono. Las modificaciones de sus propiedades superficiales se hicieron a partir de un baño de ultrasonido, se depositaron recubrimientos de N/TiO₂ sobre la superficie de las CVR, mediante una cámara de vacío. Se evaluó la capacidad de adsorción de cationes metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} , en diferentes concentraciones iniciales y pH, las espumas se caracterizaron por microscopía óptica confocal, difractograma de rayos X y potencial z. El sistema CVR-N/TiO₂, con las variables escogidas presentaron una adsorción de 53,698 mg/g de Cu^{2+} .

*Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directora: Elcy María Córdoba Tuta, Doctora en Ciencia y Tecnología Mención Materiales. Codirectores: Edith Johanna Díaz Cañas, Ingeniera química. Juvencio Vázquez Samperio. Doctor en tecnología avanzada.

Abstract.

Title: Evaluation of the capacity of CVR-N/TiO₂ foams to adsorb heavy metal ions for their potential application as industrial wastewater cleaning filters*

Author: Jhan Carlos Coronado Mejía**

Keywords: Adsorption, adsorbent, heavy metals, isotherms, Description:

New low-cost materials are currently of interest, therefore, the use of CVR-N/TiO₂ three-dimensional substrate systems for the adsorption of heavy metals. In the present work, CVR crosslinked vitreous carbon foams were manufactured from a polyurethane template and commercial sugar as carbon source. The modifications of their surface properties were made from an ultrasound bath, coatings of N/TiO₂ were deposited on the surface of the CVR, by means of a vacuum chamber. The adsorption capacity of metal cations Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} , at different initial concentrations and pH, the foams were characterized by optical microscopy confocal, X-ray diffractogram and z-potential. The CVR-N/TiO₂ system, with the chosen variables, presented an adsorption of 53,698 mg/g of Cu^{2+} .

*Graduation project

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Elcy Maria Córdoba Tuta, Doctor in Science and Technology Mention Materials. Co-directors: Edith Johanna Díaz Cañas, Chemical engineer. Juvencio Vazquez Samperio. doctor of advanced technology.

Introducción.

Los iones de los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 63,5 y 200,6 g/mol y una gravedad específica superior a 5.0 g/cm³. Aunque los seres vivos precisan de pequeñas cantidades de algunos metales pesados como Co, Zn, Cu, Fe, Mn, V, Mo, niveles excesivos de estos metales son perjudiciales para el organismo. Los metales pesados no esenciales de mayor preocupación para los ecosistemas de agua dulce son el Cd, Cr, Hg, As, Pb (Srivastava & Majumder, 2008), ellos tienen alta toxicidad y contribuyen a que se presenten enfermedades crónicas, como enfermedades cardiovasculares, renales, nerviosas, óseas, carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, deficiencia en el funcionamiento de enzimas, además de osteomalacia y otras complicaciones de salud, causando incluso la muerte.

Los metales pesados están presentes en los vertidos de las industrias mineras, de electrorecubrimientos, curtiembres, de productos químicos y farmacéuticos, entre otras, y son transportados por el agua de escorrentía, contaminando las fuentes hídricas, aguas abajo del sitio industrial (Bailey et al., 1999) (Srivastava & Majumder, 2008).

Aunque existen diversas técnicas de tratamiento para la remoción de metales pesados, como filtración por membrana, electrodiálisis, osmosis inversa, ellas presentan limitaciones como ser costosas y generar gran cantidad de lodos. Teniendo en cuenta esto y el hecho de que en Colombia para el 2018 solo el 42,8% de las aguas residuales municipales habían sido tratadas (Ministerio de ambiente 2019), es evidente la necesidad de implementar soluciones efectivas y económicas para la limpieza de aguas (Caviedes Rubio et al., 2015). En tal sentido, en el presente trabajo de grado se propone evaluar el potencial uso de filtros compuestos de CVR-TiO₂, material que ha mostrado alta capacidad de adsorción de colorantes (Arciniegas G, 2020), y que podría ser efectivo para la remoción de metales pesados de vertidos líquidos industriales.

1 Objetivos.

1.1 Objetivo general

Estudiar la capacidad de las espumas CVR-TiO₂ para remover iones de metales pesados con miras a su potencial aplicación en la limpieza de aguas residuales industriales.

1.2 Objetivos específicos

Fabricar filtros de carbón vítreo reticulado recubiertos con TiO₂ con diferente grado de porosidad y de espesor del recubrimiento.

Evaluar las características morfológicas y fisicoquímicas de los filtros de CVR-TiO₂ desarrollados.

Determinar la capacidad de las espumas CVR-TiO₂ para adsorber iones de metales pesados bajo diferentes condiciones de pH y de concentración.

2 Fundamentación teórica

2.1 Contaminación por iones de metales pesados en las fuentes hídricas.

Los desechos de las industrias que no son tratados suficientemente terminan su ciclo en las aguas de los ríos, conformando así un problema grave para la flora y fauna acuáticas, ya que la actividad fotosintética se inhibe en estas aguas contaminadas, debido a la reducción de la penetración de la luz, asimismo, agravando la reducción de la producción y disponibilidad de peces (Dey et al., 2021). Por otro lado, se ha establecido que el consumo de agua contaminada con metales pesados genera el ser humano diversas enfermedades crónicas, como las cardiovasculares, renales, nerviosas, óseas, carcinogénesis, mutagénesis, teratogénesis, entre otras (Järup, 2003).

La contaminación por iones de metales pesados en las fuentes hídricas se puede presentar tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas, en este último causando un gran impacto, ya que estas constituyen aproximadamente el 97% del agua dulce disponible en la tierra (Cushman et al., 2016). Por ejemplo, la actividad minera, en las operaciones de extracción y molienda, junto con la concentración de minerales, influye en la contaminación del agua subterránea, directa o indirectamente, con la generación de desechos como: roca estéril, relaves y efluentes en las diferentes etapas del procesamiento del mineral, que terminan filtrándose a los acuíferos subterráneos (Schmoll, 2013). Los desechos de la mina son una rica fuente de elementos metálicos y metaloides que son extremadamente tóxicos, la contaminación por metales pesados como el cobre, el cromo, el plomo, etc., causa graves enfermedades o incluso la muerte (Luo et al, 2014). Se puede citar el caso del área de Kilembe, al oeste Uganda, allí la extracción y procesamiento de cobre entre los años 1956 y 1982 dejó grandes pasivos ambientales, donde se encontraban material metalífero como relaves, escolleras y desechos de escombros que fueron vertidos en el valle del río de montaña (Abraham & Susan, 2017). Estudios realizados en la región de Rwenzori, aledaña

a la zona minera de Kilembe, han encontrado extraordinarias concentraciones de metales pesados y oligoelementos como cobre, cobalto, níquel y zinc en los sedimentos del lago George, e incluso en el agua del grifo de los hogares (Mwesigye et al., 2016). Se determinó que las uñas de los pies de los pobladores de la mina de Kilembe contenían concentraciones de cobre, cobalto y níquel que eran varias veces mayor a las concentraciones medias encontradas en las uñas de los demás habitantes que vivían fuera del entorno de la mina de Kilembe.

Otro conocido caso de contaminación por metales pesados se presentó en las aguas superficiales del río Halda, Bangladesh, la cual se debió principalmente a los desechos de una urbanización no planificada, la industrialización y el uso no controlado, ni supervisado de agentes agroquímicos. Las concentraciones de metales pesados como plomo, cromo, cadmio, entre otros, encontrados en el río Halda excedieron notablemente los límites máximos permisibles para agua potable establecidos por la organización mundial de la salud, es así que, por ejemplo, el nivel permisible del plomo es de 10 ($\mu\text{g/L}$) y el encontrado fue de 1283,3 ($\mu\text{g/L}$) (Dey et al., 2021).

Tal situación pone de manifiesto la importancia de desarrollar e implementar técnicas económicas y eficientes para el tratamiento de los vertidos industriales y minimizar así su impacto sobre la flora, la fauna y la salud pública.

2.2 Proceso de adsorción.

La adsorción es un fenómeno superficial que se sustenta en la retención de las moléculas de un fluido, a estos constituyentes se les llama adsorbato, sobre la superficie de un ente, denominado adsorbente. Se describe como un fenómeno dinámico, en el cual, continuamente se produce un choque y retención del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, a la par que se libera y retorna cierta cantidad del adsorbato a la fase fluida. La adsorción, depende de cuantiosos factores y circunstancias, como lo es la naturaleza de la superficie del adsorbente, la temperatura,

la naturaleza y la energía cinética de las moléculas del adsorbato, el pH de la solución y concentración del adsorbato en la solución, además, de los grupos funcionales que puedan estar presentes en el sistema (Orihuela, 2015). Esta técnica es de suma importancia para la remediación de aguas, ya que a través de ella es posible la remoción de una amplia gama de contaminantes, la cinética es rápida, y el método puede ser selectivo dependiendo del adsorbente que se utilice, este adsorbente será el responsable del rendimiento debido a su estructura física (Liu & lee, 2014). Las arcillas, los biopolímeros, los carbones activados, las zeolitas, las perlas de sílice son algunos de los adsorbentes más conocidos (Wan Ngah, et al; 2011). Estos son empleados comúnmente para remoción de colorantes iónicos, metales pesados, materiales radioactivos, contaminantes orgánicos e inorgánicos (Osei Boamah, 2015). A pesar de ser una excelente técnica posee ciertas problemáticas que se deben sobrepasar, tal como el costo de los adsorbentes y la baja tasa de recuperación de algunos casos, es por ello la gran importancia desarrollar nuevos materiales adsorbentes de menor costo y de alta eficiencia. La adsorción se ha convertido en una de las técnicas de tratamiento alternativo para las aguas cargadas de metales pesados, básicamente, la adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere de la fase líquida a la superficie de un sólido modificado.

Proceso de adsorción. El estudio del fenómeno de adsorción se puede precisar de manera individual en sus diferentes etapas que tienen lugar, desde el instante en que el adsorbato se encuentra en la matriz de la disolución, hasta el momento en que se queda retenida en los centros activos de la superficie del adsorbente. Por tanto, se estiman las siguientes etapas en serie (Orihuela, 2015):

La conducción de la sustancia a adsorber desde la matriz de la fase líquida hasta la superficie exterior del adsorbente está determinada por un coeficiente de transferencia de materia.

