

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE AEROGELÉS ORGÁNICOS CON  
POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS DESDE  
FASE ACUOSA**

**DANIEL FERNANDO MOLINA CAMPOS**

**Trabajo de grado como requisito parcial para optar al título de  
Biólogo**

**Directora:**

**DIANA PAOLA VARGAS DELGADILLO**

**Doctora en Ciencias – Química**

**Co-director:**

**JUAN CARLOS MORENO PIRAJÁN**

**Doctor en Ciencias – Química**

**UNIVERSIDAD DEL TOLIMA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**BIOLOGÍA**

**IBAGUÉ – TOLIMA**

**2018**



FACULTAD DE CIENCIAS  
PROGRAMA DE BIOLOGÍA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TRABAJO DE GRADO

TÍTULO PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE AEROGELÉS  
ORGÁNICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE IONES  
METÁLICOS DESDE FASE ACUOSA

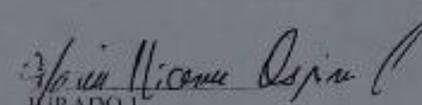
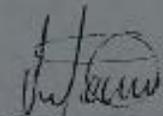
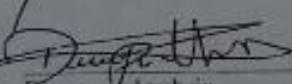
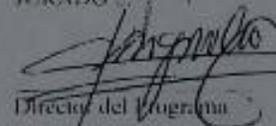
AUTORES Daniel Fernando Molina Campos (070150212010)  
DIRECTOR Diana Paola Vargas Delgadillo (Universidad del Tolima)  
CO-DIRECTOR Juan Carlos Moreno Pizarán (Universidad de los Andes)  
JURADOS María Liliana Ospina Castro (Universidad del Atlántico)  
Luis Fernando Rodríguez Herrera (Universidad del Tolima)

CALIFICACIÓN 4.9

APROBADO  REPROBADO

OBSERVACIONES:

FIRMAS

JURADO 1:   
JURADO 2:   
Director del trabajo:   
Director del Programa: 

Ciudad y fecha: Itagüé, 8 mayo 2018

*Este trabajo está dedicado a mi familia,  
especialmente a mi abuela Dioselina,  
quién partió de este mundo durante este proceso.  
Tu legado inmarcesible vivirá entre nosotros,  
en nuestras mentes, en nuestros genes.*

*A mi padre Fernando, mi madre Lila y mi hermana Nata,  
pues su apoyo incondicional, sus consejos y su comprensión,  
me permitieron llevar a cabo esta investigación.*

*Gracias por tanto, no sería la misma persona de hoy sin ustedes!.*

«La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos. Se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible».

*Carl Sagan*

## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar un profundo agradecimiento:

A mis padres, Fernando y Lila, quienes a través de su ejemplo me han enseñado que los sacrificios traen recompensas, que en la vida se debe luchar por lo que uno quiere. Gracias por brindarme la oportunidad de estudiar, por creer en mí y en mis capacidades. Espero seguir siendo un motivo más de felicidad en sus vidas.

A mi hermana Nata, por el apoyo constante, por su compañía y la determinación que me brindó cuando lo necesité. Siempre has estado ahí para mí, sin importar la situación; por tanto, quiero que sepas que yo también seré tu apoyo incondicional, siempre.

A mis abuelas Clara y Diosa, a mis tías y a mis primates, pues cada uno a su manera, realizó un aporte fundamental durante este trabajo. Toda su colaboración, enseñanzas y apoyo lo tendré siempre presente.

A mis profesores, la doctora Diana P. Vargas y el doctor Juan Carlos Moreno, por depositar su confianza en mí, por su guía académica y personal, la cual ha sido crucial para desarrollar este trabajo. Gracias por su paciencia y disposición para dirigir y corregir este trabajo. Y sobre todo, por la oportunidad que me brindaron, por acogerme en sus grupos de investigación con una calidez humana que me hizo sentir como en casa.

A los grupos de investigación en Materiales Porosos con Aplicaciones Ambientales y Tecnológicas (GIMPOAT) de la Universidad del Tolima, y el grupo de Sólidos Porosos y Calorimetría (GSPC) de la Universidad de los Andes por haberme brindado el espacio y los recursos para desarrollar esta investigación.

A los compañeros del GSPC de la Universidad de los Andes, pues sus recomendaciones, correcciones y sugerencias, permitieron llevar a cabo el presente trabajo. También agradezco su compañía y amistad durante mi estancia, pues logré conocer grandes personas y profesionales.

Finalmente, a la Universidad del Tolima, por la formación académica y personal brindada durante mis estudios.

