

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Estudio de la eficiencia de remoción de metales pesados y azul de metileno asistida por hidrochar y biochar de caña

Mateo Estanislao Paucar Vilatuña

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 13 de diciembre de 2023

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Estudio de la eficiencia de remoción de metales pesados y azul de metileno asistida por hidrochar y biochar de caña

Mateo Estanislao Paucar Vilatuña

Nombre del profesor, Título académico Harman Alfredo Murillo, Ph.D.

Quito, 13 de diciembre de 2023

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento, certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Mateo Estanislao Paucar Vilatuña

Código: 00213119

Cédula de identidad: 1724561053

Lugar y fecha: Quito, 13 de diciembre del 2023

ACLARACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around these publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around these publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

La valorización de la biomasa se ha convertido en un tema crucial para el desarrollo de nuevos productos capaces de ofrecer alternativas a las fuentes de energía del pasado, así como para la remoción de contaminantes presentes en la naturaleza. En este sentido, se emplearon residuos de *Guadua angustifolia* y *Guadua weberbaueri* (especies de caña propias de las selvas latinoamericanas) para la producción de adsorbentes de azul de metileno y metales pesados por medio de los tratamientos termoquímicos de pirólisis y carbonización hidrotermal. Con ello, se produjeron biochares e hidrochares, respectivamente, de estas dos especies de caña. Aparte, se obtuvieron adsorbentes activados al exponerlos a una solución alcalina concentrada. Los materiales activados y no activados obtenidos fueron caracterizados por SEM, TEM y FTIR y se utilizaron en experimentos de adsorción de azul de metileno, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{2+} . Se determinó que, tanto los hidrochares y biochares activados y no activados poseen la capacidad de adsorber estos contaminantes debido a la estructura proveniente de las biomásas y los tratamientos termoquímicos, aumento de porosidad, área superficial y especies que capturan cationes. En particular, los materiales activados fueron más efectivos en las remociones debido a su recubrimiento de grupos hidroxilo y la cinética de adsorción de pseudo segundo orden.

Palabras clave: Valorización de biomasa, *Guadua angustifolia*, *Guadua weberbaueri*, azul de metileno, metales pesados, hidrochar, biochar.

ABSTRACT

The valorization of biomass has become a crucial issue for the development of new products capable of offering alternatives to the energy sources of the past, as well as for the removal of pollutants present in nature. In this sense, residues of *Guadua angustifolia* and *Guadua weberbaueri* (bamboo species typical of Latin American forests) were used to produce methylene blue and heavy metal adsorbents by means of the thermochemical treatments of pyrolysis and hydrothermal carbonization biochars and hydrochars were produced from these two bamboos species. In addition, activated adsorbents were obtained by exposing them to a concentrated alkaline solution. The activated and non-activated materials obtained were characterized by SEM, TEM and FTIR and were used in adsorption experiments of methylene blue, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{2+} . It was determined that both activated and non-activated hydrochars and biochars can adsorb these pollutants due to structure from biomasses and thermochemical treatments, increased porosity, surface area and cation-capturing species. Activated materials were more effective in removals due to their hydroxyl group coating and pseudo-second order adsorption kinetics.

Key words: Biomass valorization, *Guadua angustifolia*, *Guadua weberbaueri*, methylene blue, heavy metals, hydrochar, biochar.

*A Dios, a mis padres, a mis abuelos, a mi familia, a
mis amigos, a mis profesores, al Departamento de
Ingeniería Química de la USFQ y a todos los que
compartieron conmigo durante este camino.*

TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivo general.....	16
1.1.2 Objetivos específicos	16
2. METODOLOGÍA.....	17
2.1 Pretratamiento de la biomasa	17
2.2 Tratamientos termoquímicos.....	17
2.2.1 Pirólisis	17
2.2.2 Carbonización hidrotermal.....	18
2.3 Activación alcalina.....	19
2.4 Adsorción	20
2.4.1 Azul de metileno.....	20
2.4.2 Metales pesados	21
2.5 Caracterización.....	22
2.5.1 SEM	22
2.5.2 EDS.....	22
2.5.3 FTIR.....	23

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1 Caracterización.....	24
3.1.1 SEM	24
3.1.2 EDS	27
3.1.3 FTIR.....	29
3.2 Adsorción	30
3.2.1 Azul de metileno	30
3.2.2 Metales pesados	31
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	35
5. REFERENCIAS	36
6. ANEXOS.....	40
6.1 Anexo A: Curvas de calibración de los metales analizados.....	40
6.1.1 Plomo.....	40
6.1.2 Cadmio.....	40
6.1.3 Cobre.....	41
6.1.4 Cromo.....	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Transformación física de la biomasa.....	17
Figura 2: Proceso de pirólisis y carbonización hidrotermal de la biomasa.....	19
Figura 3: Diagrama de bloque del proceso de producción de hidrochars y biochars activados. ..	20
Figura 4: Proceso de adsorción de azul de metileno.....	21
Figura 5: Proceso de adsorción de metales pesados.	22
Figura 6: Imágenes SEM de a) Hidrochar de <i>Guadua angustifolia</i> (H-GA), b) Hidrochar de <i>Guadua weberbaueri</i> (H-GW), c) Biochar de <i>Guadua angustifolia</i> (B-GA), d) Biochar de <i>Guadua weberbaueri</i> (B-GW), e) Hidrochar activado de <i>Guadua angustifolia</i> (H-GA-OH) y f) Hidrochar activado de <i>Guadua weberbaueri</i> (H-GW-OH).	26
Figura 7: Espectros EDS de a) H-GA, b) H-GW, c) B-GA, d) B-GW, e) H-GA-OH y f) H-GW-OH.....	28
Figura 8: Espectro IR obtenido de las biomásas (GA: <i>Guadua angustifolia</i> , GW: <i>Guadua weberbaueri</i>), los adsorbentes no activados y los adsorbentes activados.	29
Figura 9: Curvas de la adsorción de luz normalizada de cada material en función del tiempo....	30
Figura 10: Porcentaje de adsorción de metales pesados de los adsorbentes sin activación.....	33
Figura 11: Porcentaje de adsorción de Pb ²⁺ de los adsorbentes activados y no activados.....	33

1. INTRODUCCIÓN

La valorización de la biomasa ha adquirido significativa relevancia en el ámbito contemporáneo, ya que se manifiesta como una disciplina de gran importancia estratégica y económica. Este fenómeno se evidencia en la creciente atención que se le atribuye a nivel global, así como en el aumento de inversiones y esfuerzos dedicados a la investigación y desarrollo de tecnologías relacionadas con la conversión eficiente de recursos biológicos en formas útiles de energía, productos químicos y materiales. Este énfasis en la valorización de la biomasa responde a la urgente necesidad de explorar alternativas sostenibles y respetuosas con el medio ambiente en el contexto de la transición hacia fuentes de energía más limpias, remoción de contaminantes y prácticas económicas más responsables (Briens, Piskorz & Berruti, 2008).

La biomasa se refiere al material orgánico de origen biológico, como plantas, residuos agrícolas y forestales, así como desechos orgánicos, que pueden ser utilizados como fuentes de energías renovables o como materias primas para la producción de bioproductos. Se clasifica en no lignocelulósica y lignocelulósica, la primera correspondiente a lodos de depuradora o estiércol y la segunda, compuesta en su mayoría por celulosa, hemicelulosa y lignina (Osorio, 2012). En este sentido, una de las biomásas con mayor uso extendido por sus cualidades de crecimiento, versatilidad de aplicaciones y alta rentabilidad es la *Guadua angustifolia*. No obstante, los residuos generados anualmente por las plantaciones de esta especie, que fluctúan entre dos y cuatro toneladas, son desaprovechados ya que comúnmente se queman o se abandonan en el terreno para su descomposición, lo que desaprovecha su potencial beneficio en usos alternativos (Zamora, 2020). *Guadua angustifolia*, conocida comúnmente como caña guadúa o caña flecha, es una especie de bambú nativa de las zonas tropicales y subtropicales de Latinoamérica. Se caracteriza por sus tamaño y diámetro prominentes, así como por su utilidad en la construcción de viviendas,

mobiliario, puentes y estructuras arquitectónicas, al igual que en la fabricación de instrumentos musicales y artesanías. Además, su rápido crecimiento, capacidad de renovación en ciclos cortos y las propiedades de sus raíces contribuyen a la prevención de la erosión del suelo en las áreas que se cultiva (Rezabala, 2022).

De manera similar, otra variedad de caña es la *Guadua weberbaueri*. un tipo de bambú aglomerado que se encuentra en las selvas amazónicas de Bolivia, Perú, Venezuela, Brasil, Colombia, Guayana Francesa y Ecuador (Pilger, 2023). En términos generales, se reconoce como una especie predominante en el ecosistema, aunque no posee el mismo valor comercial que la *Guadua angustifolia*. Por esta razón, se busca la valorización de esta biomasa por medio de alguna práctica beneficiosa para el medio ambiente.

En particular, una de las técnicas utilizadas en la valorización de la biomasa son los tratamientos termoquímicos. Estos constituyen un enfoque innovador y eficiente para la conversión de la materia biológica en productos útiles, principalmente mediante la implementación de altas temperaturas y la modificación química de la biomasa (González, 2021). Entre estos tratamientos termoquímicos, se destacan la pirólisis y la carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés).

La pirólisis es un proceso térmico en el que la biomasa o un material orgánico es descompuesto en ausencia de oxígeno y altas temperaturas. Los componentes orgánicos de la biomasa se descomponen en gases, líquidos (bio-oil) y sólidos carbonosos (biochar). El biochar es un material carbonoso sólido caracterizado por una alta estabilidad y porosidad. Se emplea en aplicaciones agrícolas y en la remoción de contaminantes tanto del suelo como del agua (Lehmann & Joseph, 2015).