Transporte del adsorbato en el interior de la estructura porosa del adsorbente, desde los poros a los centros activos donde se da la adsorción, lo cual implica el conocimiento de los coeficientes de difusión interna que interviene en el proceso.

Adsorción del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, donde se deben tener en cuenta las relaciones fisicoquímicas entre el adsorbato y el adsorbente, proporcionando los datos de las energías intercambiadas en el proceso, las relaciones de equilibrio químico y cinética de adsorción.

2.2.1 Tipos de adsorción.

En el proceso de adsorción es de carácter primordial tener presente el grado de solubilidad de una sustancia disuelta, ya que es uno de los factores que delimita la intensidad de la primera de las dos fuerzas impulsoras. Usualmente, se puede prever la dependencia inversa entre el grado de adsorción del adsorbato y su solubilidad en el disolvente. Este principio se conoce como regla de Lundelius (Alberto, 2012). Este fenómeno se puede explicar teniendo en cuenta la interacción soluto disolvente, entre más alta sea la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto-disolvente y con ello inferior el grado de adsorción. La segunda fuerza impulsadora para la adsorción, es la afinidad específica del adsorbato por un adsorbente. Es así que la adsorción se puede diferenciar en tres tipos: la Adsorción física, la adsorción química, y la adsorción por intercambio iónico.

Carácter físico químico de la adsorción. Conforme lo ya mencionado, el proceso de adsorción es un fenómeno superficial que sucede en la interfase liquido-sólido, que radica en la retener el adsorbato sobre la superficie del adsorbente, la fijación de las moléculas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente se debe a diversas fuerzas atractivas, las cuales son el resultado de la asimetría de todas las fuerzas que intervienen en las interfases, las diferentes interacciones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, ha germinado una clasificación de adsorción: adsorción física y adsorción química.

2.2.1.1 Adsorción física.

En la adsorción física, las fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente son de naturaleza física (interacciones de tipo coulombico, fuerzas de Van der Waals, etcétera); los valores de los calores de adsorción son pequeños, las energías de activación son también pequeñas, del orden de 1 kcal/mol. Desde otra perspectiva, la cantidad adsorbida no se reduce a la formación de una capa monomolecular en la superficie del adsorbente, puesto que, se puede presentar fenómenos de multicapa. Se acostumbra a admitir generalmente que, la velocidad de adsorción es instantánea (Han et al., 2022; Orihuela, 2015). Además, la adsorción física es fácilmente reversible, entendiéndose que la unión dada entre el adsorbato y adsorbente es la consecuencia de una interacción de fuerzas débiles. Para este caso, el adsorbato no está fijo en un lugar específico en la superficie del adsorbente, con ello se puede decir que, el adsorbato está libre de trasladarse dentro de la interfase. Este tipo de adsorción suele presentarse y predominar a bajas temperaturas, también es el tipo más frecuente de adsorción (Alberto, 2012).

2.2.1.2 Adsorción química

En la adsorción química, las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente involucran un cierto grado de reacción química, y con ello, una especificidad entre los grupos funcionales del adsorbato y del adsorbente, dichas reacciones pueden ser activas o no activas, además, se contemplan velocidades rápidas en algunos sistemas, mientras que en otros son necesarios tiempos apreciables para alcanzar el equilibrio (Orihuela, 2015). Como consecuencia de la reacción química se forman mayoritariamente enlaces tipo covalente, esta interacción química entre el adsorbato y adsorbente normalmente es un proceso irreversible. La modificación química de la especie adsorbida precisa de cierta energía que no es necesaria en la adsorción física, dicha energía se le conoce como energía de activación, esta energía es la necesaria para que se inicie el cambio

químico, por tal razón la adsorción química suele ocurrir a temperaturas más altas a comparación de la adsorción física Adsorción química.

2.2.1.3 Intercambio iónico.

Este mecanismo opera mediante la acumulación de los iones del adsorbato en la superficie del adsorbente, siendo consecuencia de la atracción electrostática en los intersticios cargados del adsorbente. La carga del ion del metal pesado tiene un rol fundamental, puesto que, para dos adsorbatos iónicos posibles, con equivalencia en otros factores, su carga va a determinar esa afinidad a ser adsorbido, por otro lado, para iones con paridad de carga, el radio atómico o radio de solvatación, es quien determine la preferencia para la adsorción (Alberto, 2012).

2.3 Factores que influyen en la adsorción.

Área superficial. La adsorción es un fenómeno superficial, de tal modo que la capacidad de absorción es proporcional al área superficial del adsorbente. Así mismo, la velocidad de adsorción va a estar sujeta a dicha área, por tal motivo para una misma cantidad de adsorbente, la velocidad de adsorción es inversamente proporcional al diámetro de las partículas adsorbentes. La porosidad de los materiales adsorbentes es un factor clave para aumentar su área superficial; en tal sentido, (Zhang et al., 2020) reportaron una remoción de más del 90% de Cu^{2+} presente en solución de 50 ppm, la solución se preparó a partir de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ utilizando como adsorbente una espuma de ZnO/C macroporosa de

segundo nivel, aumentando así el área superficial disponible para la adsorción y, por tanto, una mayor eficiencia de adsorción y cinética de difusión que la estructura microporosa (Wang & Lo, 2009).

2.3.1 *Grupos funcionales.*

Se ha reportado que los grupos NH₂ son los principales grupos reactivos para la adsorción de iones de metales pesados, si bien esto es cierto, también, los grupos OH⁻ pueden contribuir a la adsorción de iones de metales pesados. El par de electrones libres en el nitrógeno consigue enlazar cationes metálicos a un pH cercano a la neutralidad, por otra parte, la protonación de los grupos amina en soluciones ácidas le da un comportamiento catiónico y en consecuencia el potencial de atraer aniones metálicos (Vakili et al., 2019).

2.3.2 *Efecto del pH.*

El pH de la solución en donde se encuentra presente el adsorbato interviene en el grado de adsorción, debido a los grupos hidroxílicos, estos contribuyen elevando la adsorción, además, se debe tener en cuenta el pH de la solución ya que, influye en el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, siendo un factor determinante de la adsorción. El pH de la solución en donde se encuentra presente el adsorbato interviene en el grado de adsorción, el nivel del pH influirá en el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos, con ello, habrá grupos H⁺ o OH⁻ que afectaran directamente la capacidad de adsorción, ya que, ejercerán fuerzas de atracción o repulsión según las propiedades electroquímicas del adsorbato y de la superficie del adsorbente. además, (Huang et al.,)

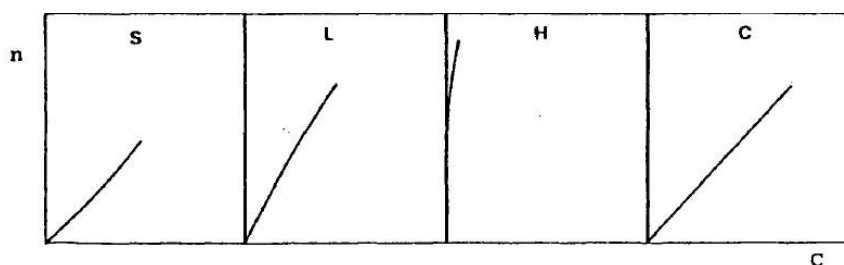
2013) reportaron que la adsorción de Cd²⁺ depende del pH, la capacidad de adsorción de Cd²⁺ se vio afectada, siendo muy mínima a pH inferiores de 3, ya que los grupos amina protonados evitan que los iones metálicos se acerquen a los sitios de adsorción debido a la repulsión electrostática. (Chi et al., 2020).

2.4 Isotermas de adsorción.

Isotermas de adsorción. Para condiciones de concentración y temperatura determinadas, a medida que avanza el proceso de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente, la concentración del ion metálico en la fase líquida disminuye y, consigo, la correspondiente en la fase sólida aumenta, causando que la velocidad con la que se efectúa el proceso vaya disminuyendo. Es así que para un tiempo de contacto suficiente, la fuerza impulsadora, aquella que es la encargada de determinar la transferencia de materia, se anula, y así se alcanza el equilibrio (Orihuela, 2015). Bajo tales condiciones de equilibrio habrá una correlación entre la cantidad de adsorbato presente en el adsorbente y la concentración en la fase líquida; a la relación de estos valores mencionados, se le conoce como isoterma de adsorción. Giles, Nakhua, Mac Ewan y Smith, han reportado una clasificación exhaustiva de los tipos de isotermas que se pueden presentar (Orihuela, 2015), en dicha clasificación, Figura 1, establecieron cuatro tipos de isotermas, teniendo en cuenta la parte inicial de la curva de equilibrio.

Figura 1.

Clasificación de las isotermas de adsorción de Giles.



Nota. Adaptado de (Orihuela,2015)

Isoterma tipo S: la curva es convexa respecto al eje de las abscisas, muestra un rápido aumento de la capacidad de adsorción al aumentar la concentración del adsorbato en la fase líquida.

Isoterma tipo L: es cóncava al eje de las abscisas, indicando que a medida que aumenta la concentración del adsorbato en la fase líquida, la capacidad de adsorción del adsorbente crece más lentamente.

Isoterma tipo C: es lineal, se da cuando el soluto penetra en el interior del sólido más rápidamente que el disolvente. Exhibe un crecimiento en la capacidad de adsorción del adsorbente de modo constante con la concentración presente en la fase líquida.

Isoterma tipo H: exhibe valores elevados de la capacidad de adsorción, aun cuando la concentración de la fase líquida sea baja.

2.4.1 *Modelo teórico de Langmuir.*

La isoterma de Langmuir se basa en la adsorción monocapa, con un calor de adsorción constante para todos los sitios activos del adsorbente. Representa (1) y su forma línea (2).

$$qe = \frac{k_L * C_E}{1 + bC_E} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + \frac{bk_L}{C_e} \quad (2)$$

Donde k_L (1/g) y b (1/mg) representan las constantes de Langmuir, la capacidad de adsorción máxima teórica de la monocapa q_{max} (mg/g).

2.4.2 *Modelo teórico de Freundlich.*

La isoterma de Freundlich da la relación entre la capacidad de equilibrio de la fase líquida y sólida de la adsorción multicapa. Esta dada por la ecuación (3) y su forma lineal (4).

$$qe = kf * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$\ln_{qe} = \ln Kf + n \ln C_e \quad (4)$$

Donde Kf (mg/g) y 1/n relacionan la capacidad de adsorción multicapa y la intensidad de adsorción.