La carbonización hidrotermal es un proceso que involucra la descomposición térmica de la biomasa en un medio acuoso a altas temperaturas y presiones moderadas. De este proceso se obtienen una fase sólida (hidrochar), una fase líquida (licor) y una fase gaseosa. El hidrochar obtenido es un material carbonoso producido por la hidrólisis y condensación de los componentes orgánicos de la biomasa, y es utilizado para la purificación de aguas residuales, mejorar la calidad de los suelos, o como absorbente de contaminantes (Krylova & Zaitchenko, 2018).

Los productos sólidos de estos dos procesos termoquímicos (biochar e hidrochar) poseen variedades de aplicaciones tanto en remediación como en generación de energía. El biochar es utilizado como enmienda del suelo para la mejora de su estructura, retención de agua y disponibilidad de nutrientes, así como para la mitigación del cambio climático al capturar carbono orgánico y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (Montero et al., 2021). El hidrochar, por su parte, puede ocuparse para diversificar las fuentes de energía renovable al utilizarse como combustible sólido para la generación de energía térmica, al igual que como sustituto de carbón en procesos industriales y como fertilizante (Masoumi, 2021).

Asimismo, otra de las aplicaciones del biochar y el hidrochar es como adsorbentes de contaminantes. La estructura porosa de estos productos y sus propiedades superficiales les permiten funcionar como adsorbentes eficientes en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos y aguas residuales. Es así como su capacidad para retener y eliminar compuestos tóxicos ha impulsado su aplicación en la remediación de suelos y en la purificación de fuentes hídricas (Bejarano & Aguilar, 2017). Entre los contaminantes que son capaces de remover estos materiales destacan los metales pesados y el azul de metileno.

Los adsorbentes son materiales que tiene la capacidad de retener moléculas o partículas de otra sustancia mediante el proceso de adsorción, que es un proceso fisicoquímico en el que átomos,

iones y moléculas se adhieren a la superficie de un compuesto (Dąbrowski, 2001). Estos materiales, debido a su porosidad y propiedades estructurales en su superficie, son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones para la purificación de fluidos, remoción de contaminantes y tratamiento de aguas residuales (Yang, 2003). La contaminación por metales pesados, como el mercurio, el plomo, el cadmio o el arsénico es causada principalmente por la actividad de las industrias, la minería, los procesos naturales y el vertido de desechos tóxicos. Estos metales, en ciertas cantidades, afectan negativamente los ecosistemas y la salud de los seres humanos. En particular, la exposición a metales como el plomo, el mercurio o la contaminación por metales pesados en el agua pueden afectar al desarrollo cognitivo de los niños, al sistema nervioso, o causar la muerte de especies acuáticas, respectivamente (U.S. Environmental Protection Agency, 2023).

Del mismo modo, el azul de metileno es un colorante orgánico utilizado en aplicaciones industriales y médicas (como colorante en la industria textil o como agente de contraste en estudios de imagenología), cuya liberación no controlada puede afectar hábitats acuáticos o las personas con contacto cercano a las zonas de descarga de aguas residuales de la industria textil en las que se encuentra este colorante. Entre los efectos que pueden generar se encuentran la irritación de piel y ojos, toxicidad sistémica (que es la capacidad de una sustancia para afectar múltiples sistemas de un organismo (Quintana & Hoyos, 2014)), la degradación de los ecosistemas acuáticos y la alteración de los ciclos biogeoquímicos (Khan et al., 2022).

En cuanto al tratamiento de estas problemáticas, se han realizado estudios sobre adsorbentes capaces de remover estos contaminantes. Por ejemplo, la evaluación de la eficacia de las nanopartículas de óxido ferroso-férrico Fe_3O_4 para la adsorción de cobre en soluciones acuosas. La investigación demostró que estas nanopartículas son efectivas en la eliminación del metal, por lo que se las sugiere como adsorbentes para la remoción de otros metales (Gu et al., 2019).

Asimismo, se examinó la capacidad de los carbones activados en la adsorción de mercurio en soluciones acuosas. Los resultados indicaron que estos carbones eran altamente eficaces en la remoción del mercurio y se recomendó su uso en aguas contaminadas por este metal pesado (Lua & Yang, 2004). En cuanto a la eliminación de azul de metileno, se experimentó con fotocátalisis heterogénea utilizando materiales avanzados basados en nanomateriales. Se determinó que estos catalizadores fueron eficaces en la degradación del colorante bajo la irradiación de luz ultravioleta (Zhang et al., 2022). Sin embargo, estos estudios presentan ciertas limitaciones como escalabilidad, condiciones de experimento controladas, costo y disponibilidad, y ser probados en contaminantes puntuales únicamente.

Entre los métodos utilizados actualmente para la remoción de estos contaminantes, existe la precipitación química. Esta técnica elimina metales pesados por medio de complejos metálicos insolubles obtenidos de reaccionar el metal con otro componente. Mas, en ocasiones, requieren ajustes de pH o generan lodos tóxicos que requieren manejo adecuado (Zhang, 2020). Otro de ellos es la fotocátalisis heterogénea, que utiliza la luz para degradar contaminantes como el azul de metileno en presencia de un catalizador de titanio (Mohod, 2023).

En resumen, en el presente proyecto, se emplean las dos especies de biomasa de caña: *Guadua angustifolia* y *Guadua weberbaueri* para la producción de adsorbentes capaces de remover los contaminantes mencionados, por medio de los tratamientos termoquímicos de pirólisis y carbonización hidrotermal. Estos procesos producen dos materiales que son adecuados para la remoción de contaminantes debido a su alta superficie específica, porosidad y posibilidad de regeneración (Zhang et al., 2019). Además, estas dos especies de caña son ampliamente disponibles para su uso, su costo es reducido y el ser utilizadas implica reducción de desechos agrícolas (Takahashi & Ascencios, 2004).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Desarrollar adsorbentes de caña funcionales para la remoción de metales pesados y azul de metileno por medio de tratamientos termoquímicos y activación alcalina.

1.1.2 Objetivos específicos

- Producir materiales adsorbentes a partir de caña por pirólisis y carbonización hidrotermal.
- Realizar la activación alcalina del biochar e hidrochar obtenidos de los tratamientos termoquímicos.
- Evaluar la eficiencia de los adsorbentes en la remoción de metales pesados y azul de metileno, con y sin activación.

2. METODOLOGÍA

2.1 Pretratamiento de la biomasa

Los tallos de las cañas *Guadua angustifolia* y *Guadua weberbaueri* fueron cortados con un disco de corte para madera en trozos de 15 cm aproximadamente. Estos trozos pasaron por un pretratamiento físico que consistió en golpearlos con un martillo para que las fibras se suavicen al romper su estructura. Las fibras de caña suavizadas fueron recortadas con una tijera en pedazos de fibra de caña rectangulares de 2 x 3 cm. Estos trozos de fibra de caña obtenidos se utilizaron para los tratamientos termoquímicos de carbonización hidrotermal y pirólisis. En la Figura 1 se presenta la reducción de tamaño de la biomasa.



Figura 1: Transformación física de la biomasa.

2.2 Tratamientos termoquímicos

2.2.1 Pirólisis

Se pesó 10 g de trozos de fibra de caña y se colocaron en el recipiente de grafito del equipo de pirólisis. Los seguros del equipo fueron retirados para insertar el recipiente de grafito con los trozos de caña. Una vez colocado el recipiente, el reactor se tapó y se colocaron los seguros de

vuelta. A continuación, se introdujo nitrógeno gaseoso dentro del equipo para purgar el oxígeno en su interior, se colocó el tubo de salida de la fracción líquida en un recipiente con agua y fue configurado para trabajar a 400 °C por una hora. Después de cuatro horas, el equipo es apagado, las válvulas de nitrógeno se cierran, se retira el tubo de salida del agua y se extrae el material sólido (biochar) del recipiente de grafito.

2.2.2 Carbonización hidrotermal

Para la carbonización hidrotermal, se pesaron 15 g de trozos de fibra de caña y se colocaron en un reactor de alta presión de 500 mL de capacidad (modelo TGYF-B-500ML) junto con 300 mL de agua destilada (proporción 1 g de trozo de fibra de caña:20 mL de agua destilada), y un agitador magnético. El reactor se cerró con ayuda de una llave inglesa número 24 y se colocó la termocupla en el sitio designado del reactor. Después, el equipo fue configurado para alcanzar los 240 °C de temperatura (temperatura en la que se producen las reacciones de deshidratación y descarboxilación (Heidari et al., 2019)), 1000 rpm de agitación y 60 minutos de tiempo de residencia al llegar a la temperatura indicada.

Al terminar la reacción de carbonización hidrotermal, se dejó enfriar el reactor al ambiente por cinco horas. Una vez frío, el reactor fue abierto con la llave inglesa y su contenido fue filtrado por gravedad con papel filtro y un embudo. El líquido filtrado (licor) fue desechado mientras que el residuo sólido (hidrochar) fue secado en un horno a 90 °C por 24 horas.

En la Figura 2 se presentan los procesos de transformación de biomasa por procesos termoquímicos.

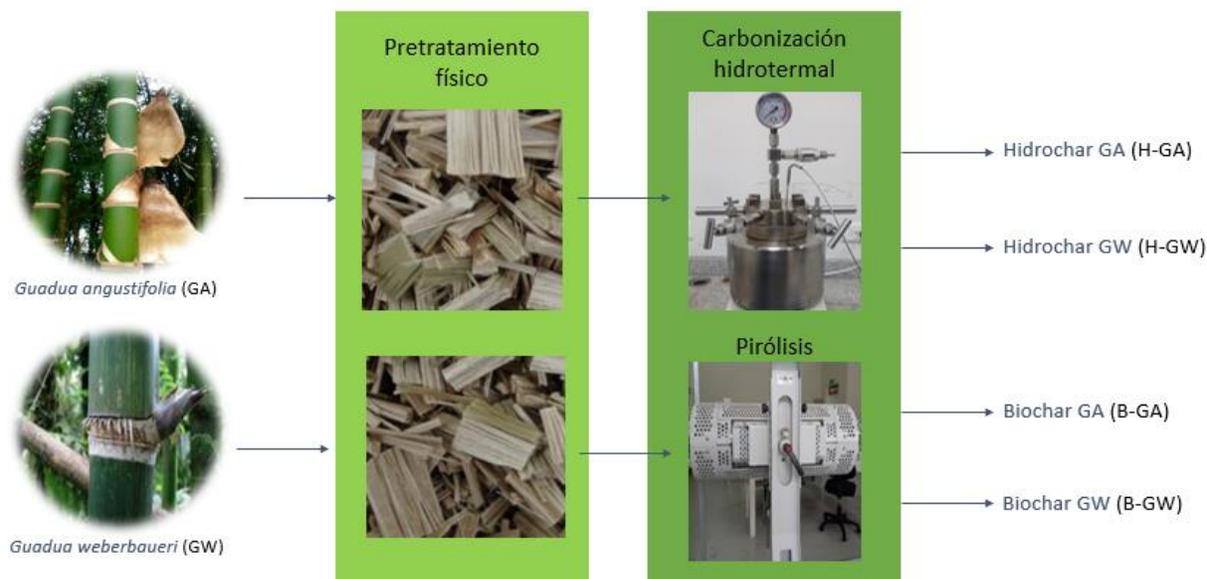


Figura 2: Proceso de pirólisis y carbonización hidrotérmica de la biomasa.

2.3 Activación alcalina

Para la activación alcalina de los hidrocharres y biocharres, se empleó una solución 3 M de NaOH en agua destilada. Se mezclaron los hidrocharres y biocharres con la solución alcalina en una proporción 1 g de adsorbente:1 mL de solución de NaOH, y se añadió un agitador magnético. La solución de NaOH con el material adsorbente y el agitador fue colocada en una manta de calentamiento con agitación por dos horas a 70 °C y 400 rpm.

Después de las dos horas, la solución fue retirada de la manta y se enfrió al ambiente por cinco minutos. A continuación, la solución se filtró con dos a tres capas de papel filtro y un embudo hasta obtener un residuo lodoso. El líquido filtrado fue desechado, mientras que el residuo fue lavado con agua destilada, utilizando el mismo volumen que la solución alcalina (ej: Si se utilizó 300 mL de solución alcalina, se lava con 300 mL de agua destilada).

El volumen de agua destilada con el material se filtró nuevamente con papel filtro y un embudo hasta obtener un residuo sólido en su mayoría. El remanente líquido fue desechado, mientras que el residuo semisólido (material activado) se secó en un horno por 20 horas a 105 °C. En la Figura 3 se presenta el diagrama de bloque del proceso completo.



Figura 3: Diagrama de bloque del proceso de producción de hidrochars y biochars activados.

2.4 Adsorción

2.4.1 Azul de metileno

Se utilizaron 50 mL de una solución 0.03 M de azul de metileno y se mezcló con 500 mg del material adsorbente (concentración de 2 g de material por L de solución), junto con un agitador magnético en un vaso de precipitación de 200 mL. El vaso con la solución mezclada se colocó en una manta de agitación a 600 rpm y se tomaron muestras de 2 mL con una jeringa de 5 mL cada tres minutos hasta el minuto 21 y cada cinco hasta el minuto 56. Cada muestra fue filtrada con ayuda de un filtro de jeringa de 0.2 μm .

Las muestras obtenidas fueron colocadas en celdas de plástico para espectrofotometría UV-Visible. Cada muestra fue analizada en el espectrofotómetro UV-Visible (modelo Cecil CE204), donde se obtuvo la longitud de onda máxima y la absorbancia de cada muestra. Con las medidas de absorbancia en la longitud de onda máxima se normalizaron los datos para obtener la curva de absorbancia. El proceso completo se presenta en la Figura 4.

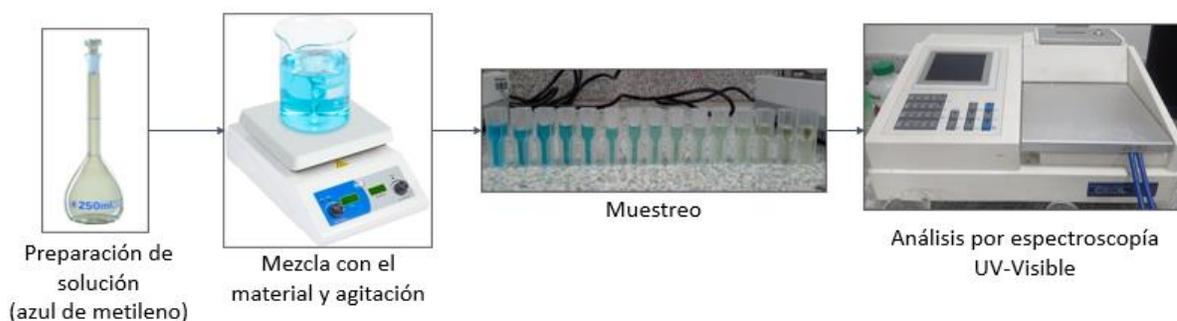


Figura 4: Proceso de adsorción de azul de metileno.

2.4.2 Metales pesados

2.4.2.1 Estándares.

Se realizaron curvas de calibración con soluciones estándar diluidas a partir del límite de detección del equipo de absorción atómica utilizado para el análisis (modelo Buck Scientific230ATS) para cada uno de los metales analizados (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{2+}). Se emplearon cinco estándares para cada curva de calibración y se tomaron lecturas por triplicado.

2.4.2.2 Ensayos.

Se pesaron 500 mg del material adsorbente en un tubo Falcon de 50 mL y se preparó una solución del metal a analizar con concentración correspondiente a su límite de detección en el equipo de análisis. Se añaden 20 mL de la solución del metal en el tubo Falcon y se mezcla en un vórtex por un minuto. Luego, se centrifuga el tubo a 3500 rpm por 10 minutos y se analiza el sobrenadante en el equipo de absorción atómica para obtener lecturas de absorbancia por triplicado para determinar el porcentaje de remoción con la curva de calibración.

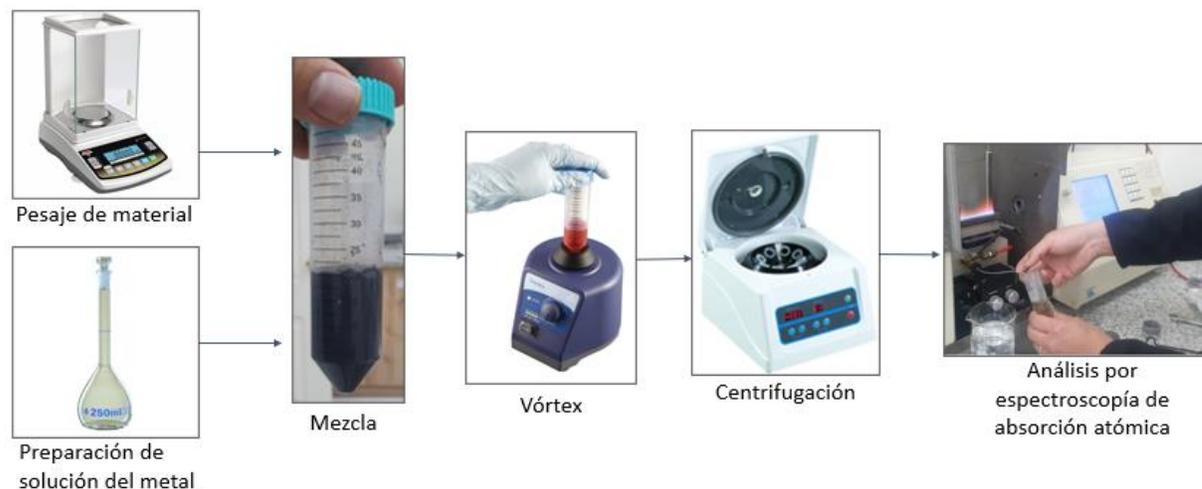


Figura 5: Proceso de adsorción de metales pesados.

2.5 Caracterización

2.5.1 SEM

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica que utiliza electrones para explorar la superficie de muestras sólidas en escala microscópica. Un haz de electrones escanea la muestra y produce imágenes tridimensionales de alta resolución de la topografía superficial (Sujata & Jennings, 1991). Se utilizó para determinar las características cualitativas de los adsorbentes a una escala de 10 μm .

2.5.2 EDS

La Espectroscopía de Rayos X Dispersiva de Energía es una técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de una muestra, utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Malatesta, 2016). Se empleó para identificar la presencia de especies elementales en las imágenes obtenidas vía SEM, es decir, para determinar las especies atómicas de mayor abundancia en cada adsorbente.