2.4.3 Modelo cinético de pseudo primer orden.

Esta descrito matemáticamente por la ecuación (5)

$$qt = qe * (1 - e^{-kl*t}) \quad (5)$$

Donde Kl (1/min) es la constante cinética de primer orden y qe es la concentración del adsorbato en equilibrio.

2.4.4 Modelo cinético de pseudo segundo orden.

Este modelo se explica por el modelo dictado por Ho.

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

donde k2 (g/mg *min) es la constante de velocidad de segundo orden la cual se determina a partir de la gráfica de t/qt vs. t.

2.5 Espumas CVR-TiO₂ como material adsorbente.

El carbón vítreo reticulado (CVR) es una espuma de baja densidad, la cual está compuesta de carbono amorfo, con un alto volumen de vacío (llegando a un 97%), por lo cual está constituido por numerosos poros y paredes huecas interconectadas. Las espumas CVR se suelen obtener a partir de la carbonización de resinas termo-endurecibles, aunque varios autores han reportado la fabricación de espumas CVR a partir de sacarosa (Acuña et al., 2020). Estas espumas tienen propiedades destacables, la buena conductividad eléctrica, la inercia química a una amplia gama de ácidos, bases y disolventes, la resistencia a la combustión, son sólo algunas de ellas. Los materiales carbonosos son considerados como sustratos adecuados de recubrimientos cerámicos como el TiO₂, debido a la combinación de propiedades eléctricas como alta conductividad (Castellanos, L., 2018). (Shen et al., 2016), hallaron que la estructura de los monolitos CF-TiO₂

comparada con monolito CF sin modificar, tienen mayor área superficial y mojabilidad. Así mismo, en su trabajo de grado, Arciniegas G, (2019) obtuvo espumas de CVR modificadas con películas de TiO₂ con el fin de utilizarlas como material fotocatalítico para la remoción del colorante naranja de metilo, encontrando que dichos materiales tenían alta capacidad adsorbente, pues removían el colorante de la solución en la etapa previa a la iluminación.

En tal sentido, algunos autores han reportado la capacidad adsorbente del dióxido de titanio, es así que (Tsydenov et al., 2014), concluyeron que el TiO₂ hidratado, tiene una capacidad de adsorción del ion Pb²⁺ de 293 mg/g. Por su parte, (Seidlerová et al., 2016), sintetizaron partículas de TiO₂ modificadas magnéticamente y evaluaron su capacidad para adsorber iones Pb²⁺, encontrando que la capacidad de adsorción del TiO₂ magnético fue de 162 mg/g, mientras que la del TiO₂ no magnético fue de 121 mg/g, concluyendo que las partículas de TiO₂ modificadas magnéticamente son un material adecuado para la eliminación del plomo en las soluciones acuosas.

Con base en lo encontrado en la literatura y en la recomendación del trabajo de grado de Arciniegas G, (2019) de hacer un estudio enfocado en las propiedades adsorbentes de las espumas CVR-TiO₂ para el tratamiento de diversos contaminantes de aguas industriales, se planteó el presente trabajo de grado enfocado a estudiar la adsorción de metales pesados con tales espumas.

3 Metodología

3.1 Con la finalidad de estudiar la capacidad de adsorción de iones de metales pesados de los sistemas CVR-N/TiO₂.

se efectuaron en dos etapas de ensayos con la intención de evaluar el efecto de las variables:

i) la densidad de poros por pulgadas, ppi (15 ppi, 25 ppi y 60 ppi) y ii) la cantidad de inmersiones en el sol gel N-TiO₂ (1,3 y 5). La variable que presentó mayor eficiencia en la etapa uno, fue elegida para fabricar los sustratos CVR-N/TiO₂.

3.2 Síntesis de los sustratos CVR-N/TiO₂.

Fabricación de los sustratos porosos de carbón vitreo reticulado. Se elaboraron los soportes carbonosos de CVR siguiendo la metodología de réplica sobre esponja polimérica desarrollada en una previa investigación del grupo GIMAT, empleando azúcar comercial como fuente de carbono (Acuña et al., 2020). Las esponjas de poliuretano, con dimensiones de 3,0 x 2,0 x 5,0 cm y grados de porosidad de 15 ppi, 25 ppi y 60 ppi, se impregnaron con una resina que se elaboró con 50 mL de solución de ácido nítrico (Merck, 65%) con una concentración de 2×10^{-3} N y 0,4 g/mL de sacarosa, la cual se trató térmicamente a 70 °C durante 48h y una vez terminado el tratamiento se diluía con 3 mL de agua desionizada, la cual también era calentada durante 10 minutos a 70 °C. el exceso de resina fue retirado mediante extrusión. Las espumas impregnadas se llevaron a una etapa de curado durante 1 h a 200 °C, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Terminado este proceso, se procedió a calcinarlas en un horno tubular durante 1 h a 1000 °C en atmósfera de N₂, con rampa de calentamiento de 5 °C/min. Finalmente, con el objetivo de favorecer su hidrofiliidad, las espumas CVR fueron pretratadas en baños con ultrasonido de i) acetona (J.T Baker, 99,6%) ii) solución 1M de ácido sulfúrico (Baker, 97,9%), iii) acetona, durante 30 minutos en cada inmersión.

3.3 Preparación del sol gel de TiO₂ modificado con N.

En el Anexo A, se muestra un esquema del proceso desarrollado para la preparación de los sol- gel, replicando la metodología previamente desarrollada (Castellanos et al., 2019). El sol-gel de TiO₂ se preparó a partir de una solución con 5 mL del precursor, tetraisopropóxido de titanio (Aldrich, 97%), y 5 mL del solvente isopropanol (J.T. Baker, 99,6%). Esta solución fue agregada gota a gota en una segunda solución de 30 mL de ácido nítrico (Merck, 65%) a 0,2 M, utilizado como catalizador, y 4 mL del agente acomplejante, acetilacetona (Sigma-Aldrich, 99%). Esta solución se colocó en agitación vigorosa por un periodo de 12 horas, posteriormente, para dopar el TiO₂ con nitrógeno, se agregaron 5 mL de trietilamina (Merck, 99%), dejándolo de nuevo en agitación por un periodo de 12 horas, obteniendo el sol traslúcido de N-TiO₂ con tonalidad amarilla.

3.4 Obtención de los sistemas CVR-N/TiO₂.

Para la deposición de una capa de recubrimiento, las espumas CVR, fueron sumergidas en el sol-gel de N/TiO₂ durante 15 minutos en una cámara de vacío, con la intención de garantizar una mayor penetración del sol-gel, sobre los ligamentos de la espuma, seguidamente se usó la técnica de spin-coating con la finalidad de remover el exceso de líquido retenido en los poros y redistribuir el recubrimiento de manera uniforme en la superficie de los ligamentos de la espuma. Se empleó una velocidad de rotación de 600 rpm y un tiempo de 30 segundos. Para poder evaluar el efecto del número de inmersiones en el sol-gel, se repitió este proceso, realizando un secado durante 15 minutos a 80 °c entre cada capa.

Para favorecer el dopaje del TiO₂, las espumas recubiertas fueron llevadas a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 17 psi durante 4 horas. Finalmente, cada sustrato se sinterizó a 400 °c

en atmósfera de N_2 , con una velocidad de calentamiento de 5 °c y un tiempo de sostenimiento de 1 hora. para buscar la cristalización de la fase anatasa.

3.5 Caracterización morfológica, composicional y electroquímica de los sistemas CVRN/TiO₂ obtenidos.

Las características morfológicas se evaluaron a través de microscopia óptica confocal (Hirox KH-7700). La composición de los sistemas se analizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), por medio del difractómetro de polvo (Bruker, modelo D8 Advance). La propiedad electroquímica se caracterizó mediante el potencial z (Litesizer 500, modelo FM10).

3.6 Adsorción de los iones de metales pesados.

Los ensayos de adsorción se desarrollaron, colocando los sistemas de CVR-N/TiO₂ de 25 ppi y 3 capas de N/TiO₂, con una masa de aproximadamente 0,07-0,2 gramos, en vasos precipitados que contenían 75 mL de soluciones de iones de metales pesados, durante un tiempo constante de (0-48 horas). Para asegurar que la solución entre a los ligamentos de las espumas de coloco en una cámara de vacío, la bomba utilizada (VELP Scientifica, JPV) Se configuro soluciones de varias concentraciones iniciales (5ppm, 50 ppm y 100 ppm) con agua tipo 1 y sales metálicas, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Merck, 99,5%), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 98%), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Aldrich, 98%), los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. Para estudiar los efectos del pH de la solución (3,5 y 7), la solución se ajustó usando ácido clorhídrico 0,5 M e Hidróxido de sodio 0,5 M, Para estimar los resultados de adsorción con respecto al tiempo de contacto, se tomaron alícuotas a (0,6,9,12,24 y 48 horas), además, se tuvo en cuenta las perdidas por evaporación de la solución, tomando las masas del sistema, con la balanza (Mittler Toledo, NewClassic MS). las absorbancias se midieron con la técnica de espectroscopia de adsorción atómica (Agilent

Technologies, 200 Series AA). Las alícuotas se diluyeron con respecto a las curvas de calibración (ver anexo B), con los datos obtenidos se hallaron los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, ecuaciones (1,2,3y4) respectivamente, también, se usaron para hallar los modelos cinéticos.