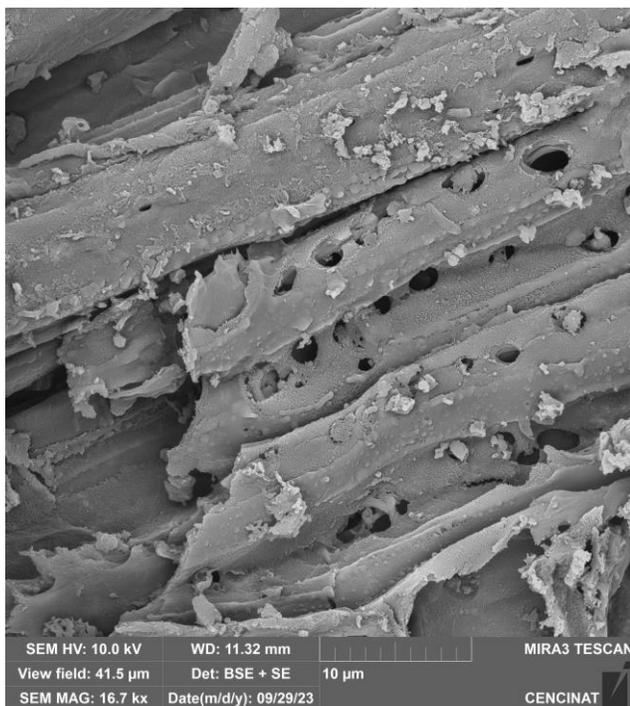
2.5.3 FTIR

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier consiste en analizar las interacciones de las moléculas de una muestra con la radiación infrarroja para proporcionar información sobre la composición química de la muestra y su estructura por medio de un espectro infrarrojo (Smidt & Meissl, 2007). Se utilizó un equipo ATR-FTIR (modelo Agilent Cary 630) para obtener los espectros infrarrojos de los adsorbentes.

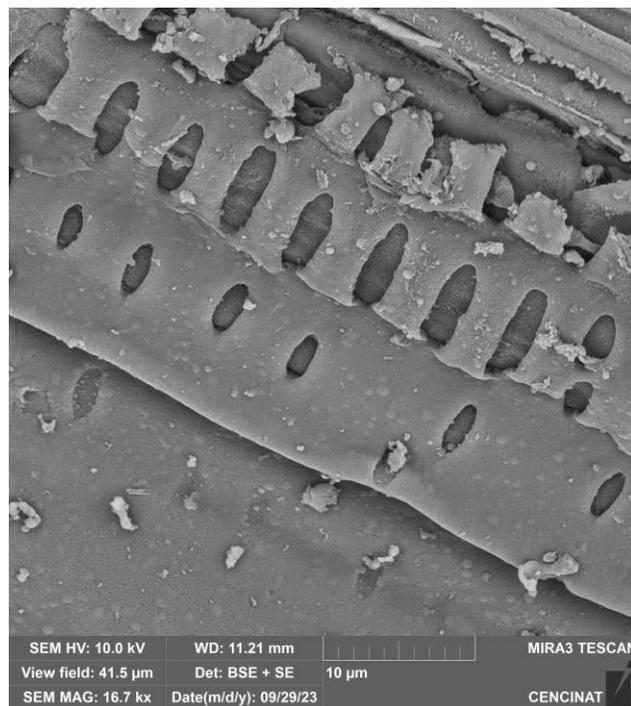
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

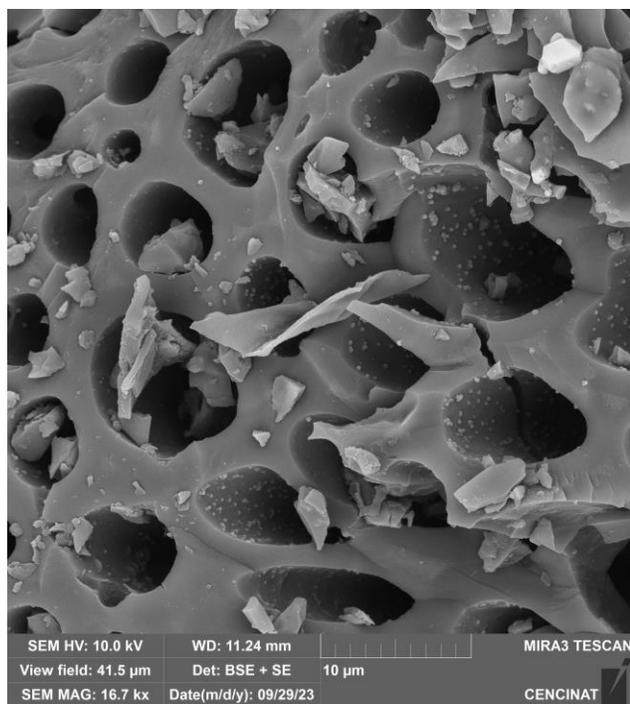
3.1.1 SEM



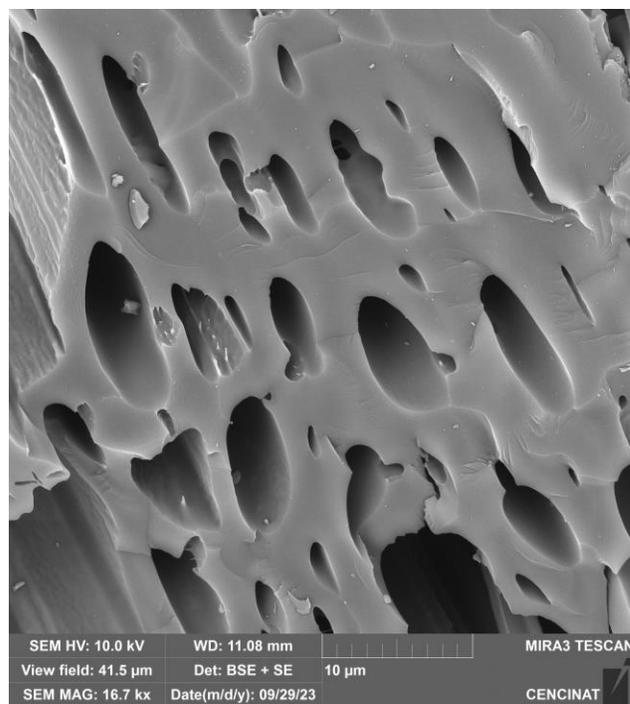
a)



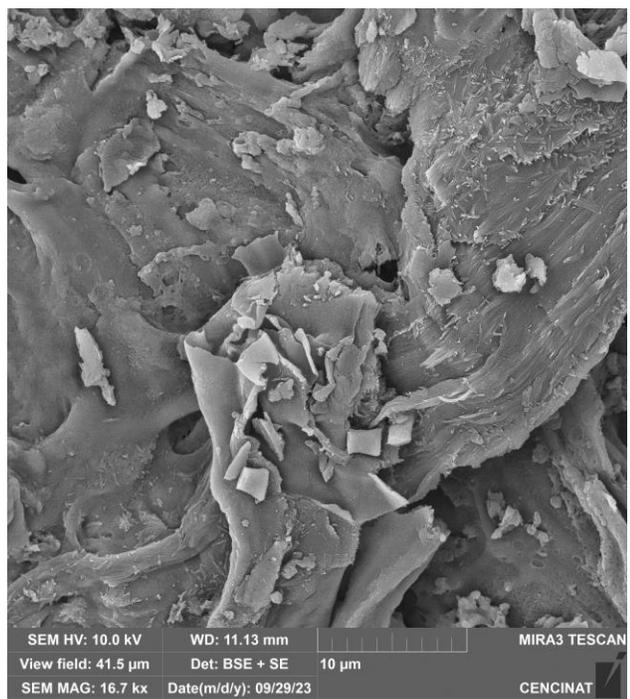
b)



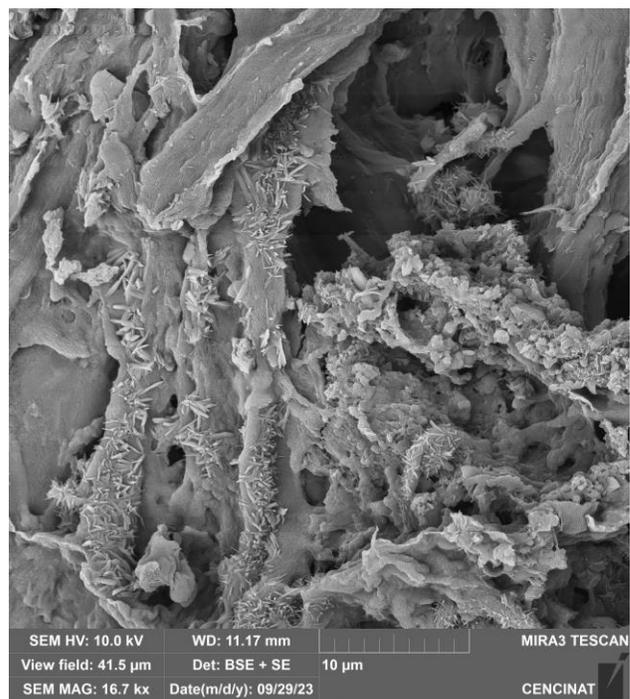
c)



d)



e)



f)

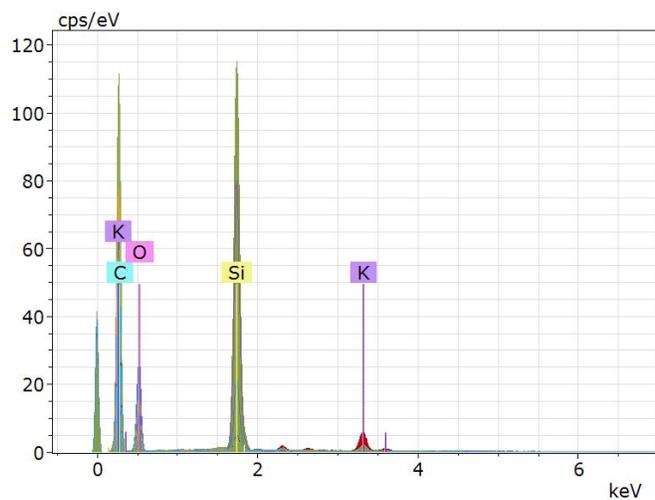
Figura 6: Imágenes SEM de a) Hidrochar de *Guadua angustifolia* (H-GA), b) Hidrochar de *Guadua weberbaueri* (H-GW), c) Biochar de *Guadua angustifolia* (B-GA), d) Biochar de *Guadua weberbaueri* (B-GW), e) Hidrochar activado de *Guadua angustifolia* (H-GA-OH) y f) Hidrochar activado de *Guadua weberbaueri* (H-GW-OH).