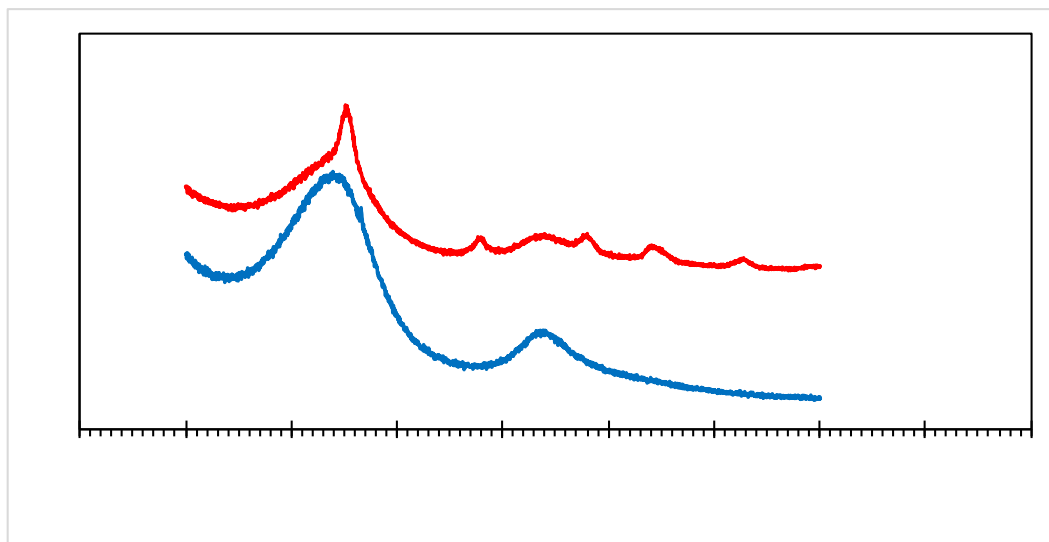
4 Resultados

4.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales porosos desarrollados

En la Figura 2 se comparan los difractogramas correspondientes al carbón vítreo reticulado (CVR) y al CVR modificado con una película de dióxido de titanio dopado con nitrógeno (CVR-N/TiO₂). El difractograma del CVR presenta dos picos anchos, lo que indica la amorficidad de dicho material, lo cual es coherente con la naturaleza vítrea de este material carbonoso. Por su parte, el difractograma del compuesto CVR-N/TiO₂ muestra cinco picos relacionados con la cristalización de la fase anatasa en la película de TiO₂, resultado que era lo esperado teniendo en cuenta que el material fue sinterizado a una temperatura de 400°C y dicha fase inicia su cristalización a una temperatura de alrededor de 350°C (Ochoa et al., 2010).

Figura 2.

Difractogramas de rayos X de los sistemas CVR y CVR-N/TiO₂.

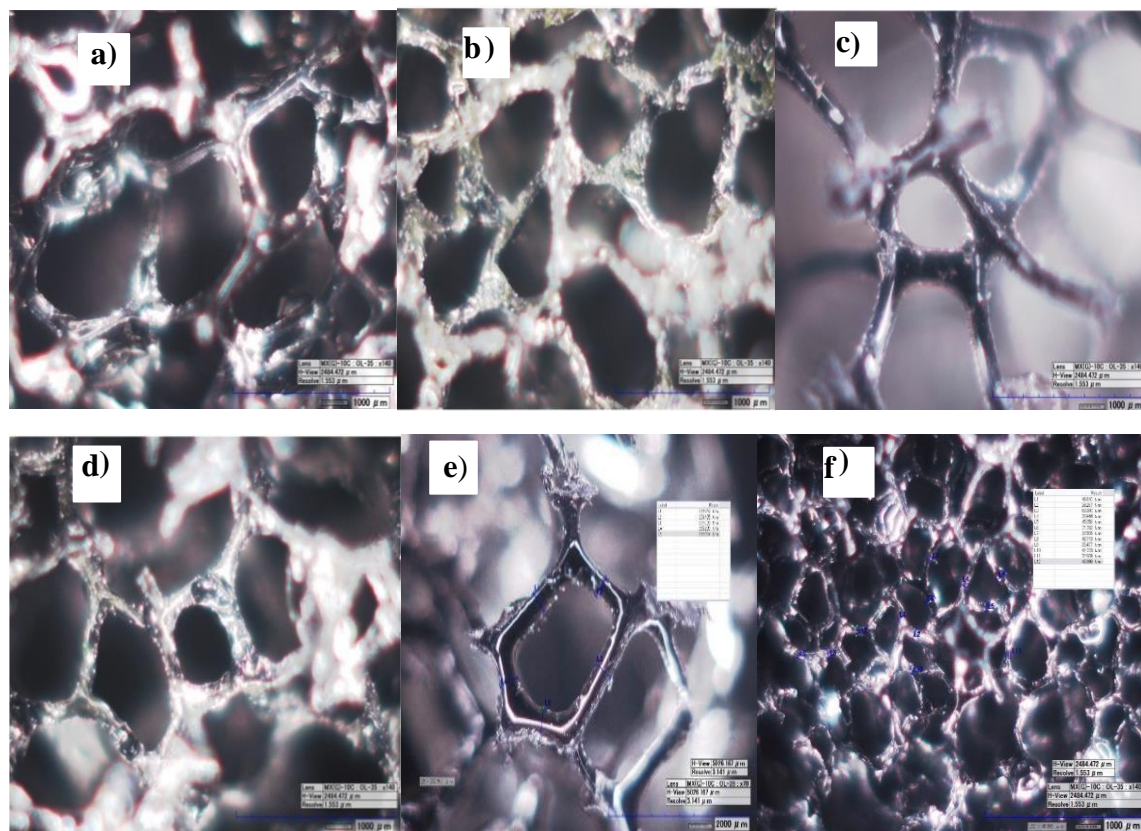


En la Figura 3, se presentan las micrografías de las espumas, obtenidas a 140X mediante microscopía óptica confocal. La micrografía a) corresponde al CVR obtenido a partir de una plantilla polimérica de 25 poros por pulgada (ppi), mientras que las micrografías b), c) y d) se relacionan con la misma espuma CVR (de 25 ppi) pero modificada con 1, 3 y 5 capas de TiO₂

respectivamente. Por su parte las microfografías e) y f) corresponden a las espumas CVR modificadas con 3 capas de TiO₂ y obtenidas a partir de plantillas poliméricas de 15 y 60 ppi, respectivamente. A partir de estas microfografías se hicieron mediciones del tamaño de poro y del espesor del ligamento, tales resultados se presentan en la Tabla 1. El diámetro de poro promedio de las espumas CVR de 25 ppi es de $598,45 \pm 151,95 \mu\text{m}$ y por efecto de la deposición de 1, 3 y 5 capas de TiO₂, tal diámetro disminuye a $478,80 \pm 122,97$, $478,00 \pm 128,86$ y $439,04 \pm 174,59 \mu\text{m}$, respectivamente; esto significa que la película de 1 capa de N-TiO₂ tiene un espesor de aproximadamente 11964 ± 135813 , mientras que los espesores de las películas de 3 y 5 capas son $121,44 \pm 23,09$ y $159,4108 \pm 22,63$ respectivamente.

Figura 3.

Micrografías ópticas a 140X de las espumas CVR y CVR-N/TiO₂



Nota. a) Espuma CVR de 25 ppi, b), c) y d) espumas CVR de 25 ppi modificadas con 1, 3 y 5 capas de N-TiO₂, e) y f) espumas CVR de 15 y 60 ppi modificadas con 3 capas de N-TiO₂.

Tabla 1. *Diámetro de poros y espesor de ligamentos de las espumas CVR y CVR-N/TiO₂*

Tipo espuma	Porosidad en Poros por pulgada (ppi)	Diámetro de poro en (μm)	Espesor de ligamento (μm)
CVR	25	598,45 ± 151,95	96,59 ± 30,79
CVR-N/TiO ₂ (1 capa)	25	478,80 ± 122,97	106,246 ± 16,14
CVR-N/TiO ₂ (3 capas)	25	4,78,01 ± 128,86	129,24 ± 35,85
CVR-N/TiO ₂ (5 capas)	25	439,04 ± 174,59	135,81 ± 109,28
CVR-N/TiO ₂ (3 capas)	15	29528,68 ± 90303	228,25 ± 42,48
CVR-N/TiO ₂ (3 capas)	60	284,08 ± 76,89	66,16 ± 8,78

4.2 Adsorción de iones de metales pesados

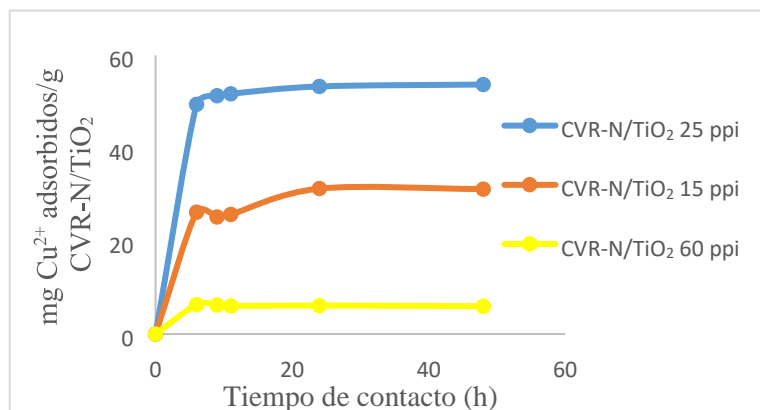
En esta parte de la investigación se estudió el efecto de cinco variables en la capacidad de las espumas para adsorber iones metálicos, estas son porosidad (ppi) de las espumas, número de capas de N-TiO₂ en la espuma, tipo de metal, concentración y pH de la solución. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

4.3 Efecto de la porosidad de las espumas en la capacidad de adsorción de metales pesados.

Para este primer estudio se utilizaron espumas CVR de 15, 25 y 60 ppi modificadas con 3 capas de N/TiO₂. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo con una solución de 100 ppm de Cu^{2+} a un pH de 7. Los resultados son presentados en la Figura 4 e indican claramente que la espuma con porosidad intermedia (25 ppi) tiene la mayor capacidad de adsorción (53,698 mg/g), mientras que para el sistema de CVR-N/TiO₂ con porosidad de 15 ppi la capacidad de adsorción disminuyó a 31,283 mg/g, situación que estaría relacionada con el hecho de que al aumentar el tamaño de los poros se disminuye el área superficial de la espuma y con ello el número de sitios activos para el proceso de adsorción (Zhang et al., 2020). Ahora bien, la más baja capacidad de adsorción (6,321 mg/g) se obtuvo para la espuma CVR-N/TiO₂ con porosidad de 60 ppi, la cual tiene el menor tamaño de poros y, por tanto, la mayor área superficial; tal comportamiento podría explicarse por la dificultad de la solución para penetrar al interior de la espuma y fluir a través de los poros más estrechos. (Arciniegas, et al. 2020) (Zhang et al., 2020). Ahora bien, la más baja capacidad de adsorción (6,321 mg/g) se obtuvo para la espuma CVR-N/TiO₂ con porosidad de 60 ppi, la cual tiene el menor tamaño de poros y, por tanto, la mayor área superficial; tal comportamiento podría explicarse por la dificultad de la solución para penetrar al interior de la espuma y fluir a través de los poros más estrechos (Arciniegas, et al. 2020).

Figura 4.

Capacidad de adsorción de Cu²⁺ de las espumas CVR-N/TiO₂ con diferente porosidad



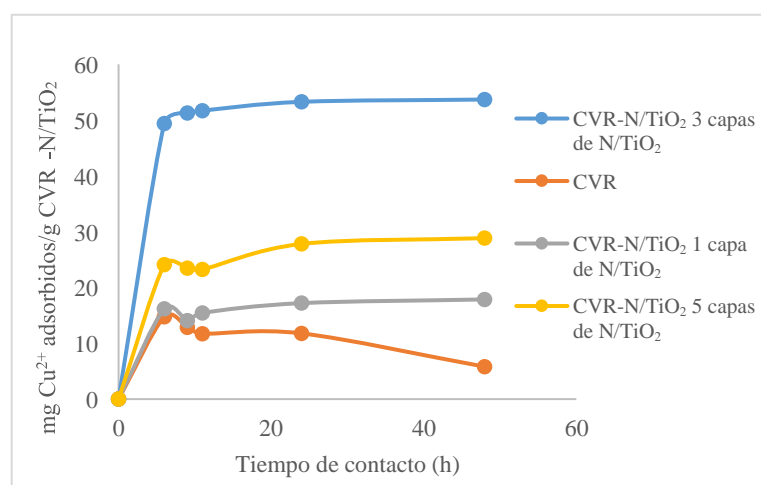
4.4 Efecto del número de capas de N-TiO₂ en la capacidad de adsorción de las espumas.

Para el estudio de esta segunda variable se utilizaron espumas CVR de 25 ppi sin modificar y modificadas con 1, 3 y 5 capas de N/TiO₂. Nuevamente, las pruebas de adsorción se llevaron a cabo con una solución de 100 ppm de Cu²⁺ a un pH de 7. Los resultados mostrados en la Figura 4 indican que la espuma no modificada presenta una capacidad de adsorción del ion cúprico de 14,754 mg/g, valor no muy diferente del obtenido al modificar la espuma con una capa de N/TiO₂ (17,866 mg/g). No obstante, al aumentar el espesor del recubrimiento mediante la deposición de dos capas más de N/TiO₂, la capacidad de adsorción aumentó a 53,698 mg/g, lo cual podría relacionarse con el hecho de que la triple impregnación del sustrato de CVR en el sol precursor del N/TiO₂ genera un recubrimiento más homogéneo, prevaleciendo en la superficie del sistema las propiedades fisicoquímicas del N/TiO₂ sobre las del CVR desnudo, específicamente las partículas de TiO₂ aportan mayor área superficial, mayor mojabilidad (hidrofilicidad) y presencia de grupos funcionales que promueven la adsorción de los cationes metálicos (Shen et al., 2016). Por otro lado, al aumentar el número de capas a cinco, la capacidad de adsorción disminuye casi a la mitad (28,848 mg/g), tal resultado parece contradictorio con lo expuesto anteriormente, no

obstante, una situación parecida ha sido reportada previamente en estudios de adsorción y degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo con este mismo sistema de CVR-N/TiO₂, encontrándose, a través de análisis de microscopia electrónica de barrido, que un aumento excesivo en el espesor de la capa de N/TiO₂ conduce a una mayor formación de grietas durante su sinterización, conllevando a la ruptura y desprendimiento de los recubrimientos desde el sustrato (Arciniegas G, 2020).

Figura 5

Capacidad de adsorción de Cu^{2+} de las espumas CVR modificadas con diferentes números de capas de N/TiO₂.



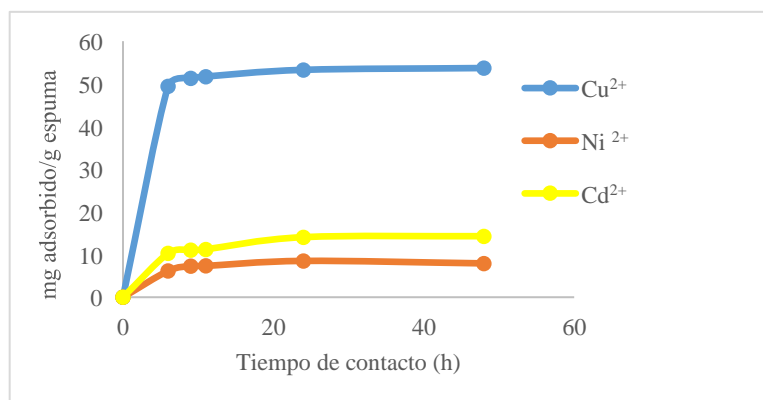
4.5 Efecto del tipo y de la concentración del ion metálico en la capacidad de adsorción de las espumas CVR-N/TiO₂

Teniendo en cuenta los resultados previos, para esta tercera parte de la investigación se utilizaron espumas CVR de 25 ppi modificadas con 3 capas de N/TiO₂, mientras que se varió el tipo de ion metálico en solución (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+}) y su concentración (5, 50 y 100 ppm), mientras que el pH se mantuvo en 7. En la Figura 5 se presentan las curvas cinéticas de adsorción de los tres metales en solución con concentración de 100 ppm. Los resultados indican que las espumas

CVR-N/TiO₂ tienen mayor afinidad por el cobre que por el níquel y el cadmio, alcanzándose respectivamente valores de capacidad máxima de adsorción de 53,7, 14,3 y 7,9 mg de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} por gramo de adsorbente. La afinidad al Cu^{2+} está relacionada por las reacciones de complejación de la superficie, que en su mayoría están influenciadas por las fuerzas de atracción electrostática entre Cu^{2+} y la superficie del adsorbente, además, el Cu^{2+} tiene menor densidad de carga, mayor electronegatividad de 1,92, y un radio iónico hidratado de 4,19Å, lo que muestra la favorabilidad a la fuerza de atracción electrostática (Kalavathy et al., 2005)(Benhammou et al., 2005).

Figura 6

Curvas cinéticas de adsorción de los iones metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} con concentración de 100 ppm.



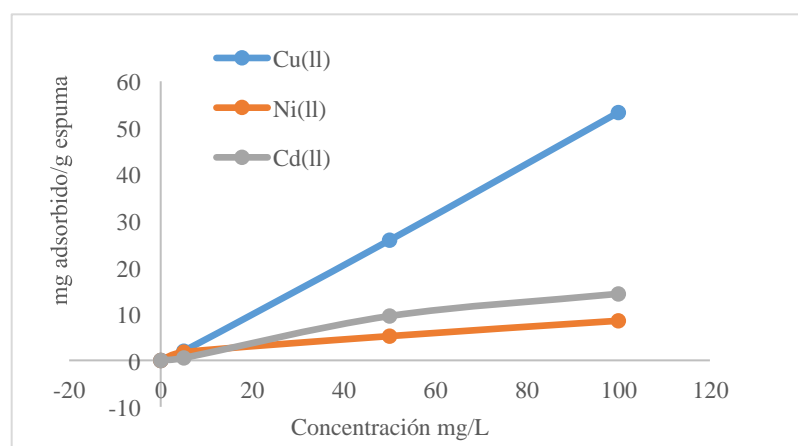
La Figura 7 indica la variación de la capacidad de adsorción de los metales en función de la concentración inicial de los mismo en la solución. Para los tres metales se observa un comportamiento lineal y ascendente, es decir que el aumento de la concentración de la solución favorece la capacidad de adsorción de las espumas. Tal comportamiento se explica por el hecho de que a mayor concentración de los iones metálicos se aumentan las colisiones entre el adsorbato y el adsorbente, superándose la resistencia a la transferencia de masa de los iones metálicos entre

las dos fases, la acuosa y la sólida, lo que conlleva al aumento en la capacidad de adsorción. (Zhang et al., 2020). Cuando se tiene una relación baja de iones metálicos/adsorbente, la adsorción de los iones ocurrirá en los sitios de mayor energía, en cambio, cuando aumenta la relación de iones metálicos/adsorbente, una vez saturados los sitios de mayor energía, la adsorción ocurre en los sitios de menos energía. En otras palabras, con el aumento en la concentración de iones metálicos iniciales presentes en la solución, se intensifica la competencia por el acceso a los sitios de unión en la superficie del adsorbente, de tal modo que se van a activar todos los sitios disponibles para los iones, asimismo, la tasa de adsorción disminuye con el tiempo, debido a la progresiva saturación de la superficie del adsorbente (Aljerf, 2018).

Por otro lado, el comportamiento lineal de la capacidad de adsorción de los metales en función de la concentración se relaciona con una isoterma de adsorción tipo c, la cual nos indica que la adsorción va a aumentar directamente con el aumento de la concentración. (Orihuela, 2015)

Figura 7

Capacidad de adsorción de las espumas CVR-N/TiO₂ de los iones (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+}) en función de la concentración inicial de la solución.