En la Figura 6, se presentan las imágenes SEM obtenidas de los adsorbentes, incluyendo los activados en el caso de los hidrochares de las dos especies de caña. Las seis imágenes fueron tomadas con una referencia de 10 micras.

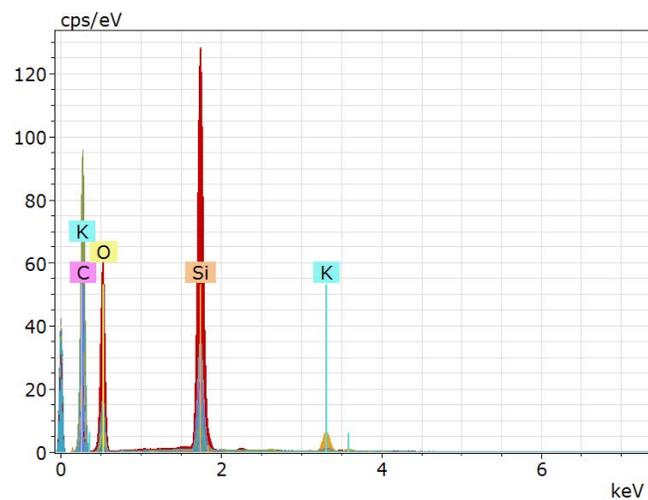
En cuanto a observaciones, en los casos de los hidrochares (Figuras 6a y 6b) se observan las fibras del material con poros de 2 micras de diámetro y distribuidos a lo largo del material aleatoriamente. En las imágenes de biochares (Figuras 6c y 6d), se presentan poros de tamaños variables superiores a las 5 micras, con la característica de que estos poros ocupan casi la mitad del área de la imagen. En las imágenes de los hidrochares activados (Figuras 6e y 6f) se presentan superficies amorfas, cuarteadas y con cimas pequeñas.

En general, los adsorbentes de *Guadua angustifolia* poseen estructuras menos compactas y con mayores grietas, que aumentaría su área superficial, con excepción de los hidrochares activados. En los casos de las Figuras 6e y 6f, la superficie del adsorbente favorece la adsorción por la distribución del espacio disponible tanto en poros, rugosidad y volúmenes puntiagudos que aumentan la superficie de adsorción (Gao et al., 2016).

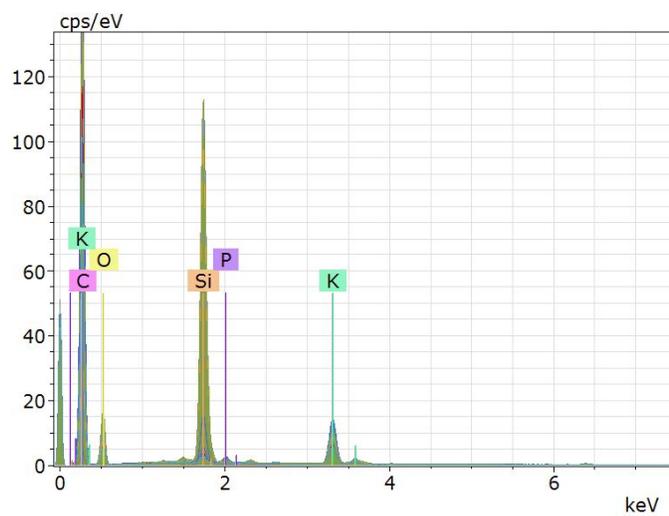
3.1.2 EDS



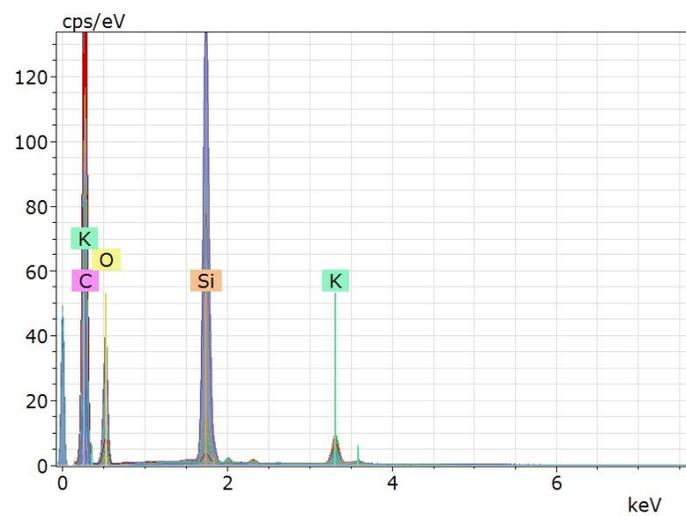
a)



b)



c)



d)

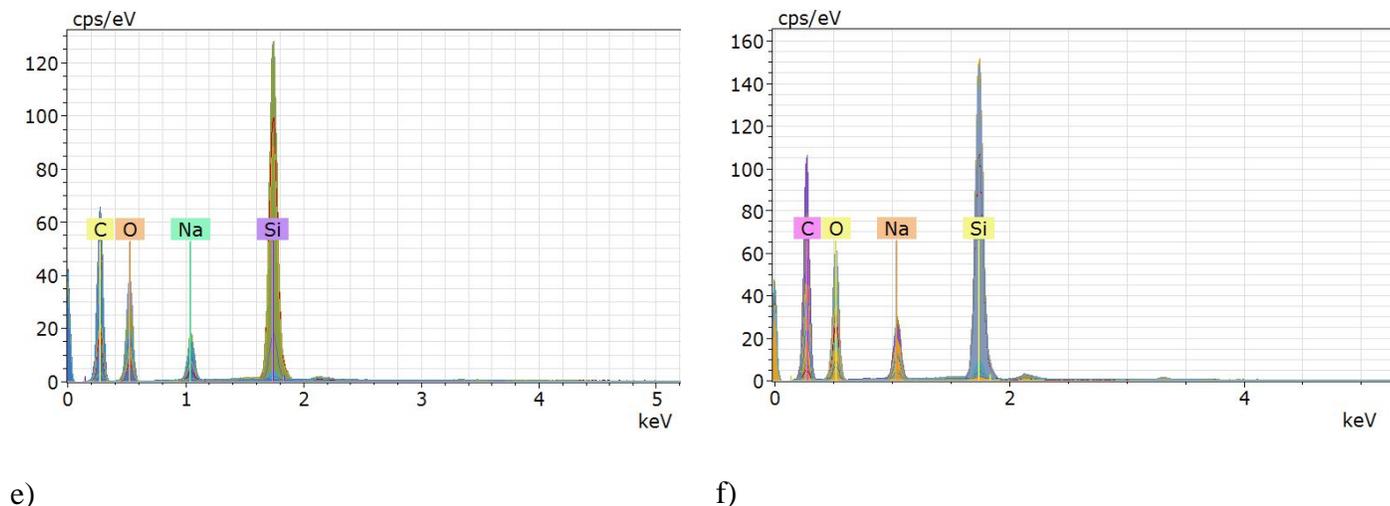


Figura 7: Espectros EDS de a) H-GA, b) H-GW, c) B-GA, d) B-GW, e) H-GA-OH y f) H-GW-OH.

En la Figura 7, se presentan los picos de las imágenes SEM para cada material adsorbente que permite conocer las especies elementales de las que está conformado cada uno. En los seis adsorbentes, están presentes los picos de Si, C y O, propios de la estructura de los hidrocharres y biocharres hechos a partir de biomasa con contenidos de celulosa hemicelulosa y lignina (Foston & Ragauskas, 2012).

Para los hidrocharres de las Figuras 7a y 7b), existen además picos de confirmación de K, que junto con los picos de Si son los más sobresalientes del espectro, mientras que para los biocharres (Figuras 7c y 7d) estos picos son aún mayores que los anteriores y con la presencia de P en B-GA. La prominencia de los picos K y Si justifican la afinidad de los adsorbentes con los cationes libres, puesto que estos dos elementos, especialmente el silicio, son altamente reactivos con ellos debido a los enlaces y complejos que pueden formar (Morkin, Owens & Leigh, 2009).

En cuanto a los hidrocharres activados (Figuras 7e y 7f), a parte de los picos mencionados anteriormente, se añaden los picos de Na. Estos picos aparecen debido al método de activación de los materiales adsorbentes con una solución de hidróxido de sodio concentrado. Los iones Na libres posteriores a la activación se impregnaron en la superficie de los adsorbentes, así como los iones hidroxilo (Xu et al., 2010).