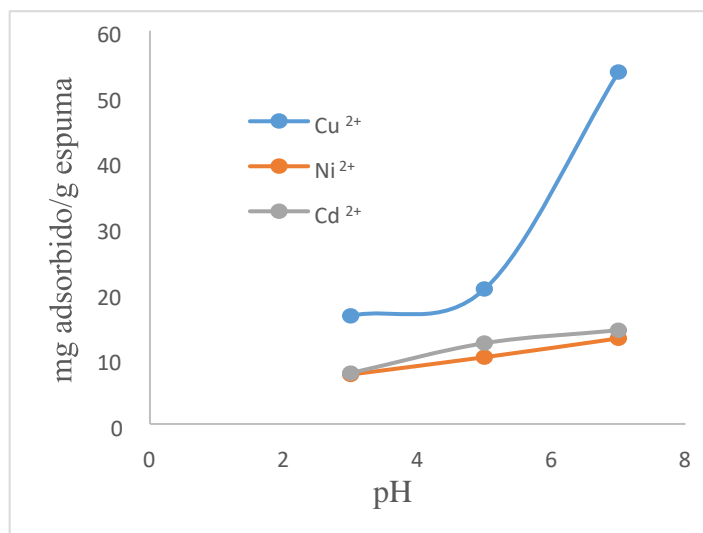


4.6 Efecto del pH de la solución en la capacidad de adsorción de las espumas CVRN/TiO₂.

Con base en los resultados de los estudios anteriores, esta última variable se evaluó utilizando espumas CVR de 25 ppi modificadas con 3 capas de N/TiO₂ y con soluciones de cada uno de los metales (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+}) con concentración de 100 ppm, mientras que se varió el pH en tres niveles (3, 5 y 7). Los resultados presentados en la Figura 8 indican que la adsorción de los tres iones metálicos aumenta con el incremento del pH, no obstante, tal aumento en la capacidad de adsorción es más significativo para el caso del ion cobre que para el níquel y el cadmio. El aumento en la capacidad de adsorción a valores de pH cercanos a la neutralidad se debe a la poca o débil presencia de los protones, H^+ , que entrarían en una adsorción competitiva con los cationes libres de los metales pesados por los sitios disponibles de adsorción. Es decir que los iones H^+ podrían llegar a reaccionar con los grupos funcionales aniónicos presentes en la superficie del adsorbente, dando como resultado una disminución en el número de sitios de unión disponibles para la adsorción de los cationes metálicos (Kalavathy et al., 2005). Por otro lado, los grupos funcionales aniónicos, como el OH^- , presentes en la superficie del adsorbente contribuyen significativamente a la adsorción de iones de metales pesados (Huang et al., 2013). Otros tipos de grupos presente en el adsorbente desarrollado (CVR-N/TiO₂) son los amínicos, como NH_2 , dada la modificación del sol de TiO₂ con trietilamina para el dopaje con nitrógeno del TiO₂; en estos grupos amínicos, a valores de pH cercanos a la neutralidad, se activa el par de electrones libres del nitrógeno, creando enlaces consiguiendo hacer enlace con los cationes metálicos (Vakili et al., 2019). En contraposición de los mayores valores de adsorción a pH 7, a valores de pH ácidos ocurre la protonación de los grupos NH_2 , otorgándoles un comportamiento catiónico y repudiando electrostáticamente los cationes de metales pesados (Chi et al., 2020).

Figura 8

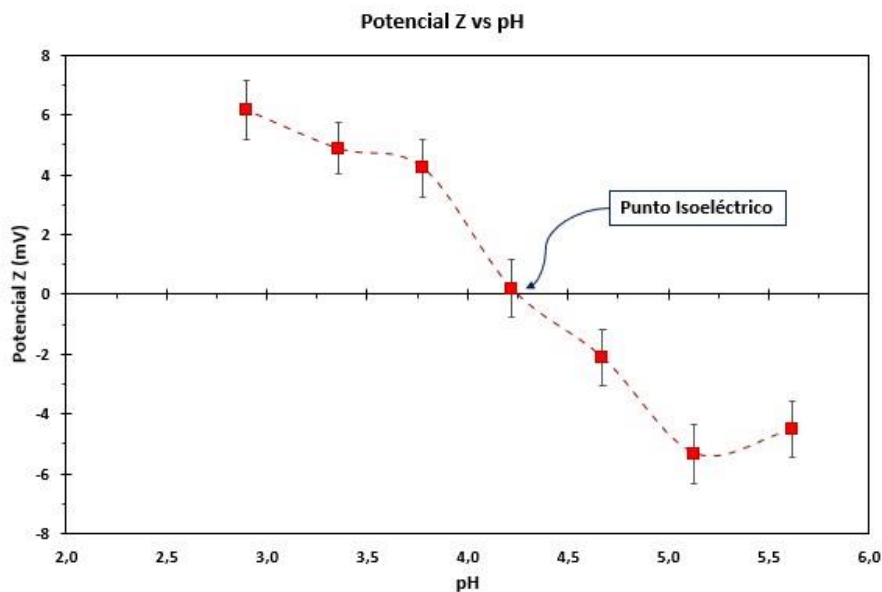
Capacidad de adsorción de las espumas CVR-N/TiO₂ de los iones (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+}) en función del pH de las soluciones.



Con el fin de determinar el tipo de carga en la superficie del adsorbente a los diferentes valores de pH, se obtuvo la curva de potencial zeta vs. pH, tal resultado se presenta en la Figura 9, donde se observa que para la espuma CVR-N/TiO₂ desarrollada el punto isoeléctrico se ubica a un valor de pH de aproximadamente 4,25, por lo que a menores valores de pH el adsorbente tiene una carga neta positiva, lo cual es desfavorable para la adsorción de los cationes metálicos, por el contrario a valores de pH superiores al del punto isoeléctrico la carga neta es negativa y bajo tales condiciones se favorece la adsorción de los cationes. Estos resultados explican muy bien el comportamiento observado en la Figura 7, y cercanos a la neutralidad tiene una superficie aniónica. Esto se confirmó mediante el ensayo de potencial Zeta y punto isoeléctrico del sistema.

Figura 9

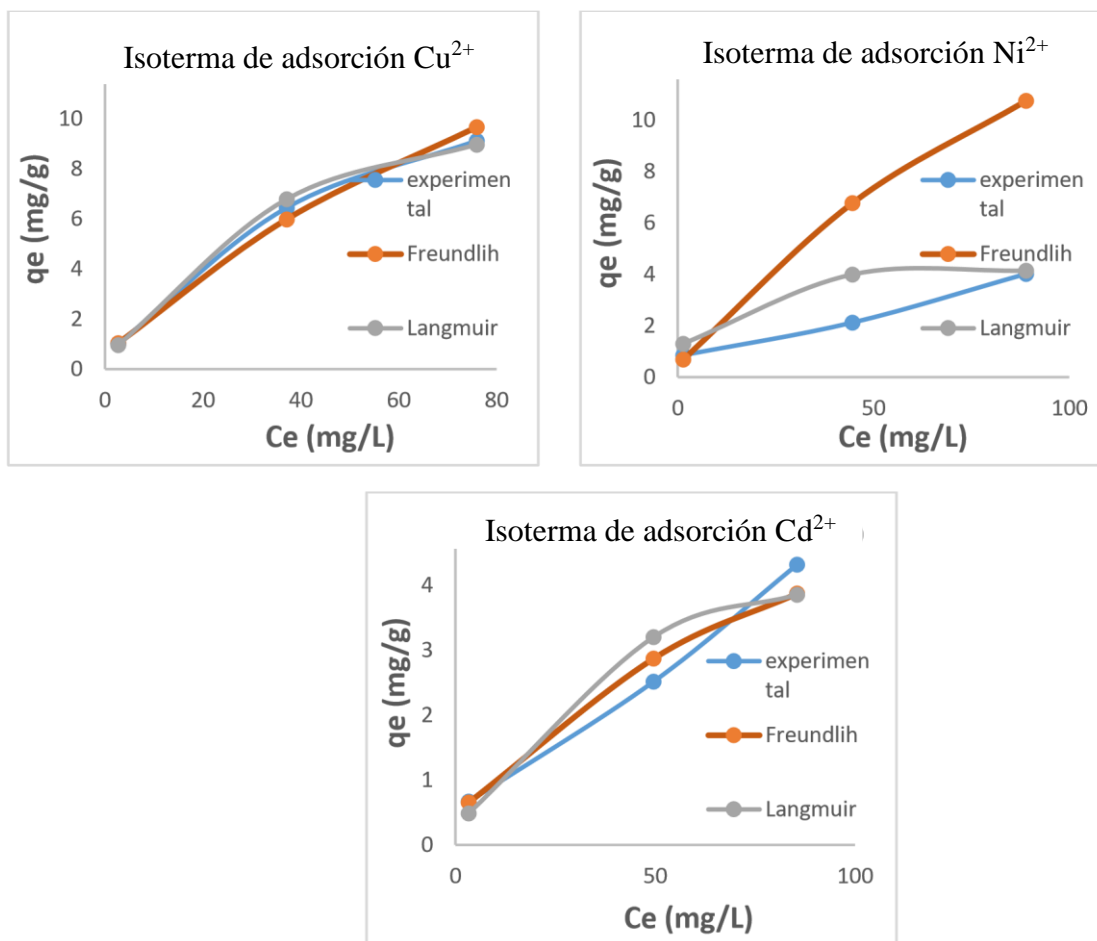
Curva de potencial zeta vs pH para la espuma CVR-N/TiO₂ desarrollada.

**4.7 Isotermas de adsorción de iones de metales pesados.**

Se han propuestos varios modelos para explicar los equilibrios de adsorción, pero el factor de mayor importancia es la aplicabilidad en todo el espectro de condiciones del proceso. Para los sistemas de adsorción sólido-líquido, los modelos más importantes son las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Los comportamientos interactivos de adsorción descritos por los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en la Figura 9, mientras que los parámetros de tales isotermas se recogen en el Anexo C, con base en los resultados del coeficiente de correlación R² obtenido para cada modelo, se concluye que los resultados experimentales del proceso de adsorción de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} se ajustan mejor al modelo de Freundlich, para el cual se obtuvo un valor promedio del R² de 0,9160, mientras que para el modelo de Langmuir el R² promedio fue de 0,8190. Los resultados muestran que el sistema CVR-N/TiO₂ tiene capacidades máximas de adsorción de Freundlich y Langmuir para los iones de Cu^{2+} de 90,3601 (mg/g) y 110,968 (mg/g),

respectivamente, mientras que para el Ni^{2+} los valores fueron 15,7553 (mg/g) y 74,6450 (mg/g), respectivamente, y finalmente para el Cd^{2+} se obtuvieron valores de 6,6012 (mg/g) y 5,3619 (mg/g) para los modelos de Freundlich y Langmuir respectivamente a 25 °C. Con base en estos resultados, se concluye que el modelo de Langmuir no se puede despreciar, así que se puede decir que la adsorción se realizó por los dos modelos, esto implica que el proceso tiene adsorción tanto química como física. No obstante, el modelo de Freundlich fue el de mejor ajuste, por lo que se concluye que para el proceso de adsorción de iones de metales pesados con las espumas CVR-N/TiO₂ predomina la adsorción multicapa, en la cual la energía de los sitios activos en la superficie no es homogénea.

Figura 10 Ajustes de los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich

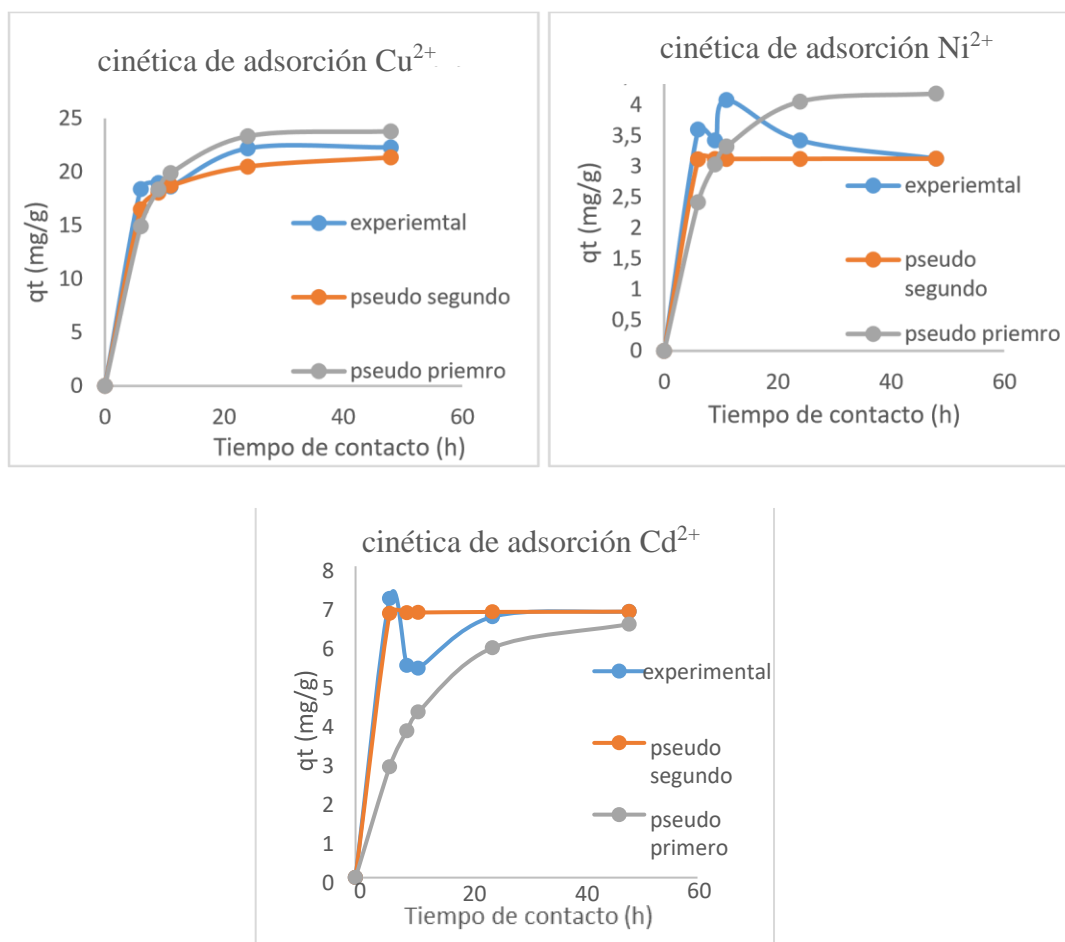


4.8 Cinética de adsorción de iones de metales pesados.

Los modelos cinéticos describen la velocidad de adsorción del adsorbato (iones metálicos) en el sistema CVR-N/TiO₂ y esta velocidad controla el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio, parámetro imprescindible para seleccionar las condiciones operativas óptimas para llevar el proceso a gran escala por lotes (Kalavathy et al., 2005). Analizando las curvas cinéticas presentadas en la Figura 11 se observa que a las 6 horas se había adsorbido más del 85% de los iones totales adsorbidos, y luego la adsorción procede a un ritmo más lento hasta alcanzar el equilibrio a las 24 horas aproximadamente. Tal como se muestra en la Figura 11, para analizar la cinética se utilizaron los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (ecuaciones 6 y 7). Los parámetros de tales modelos se recogen en el Anexo D. Los datos experimentales se ajustaron bien al modelo de pseudo primer orden sólo en los primeros tiempos del proceso, mientras que el ajuste con el modelo de pseudo segundo orden fue excelente, con coeficientes superiores a 0,9995, lo que da la certeza de que el modelo se puede aplicar durante todo el proceso de adsorción y confirma la quimisorción de los iones de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cd^{2+} en las espumas de CVR-N/TiO₂.

Figura 11

Ajuste de los datos experimentales con los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción



Según los resultados que se obtuvieron, se concluye que la interacción entre los adsorbatos y el adsorbente se produjo por un proceso combinado de quimisorción y fisisorción, dado el ajuste de los datos al modelo cinético de pseudo segundo orden y a la isoterma de adsorción de Freundlich, respectivamente.

5 Conclusiones

El proceso metodológico propuesto para la modificación de espumas CVR con recubrimientos de dióxido de titanio dopado con nitrógeno fue exitoso, obteniéndose los mejores resultados con las espumas CVR-N/TiO₂ sintetizadas con plantillas poliméricas de 25 ppi y con tres inmersiones del sustrato en el sol precursor del N/TiO₂, para tal caso las capacidades máximas de adsorción fueron 53,7, 14,3 y 7,9 mg/g de Cu²⁺, Cd²⁺ y Ni²⁺, respectivamente.

En el rango de valores de pH evaluado (3 a 7), se encontró que la capacidad de adsorción de los iones metálicos aumenta con el incremento del pH, lo cual se relaciona con la ubicación del punto isoeléctrico del adsorbente desarrollado a un valor de pH de 4,25 y el aumento de la carga neta negativa en la superficie del adsorbente al aumentar el pH.

Los resultados cinéticos e isotérmicos mostraron que el sistema CVR-N/TiO₂ puede emplearse eficazmente para la adsorción de cobre, mediante un proceso combinado entre quimisorción y fisorción, sustentados por los buenos ajustes de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden y al modelo de Freundlich, respectivamente.

6 Recomendaciones

Realizar un estudio focalizado en las capacidades de adsorción-desorción, para tener una idea de hasta cuantos ciclos este material es eficiente para la adsorción de cobre. Además, Optimizar el procedimiento del ensayo de adsorción, hacer un estudio detallado incluyendo la variable de la temperatura, concentraciones iniciales de los cationes metálicos más altas y valores de pH básicos, para aumentar la cinética de reacción y hacer los ensayos más cortos y determinar el valor de pH más adecuado para el proceso.

Profundizar en la caracterización fisicoquímica de los adsorbentes desarrollados, mediante las técnicas de espectroscopias FT-IR, Raman y XPS, para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de la espuma CVR-N/TiO₂.

Debido a que la adsorción depende directamente del área superficial del adsorbente disponible para la adsorción, se recomienda fabricar espumas CVR-N/TiO₂ con doble nivel de porosidad.

Estudiar un mecanismo para cambiar las propiedades mecánicas de las espumas, fabricar por ejemplo espumas carbonosas con memoria de forma y con alta hidrofiliidad a partir de melamina.

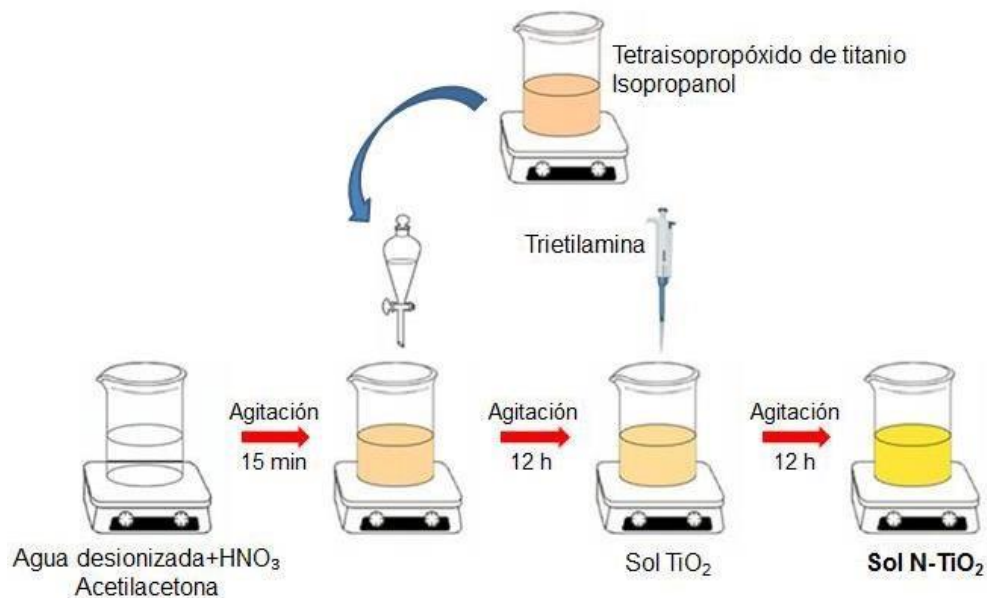
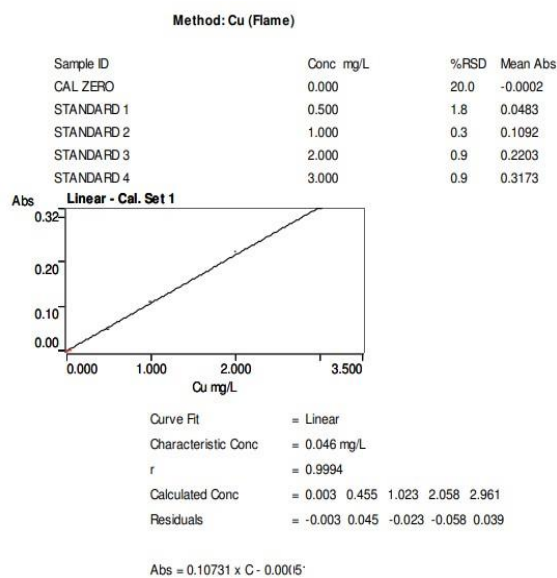
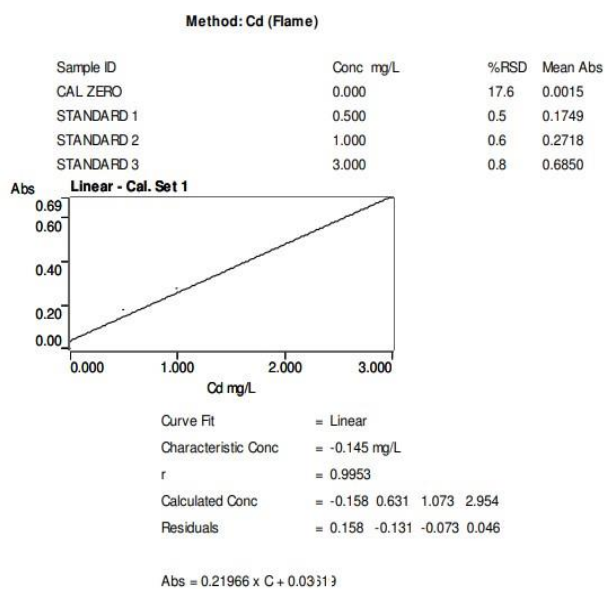
Referencias Bibliograficas