3.1.3 FTIR

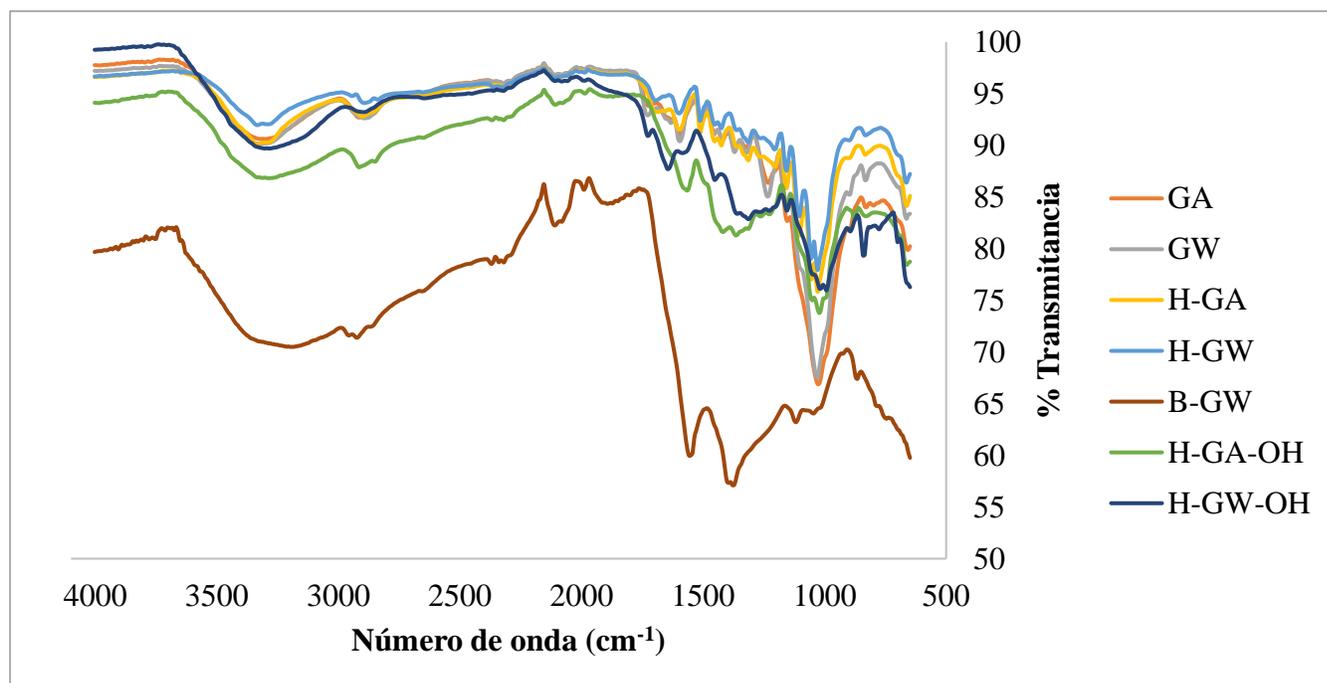


Figura 8: Espectro IR obtenido de las biomasa (GA: *Guadua angustifolia*, GW: *Guadua weberbaueri*), los adsorbentes no activados y los adsorbentes activados.

En la Figura 8, se presentan los espectros IR de los materiales, en los cuales, varios de los picos característicos están presentes en todos ellos. Los picos más prominentes del espectro son: extensión de O-H y N-H a 3420 y 3440 cm^{-1} , respectivamente; extensión de C-H alifático simétrico y asimétrico a 2920 y 2850 cm^{-1} ; extensión de C=C aromático a 1620 cm^{-1} ; C-H de

grupos alquenos a 1440 cm^{-1} , y enlaces C-H aromáticos a 1110 y 874 cm^{-1} (los picos más notorios del espectro) (Taskin et al., 2019).

3.2 Adsorción

3.2.1 Azul de metileno

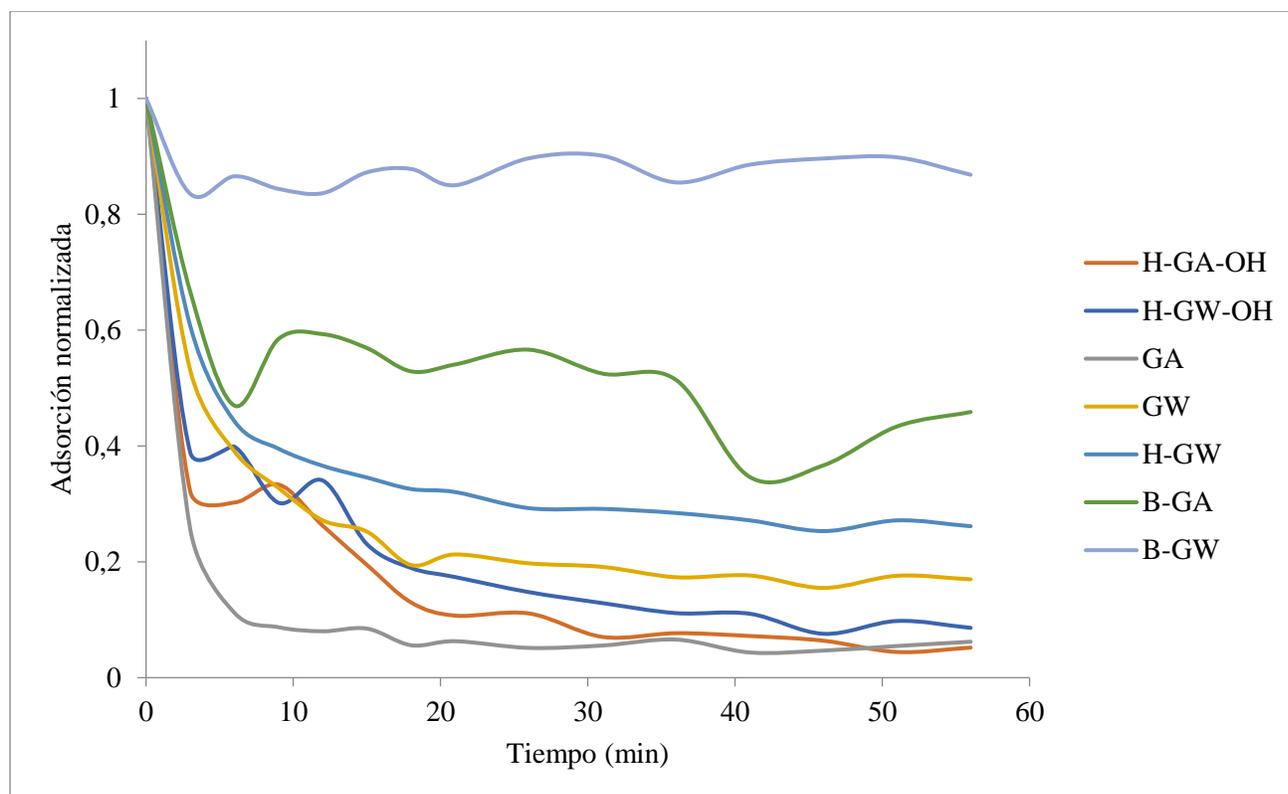


Figura 9: Curvas de la adsorción de luz normalizada de cada material en función del tiempo.

En la Figura 9, se presenta la cantidad de luz absorbida en la longitud de onda máxima del rango de operación seleccionado en el equipo (664 nm) por cada uno de los adsorbentes producidos. Se observa un comportamiento decreciente en todas las curvas, esto significa que, los materiales son capaces de adsorber el azul de metileno en su superficie con el aumento del tiempo, debido a la presencia de grupos funcionales propios tanto de la biomasa como los formados por los procesos termoquímicos (Liu et al., 2012).

Por otro lado, el tiempo de equilibrio para estos adsorbentes tarda aproximadamente 45 minutos en los materiales sin activación, mientras que, para los materiales activados, el tiempo de equilibrio son 30 minutos. La diferencia entre estos tiempos se debe a la eficiencia de los adsorbentes activados, ya que al poseer un recubrimiento de grupos hidroxilo en su superficie, su afinidad por los cationes libres en solución aumenta y pueden adsorberlos con mayor facilidad (Panwar & Pawar, 2022). Del mismo modo, la adsorción favorecida para los productos activados se debe a la cinética de la reacción de adsorción de azul de metileno que poseen. Se trata de una reacción de pseudo segundo orden, que implica que la quimisorción es el paso limitante de esta reacción (Tran, 2020).

Asimismo, se observa que los biochar adsorben un porcentaje de colorante determinado antes de los 10 minutos (20% para B-GW y 50% para BA). Sin embargo, luego de este tiempo, el colorante es desorbido y el porcentaje de remoción disminuye. Al continuar la mezcla, se observa que el azul de metileno es adsorbido y desorbido continuamente por la saturación del adsorbente.

En este sentido, el hidrochar es más efectivo que el biochar para remover azul de metileno en solución debido a la presencia de grupos funcionales lignocelulósicos que permanecen en el hidrochar, pero se degradan en la pirólisis de la biomasa, por lo que el biochar carece de ellos (Liu et al., 2012).

3.2.2 Metales pesados

Los porcentajes de adsorción de los materiales sin activación para los metales Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{2+} se presentan en la Figura 10. Para el caso del Pb^{2+} , tanto H-GA y H-GW poseen un porcentaje casi nulo de adsorción (1% y 2%, respectivamente, mientras que para B-GA y B-GW estos porcentajes son superiores al 50% (92% y 70%). En cuanto al Cd^{2+} , los porcentajes continúan

siendo bajos para los hidrochares (2% para H-GA y 6% para H-GW), en tanto que para los biochares, los porcentajes siguen siendo elevados (70% para B-GA y 90% para B-GW).

La remoción del Cu^{2+} empieza a ser superior para los hidrochares en comparación con los dos metales anteriores (18% para H-GA y 17% para H-GW), en contraste con los biochares que comienzan a disminuir su eficiencia (68% para B-GA y 57% para B-GW). Para el Cr^{2+} , la remoción del metal es igual o menor al 50% para los cuatro adsorbentes, con valores de porcentajes cercanos entre ellos (30% para H-GA, 34% para H-GW, 50% para B-GA y 39% para B-GW).

La capacidad de remoción de los biochares se debe a la estructura de grupos fenol, carbonilos y carboxilos que posee, así como los mecanismos de adsorción que posee (intercambio iónico, formación de complejos y precipitación), lo que lo hace un adsorbente más efectivo para los metales pesados en comparación con otros materiales (Chen, Xie & You, 2018). Del mismo modo, la estructura porosa del biochar le provee de una gran área superficial que le permite retener en su superficie mayor cantidad de iones metálicos (Park et al., 2016).

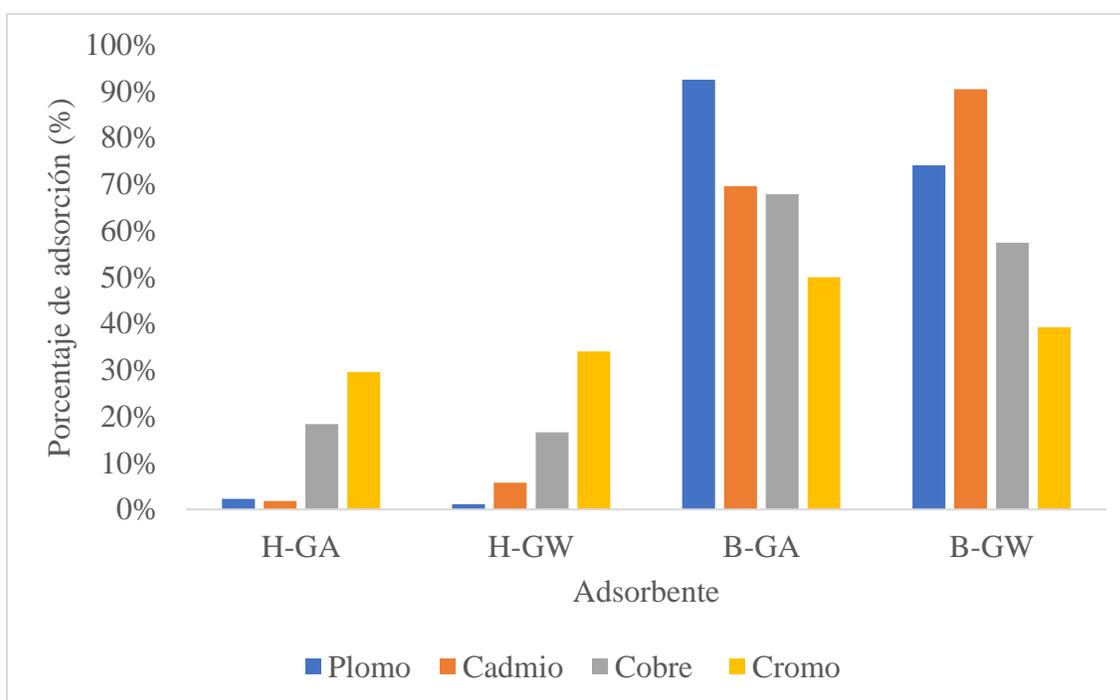


Figura 10: Porcentaje de adsorción de metales pesados de los adsorbentes sin activación.

En cuanto a la adsorción con los materiales activados, se realiza una comparación con los materiales sin activar en la Figura 11 con respecto al Pb^{2+} . Se puede observar un cambio significativo con los hidrochares, ya que, H-GA pasó del 2% al 62% de adsorción del metal, mientras que para H-GW la adsorción aumentó del 1% al 84%. Por otro lado, para los biochares, se registró un aumento en la remoción, aunque no tan pronunciado en comparación con los hidrochares. Para B-GA, el porcentaje de adsorción subió de 92% a 94% y para B-GW, el porcentaje aumentó de 74% a 96%.

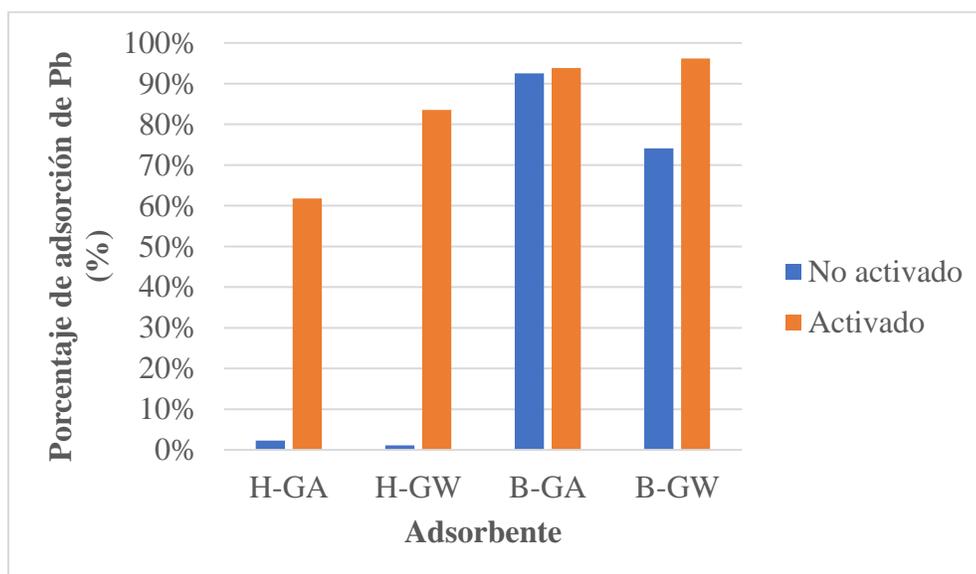


Figura 11: Porcentaje de adsorción de Pb^{2+} de los adsorbentes activados y no activados.

Como en el caso del azul de metileno, el aumento de remoción del metal por parte de los adsorbentes activados se debe a la cinética de pseudo segundo orden y al recubrimiento superficial alcalino conseguido posterior a la activación, que permite la formación de enlaces entre los iones Pb libres y los grupos hidroxilo, además de la interacción existente entre el

metal y los demás compuestos que forman la superficie del material adsorbente (Sakhiya, Anand & Kaushal, 2020).

Además, la eficiencia de H-GW-OH sobre la H-GA-OH se explica mediante los resultados de las imágenes SEM, donde se observó que la superficie del primer adsorbente posee más grietas que permiten que el área superficial del material aumente y permita mayor espacio disponible para la adsorción de compuestos metálicos.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Guadua angustifolia y *Guadua weberbaueri* se pueden utilizar para producir adsorbentes eficaces para la remoción de azul de metileno y metales pesados por medio de los tratamientos termoquímicos de pirólisis y carbonización hidrotermal. La estructura de los materiales producto de la composición de las biomásas y la degradación térmica permiten el aumento del área superficial, porosidad, abundancia de especies atómicasceptoras de cationes y presencia de ciertos grupos funcionales los hacen adsorbentes ideales para estos contaminantes.

En cuanto a remoción, los hidrochares son más efectivos que los biochares para la remoción de azul de metileno por los grupos lignocelulósicos presentes en su estructura, mientras que los biochares son mejores adsorbentes de metales pesados que los hidrochares por su porosidad y gran área superficial disponible para atrapar estos contaminantes.

Del mismo modo, las propiedades de estos productos se mejoran al activarlos con una solución alcalina, debido a un recubrimiento adicional de grupos hidroxilo en su estructura y una cinética de pseudo segundo orden que hace a la quemisorción el paso determinante de la reacción de adsorción de azul de metileno.

Se recomienda continuar con los experimentos de adsorción de los metales pesados restantes para confirmar el aumento de eficiencia de los adsorbentes activados en comparación con los no activados. Asimismo, se puede evaluar la capacidad de remoción de estos adsorbentes en otros contaminantes comunes en la industria como el cianuro. Finalmente, se sugiere combinar el hidrochar y el biochar de las biomásas en diferentes proporciones, de modo que se aprovechen las características de ambos adsorbentes y produzcan un material capaz de remover más de una especie de contaminante de manera efectiva.

5. REFERENCIAS

- Bejarano, M. L. M., & Aguilar, D. P. A. (2017). Evaluación del biochar e hidrochar como medios para captura de carbono en el suelo. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/710.
- Briens, C., Piskorz, J. & Berruti, F. (2008). Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1674>.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- Foston, M., & Ragauskas, A. J. (2012). Biomass characterization: recent progress in understanding biomass recalcitrance. *Industrial Biotechnology*, 8(4), 191-208.
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>.
- González Arias, J. (2021). Tratamientos termoquímicos para valorización energética de residuos biomásicos: viabilidad técnica y comparativa económica.
- Gu, S. Y., Hsieh, C. T., Gandomi, Y. A., Yang, Z. F., Li, L., Fu, C. C., & Juang, R. S. (2019). Functionalization of activated carbons with magnetic Iron oxide nanoparticles for removal of copper ions from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 499-505.
- Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., & Mahmud, S. (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. *Journal of the Energy Institute*, 92(6), 1779-1799.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., ... & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242.

- Krylova, A. Y., & Zaitchenko, V. M. (2018). Hydrothermal carbonization of biomass: a review. *Solid Fuel Chemistry*, 52, 91-103.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). Biochar for environmental management: an introduction. In *Biochar for environmental management* (pp. 1-13). Routledge.
- Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., & Wu, D. (2012). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 197–203.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>.
- Liu, Y., Zhao, X., Li, J., Ma, D., & Han, R. (2012). Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. *Desalination and Water Treatment*, 46(1-3), 115-123.
- Lua, A. C., & Yang, T. (2004). Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of colloid and interface science*, 274(2), 594-601.
- Malatesta, M. (2016). Transmission electron microscopy for nanomedicine: novel applications for long-established techniques. *European Journal of Histochemistry: EJH*, 60(4).
- Masoumi, S., Borugadda, V. B., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2021). Hydrochar: A review on its production technologies and applications. *Catalysts*, 11(8), 939.
- Mohod, A. V., Momotko, M., Shah, N. S., Marchel, M., Imran, M., Kong, L., & Boczkaj, G. (2023). Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs)—Focus on caviatation and photocatalysis-A critical review. *Water Resources and Industry*, 100220.
- Montero, R. G., Medina, P. P., Rastrero, M. R., Herráiz, M. J. S., Guirado, M., & Torres, R. M. G. (2021). Biochar y sus aplicaciones potenciales en el suelo. *Técnica Ind*, 328, 44-53.
- Morkin, T. L., Owens, T. R., & Leigh, W. J. (2009). Kinetic Studies of the Reactions of Si-C and Si-Si Bonds. *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*.