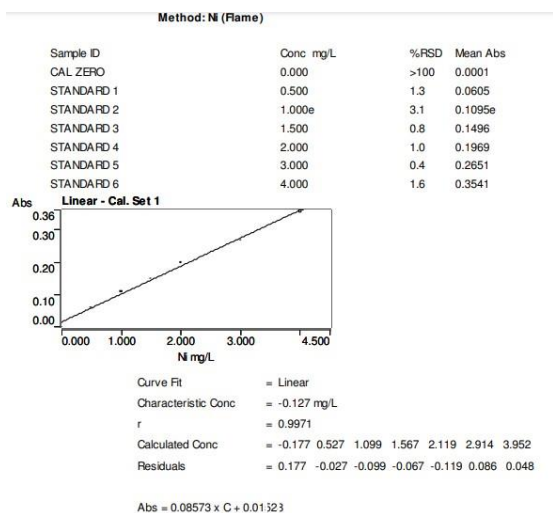
- Abu Qdaisa, H., Moussab, H., (2004). *Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study*. *Desalination* 164, 105–110.
- Acuña, N. T., Güiza-Argüello, V., & Córdoba-Tuta, E. (2020). Reticulated Vitreous Carbon Foams from Sucrose: Promising Materials for Bone Tissue Engineering Applications. *Macromolecular Research*, 28(10), 888–895. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8128-7>
- Arciniegas, G, (2019) Desarrollo de recubrimientos tio2/sio2 sobre soportes 3d carbonosos para la purificación fotocatalítica de aguas, Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.
- Barakat, M; (2011). *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361-377.
- Abraham, M. R., & Susan, T. B. (2017). Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality. *Chemosphere*, 169, 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.077>
- Acuña, N. T., Güiza-Argüello, V., & Córdoba-Tuta, E. (2020). Reticulated Vitreous Carbon Foams from Sucrose: Promising Materials for Bone Tissue Engineering Applications. *Macromolecular Research*, 28(10), 888–895. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8128-7>
- Alberto, M. M. (2012). *Adsorción de Boro en el agua*. 104.
- Aljerf, L. (2018). High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Environmental Management*, 225(July), 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.048>
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Mark Bricka, R., & Dean Adrian, D. (1999). *and 2 USAE Waterways Experiment Station, 3909 Halls Ferry Rd.* 33(11).
- Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nibou, L., & Tanouti, B. (2005). Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(2), 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.168>
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73. <https://doi.org/10.25054/22161325.710>
- Chi, Z., Hao, L., Dong, H., Yu, H., Liu, H., & Yu, H. (2020). The innovative application of organosolv lignin for nanomaterial modification to boost its heavy metal detoxification

- performance in the aquatic environment. *Chemical Engineering Journal*, 382(August 2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122789>
- Cushman, J. H., Tartakovsky, D. M., & Delleur, J. W. (2016). Elementary Groundwater Flow and Transport Processes. In *The Handbook of Groundwater Engineering*. <https://doi.org/10.1201/9781315371801-4>
- Dey, M., Akter, A., Islam, S., Chandra Dey, S., Choudhury, T. R., Fatema, K. J., & Begum, B. A. (2021). Assessment of contamination level, pollution risk and source apportionment of heavy metals in the Halda River water, Bangladesh. *Heliyon*, 7(12), e08625. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08625>
- Han, B., Weatherley, A. J., Mumford, K., Bolan, N., He, J. Z., Stevens, G. W., & Chen, D. (2022). Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 421(July 2021), 126755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126755>
- Huang, L., Yuan, S., Lv, L., Tan, G., Liang, B., & Pehkonen, S. O. (2013). Journal of Colloid and Interface Science Poly (methacrylic acid) -grafted chitosan microspheres via surface-initiated ATRP for enhanced removal of Cd (II) ions from aqueous solution. 405, 171–182.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68, 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO 4-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2), 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.087>
- Mwesigye, A. R., Young, S. D., Bailey, E. H., & Tumwebaze, S. B. (2016). Population exposure to trace elements in the Kilembe copper mine area, Western Uganda: A pilot study. *Science of the Total Environment*, 573, 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.125>
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez Páez, J. E. (2010). Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method : study of the effect of the presence of AcacH in the system. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 52, 29–40.
- Orihuela, E. (2015). Adsorción de disoluciones acuosas : isotermas de absorción y coeficientes de difusión. *Universidad Complutense De Madrid*, 225. <https://eprints.ucm.es/52719/1/5309859314.pdf>
- Schmoll, O. (2013). Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources. In *Water Intelligence Online* (Vol. 12). <https://doi.org/10.2166/9781780405810>
- Seidlerová, J., Šafařík, I., Rozumová, L., Šafaříková, M., & Motyka, O. (2016). TiO₂-Based Sorbent of Lead Ions. *Procedia Materials Science*, 12, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2016.03.026>

- Shen, Y., Wang, W., & Xiao, K. (2016). Synthesis of three-dimensional carbon felt supported TiO₂ monoliths for photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1259–1266. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.026>
- Srivastava, N. K., & Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.101>
- Tsydenov, D. E., Shutilov, A. A., Zenkovets, G. A., & Vorontsov, A. V. (2014). Hydrous TiO₂ materials and their application for sorption of inorganic ions. *Chemical Engineering Journal*, 251, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.058>
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*, 224(February), 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
- Wang, P., & Lo, I. M. C. (2009). Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. *Water Research*, 43(15), 3727–3734. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.041>
- Zhang, Q., Li, J., Lin, Q., & Fang, C. (2020). A stiff ZnO/carbon foam composite with second-level macroporous structure filled ZnO particles for heavy metal ions removal. *Environmental Research*, 188(May), 109698. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109698>

Apéndices

Anexo A. Metodología para la preparación del sol-gel de N/TiO₂.Anexo B. Curvas de calibración de Cu²⁺, Cd²⁺ y Ni²⁺

ESPUMAS CVR-N/TiO₂ PARA ABSORBER IONES DE Cu²⁺Ni²⁺Cd²⁺

Anexo C. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich

Iones metálicos	pH	Modelo Langmuir		Modelo Freundlich			
		Qmax (mg/g)	R2	Kl (mg/L)	n	R2	Kf (mg 1-n *L2*g- 1)
Cu ²⁺	3	-	0,5819	-0,0009	1,2311	0,8783	3,2688
	5	1428,57					
	7	12,9533	0,992	0,029712	1,4943	0,9967	0,5334
Ni ²⁺	3	-588,23	0,6433	-0,0013	1,7458	0,7527	0,3580
	5	4,3029	0,7851	0,2960	1,4943	0,9312	3,1278
	7	4,8076	0,9624	2,2707	5,7142	0,9625	2,3702
Cd ²⁺	3	2,0816	0,6015	0,2307	1,2600	0,8093	0,7493
	5	5,3619	0,8143	0,0299	1,8218	0,9839	0,3369

7	0,3065	0,9988	25,6059	1,6736	0,9961	0,4625
---	--------	--------	---------	--------	--------	--------

Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Adsorbato	Co (mg/L)	experimental	Pseudo primer-orden-modelo		Pseudo segundo-orden-modelo			
		Qe (mg/g)	Kl(min ⁻¹ - R ²)	Qe (mg/g)	K2 (mg(g.min ⁻¹ - 1))	R ²	Qe (mg/g)	
Cu ²⁺	5	3,8878	0,0926	0,3264	0,4308	0,0110	0,784	2,7108
	50	22,2944	0,1641	0,977	23,7985	0,0213	0,9909	21,3589
	100	51,9131	0,1853	0,8615	21,6685	0,0039	0,9982	47,1807
Ni ²⁺	5	1,9479	0,0395	0,167	0,5064	0,12644	0,954	1,6058
	50	3,4282	0,1432	0,9807	4,1890	19,3504	0,9999	3,1278
	100	9,5381	0,1432	0,9807	4,1890	4,5799	0,9998	9,5536
Cd ²⁺	5	0,8022	0,1147	0,7007	0,4152	675,5110	0,9999	0,7493
	50	7,1709	0,0945	0,8345	6,5125	3,1880	0,9980	6,8322
	100	10,0105	0,1687	0,9804	14,3449	99,7896	0,9999	9,4642

Anexo D. Cantidad de microgramos de Cu^{2+} Ni^{2+} Cd^{2+} adsorbidos con CVR-N/TiO₂ de 25 ppi

Adsorbato	pH	Co (ppm)	Masa adsorbente (g)	mg Cu^{2+} adsorbidos	mg adsorbidos/ g adsorbente
Cu^{2+}	5	5	0,15642	0,1730	1,1060
		50	0,12567	0,5230	4,4107
	3	100	0,10698	1,7659	16,5196
		5	0,20853	0,2452	1,1759
	7	50	0,14083	1,1995	8,5174
		100	0,10741	2,2114	20,5888
		5	0,10371	0,4350	2,0860
		50	0,11589	2,9925	25,8223
		100	0,12035	6,4626	53,6986
Ni^{2+}	5	5	0,1991	0,1930	0,9694
		50	0,2337	0,6586	2,8181
	3	100	0,1647	7,4306	7,5497
		5	0,17063	0,2396	0,9896
	7	50	0,1673	3,1522	3,5836
		100	0,1194	6,3403	10,1845

ESPUMAS CVR-N/TiO₂ PARA ABSORBER IONES DE $Cu^{2+}Ni^{2+}Cd^{2+}$

Adsorbato	pH	Co (ppm)	Masa adsorbente (g)	mg Cu^{2+} adsorbidos	mg adsorbidos/ g adsorbente
Cu^{2+}	7	5	0,1429	0,2996	1,7559
		50	0,1289	0,6446	5,0017
		100	0,0865	1,1299	13,1613
	3	5	0,1055	0,0793	0,7515
		50	0,1227	0,3462	2,8320
		100	0,1232	0,9583	7,7746
	5	5	0,1310	0,1587	1,2112
		50	0,1613	0,6922	4,2913
		100	0,0923	1,1385	12,3350
	7	5	0,1292	0,1299	0,9915
		50	0,1064	0,9914	9,3097
		100	0,0849	1,2141	14,3012