- Osorio, F. C. (2012). Uso integral de la biomasa de palma de aceite. Conferencia Internacional Sobre Palma de Aceite y Expopalma. Cartagena, Colombia.
- Panwar, N.L., Pawar, A. (2022). Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 925–947.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00870-3>.
- Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D., & Seo, D. C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83.
- Pilger, R. (16 de octubre del 2023). *Guadua weberbaueri*. Tropicos.org. Missouri Botanical Garden. <http://legacy.tropicos.org/Name/25512648>.
- Quintana, P. J. E., & Cifuentes, H. V. (2014). Toxicidad sistémica por anestésicos locales. *CES Medicina*, 28(1), 107-118.
- Rezabala, S. C. J. (2022). Aprovechamiento y usos potenciales de *Guadua angustifolia* Kunth en la parroquia Ayacucho, cantón Santa Ana (Bachelor's thesis, Jijipajapa. UNESUM).
- Smidt, E., & Meissl, K. (2007). The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste management*, 27(2), 268-276.
- Sujata, K., & Jennings, H. M. (1991). Advances in scanning electron microscopy. *MRS Bulletin*, 16(3), 41-45.
- Takahashi, J. & Ascencios, D. (2004). Inventario de Bambú en el Perú. Lima, Perú: AB Sustenta [diapositivas]. Recuperado de <https://studylib.es/doc/7579092/inventario-de-bamb%C3%BA-en-el-per%C3%BA>.
- Taskin, E., Bueno, C., Allegretta, I., Terzano, R., Rosa, A. H., & Loffredo, E. (2019). Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications. *Chemosphere*, 233, 422–430.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.204>.

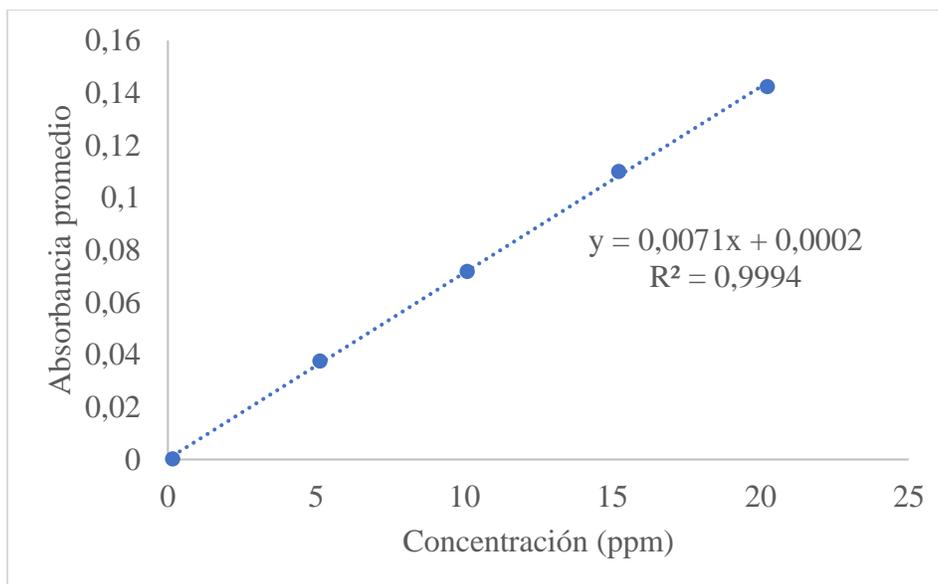
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*, 725, 138325.
- U.S. Environmental Protection Agency | US EPA. (28 de septiembre del 2023). US EPA. <https://www.epa.gov/>.
- Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H., & Yang, Y. (2010). Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 504-509.
- Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Zamora, B. G. P. (2020). El biochar de *Guadua angustifolia* Kunth procedente de los residuos del aprovechamiento de plantaciones forestales como enmienda orgánica para el suelo.
- Zhang, J., Cha, J. K., Fu, G., Cho, E. J., Kim, H. S., & Kim, S. H. (2022). Aerosol processing of Ag/TiO₂ composite nanoparticles for enhanced photocatalytic water treatment under UV and visible light irradiation. *Ceramics International*, 48(7), 9434-9441.
- Zhang, Y., Wang, B., Cheng, Q., Li, X., & Li, Z. (2020). Removal of toxic heavy metal ions (Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Co, Hg, and Cd) from waste batteries or lithium cells using nanosized metal oxides: A review. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 20(12), 7231-7254.
- Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., & Liu, L. (2019). Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy*, 171, 581-598.

6. ANEXOS

6.1 Anexo A: Curvas de calibración de los metales analizados.

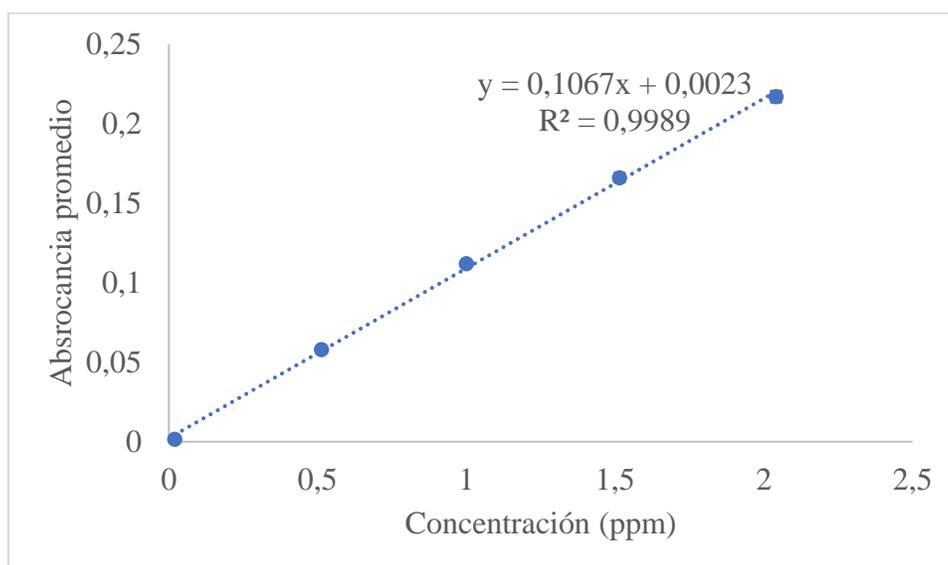
6.1.1 Plomo

Concentración (ppm)	Absorbancia				
	1	2	3	Promedio	Desv. Est.
0,1607	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0001
5,1263	0,0377	0,0378	0,0375	0,0376	0,0002
10,0970	0,0717	0,0718	0,0720	0,0718	0,0002
15,2110	0,1083	0,1137	0,1081	0,1101	0,0032
20,2250	0,1436	0,1420	0,1417	0,1424	0,0010



6.1.2 Cadmio

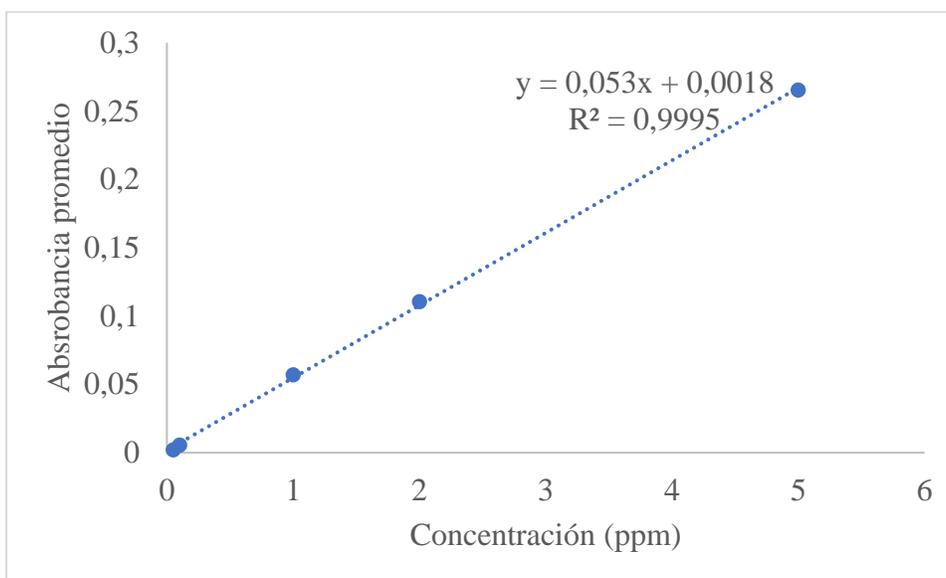
Concentración (ppm)	Absorbancia				
	1	2	3	Promedio	Desv. Est.
0,0198	0,0019	0,0015	0,0014	0,0016	0,0002
0,5132	0,0575	0,0577	0,0589	0,0580	0,0008
1,0003	0,1120	0,1104	0,1136	0,1120	0,0016
1,5150	0,1628	0,1685	0,1669	0,1660	0,0030
2,0412	0,2138	0,2161	0,2210	0,2169	0,0037



6.1.3 Cobre

Concentración (ppm)	Absorbancia				
	1	2	3	Promedio	Desv. Est.
0,0500	0,0020	0,0023	0,0022	0,0022	0,0001
0,1000	0,0056	0,0058	0,0058	0,0057	0,0001

1,0000	0,0580	0,0563	0,0572	0,0572	0,0009
2,0000	0,1123	0,1098	0,1097	0,1106	0,0015
5,0000	0,2646	0,2660	0,2656	0,2654	0,0007



6.1.4 Cromo

Concentración (ppm)	Absorbancia				
	1	2	3	Promedio	Desv. Est.
0,0500	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000
0,1000	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0000
1,0000	0,0023	0,0021	0,0020	0,0022	0,0002
2,0000	0,0041	0,0041	0,0041	0,0041	0,0000
5,0000	0,0116	0,0105	0,0108	0,0110	0,0006