## CONTENIDO

	<i>Pag.</i>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	15
<b>1. EL AGUA</b> .....	19
1.1. GENERALIDADES: CICLO HIDROLÓGICO, DISTRIBUCIÓN .....	19
1.2. USOS DEL AGUA .....	22
1.3. CONTAMINACIÓN POR EL USO DEL RECURSO HÍDRICO .....	25
1.4. RIESGOS PARA LA SALUD DE LOS SERES VIVOS Y EL AMBIENTE. ....	26
1.5. PROBLEMÁTICA DEL AGUA A NIVEL LOCAL: CASO COLOMBIA .....	28
1.6. NECESIDAD POR DAR USO SOSTENIBLE AL RECURSO HÍDRICO .....	31
<b>2. EL PAPEL DE LA ADSORCIÓN Y LOS SÓLIDOS POROSOS EN LA REMEDIACIÓN DEL RECURSO HÍDRICO</b> .....	33
2.1. LA ADSORCIÓN .....	33
2.2. LA ADSORCIÓN COMO MÉTODO DE DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA ...	38
2.3. SÓLIDOS POROSOS ARTIFICIALES .....	41
<b>3. SÍNTESIS DE MATERIALES ADSORBENTES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.</b> .....	52
3.1. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES .....	52
3.1.1. Aerogel Orgánico RF (Ae) .....	47
3.1.2. Carbón de Aerogel RF (CAe) .....	51
3.1.3. Carbón Activado Granular (CAG) .....	51
3.2. MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES .....	57
3.2.1. Caracterización Estructural.....	58
3.2.2. Caracterización Textural .....	54
3.2.3. Caracterización Química .....	60
<b>4. CARACTERÍSTICAS DE LOS SÓLIDOS POROSOS AE, CAE Y CAG.</b> .....	73

<b>4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL</b> .....	73
4.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	66
4.1.2. Difracción de Rayos X .....	70
4.1.3. Análisis Termogravimétrico .....	71
<b>4.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL</b> .....	82
4.2.1. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K y CO <sub>2</sub> a 273 K .....	74
<b>4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA</b> .....	92
4.3.1. Espectroscopía Infrarroja .....	83
4.3.2. Titulación Boehm, pH <sub>PCC</sub> y Calorimetrías de inmersión .....	86
<b>5. REMOCIÓN DE LOS IONES METÁLICOS CD (II), CR (VI) Y NI (II) DISUELTOS EN SOLUCIÓN ACUOSA</b> .....	102
<b>5.1. CONTAMINACIÓN HÍDRICA POR IONES METÁLICOS EN COLOMBIA</b> .....	103
5.1.1. Cadmio (Cd) .....	95
5.1.2. Cromo (Cr) .....	97
5.1.3. Níquel (Ni) .....	98
<b>5.2. METODOLOGÍA DE LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN</b> . .....	109
5.2.1. Sistemas de adsorción simple .....	100
5.2.2. Sistemas de adsorción competitiva .....	101
5.2.3. Modelos de adsorción .....	101
<b>5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	114
5.3.1. Sistemas de adsorción simple.....	114
5.3.2. Sistemas de adsorción competitiva .....	117
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	136
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	139
<b>REFERENCIAS</b> .....	140

## LISTA DE FIGURAS

		<i>Pág.</i>
<b>Figura 1</b>	Distribución del recurso hídrico en el planeta Tierra	17
<b>Figura 2</b>	Almacenamiento y flujo del agua, incluyendo procesos antrópicos y naturales	18
<b>Figura 3</b>	Fuente y uso del recurso hídrico en Estados Unidos durante el 2010	20
<b>Figura 4</b>	Estimaciones de la variación en la captación del agua en el mundo	21
<b>Figura 5</b>	Ilustración del proceso de adsorción	31
<b>Figura 6</b>	Tipos de isoterma de adsorción aceptados por la IUPAC	32
<b>Figura 7</b>	Clasificación de los bucles de histéresis, propuesto por la IUPAC	34
<b>Figura 8</b>	Grupos funcionales presentes en la superficie de un sólido poroso	38
<b>Figura 9</b>	Proceso de polimerización del sol-gel, mediante catálisis básica	42
<b>Figura 10</b>	Proceso de síntesis del aerogel orgánico RF	43
<b>Figura 11</b>	Proceso de carbonización del aerogel RF	44
<b>Figura 12</b>	Proceso de síntesis del aerogel orgánico	49
<b>Figura 13</b>	Gel RF sintetizado mediante la catálisis ácida de la policondesación de resorcinol y formaldehído	49
<b>Figura 14</b>	Mecanismo de polimerización del gel RF catalizado por HCl	50
<b>Figura 15</b>	Obtención de aerogel RF (Ae)	51
<b>Figura 16</b>	Obtención del carbón de aerogel (CAe)	52
<b>Figura 17</b>	Clasificación de la geometría de poros	61
<b>Figura 18</b>	Esquema del calorímetro de inmersión usado	66
<b>Figura 19</b>	Imágenes obtenidas por SEM del Ae	68
<b>Figura 20</b>	Datos colectados de la muestra Ae por el detector EDS	69
<b>Figura 21</b>	Imágenes obtenidas por SEM del CAe	70

<b>Figura 22</b>	Espectro EDS de la muestra CAe	71
<b>Figura 23</b>	Difractogramas obtenidos de Ae, CAe y CAG	72
<b>Figura 24</b>	Termograma obtenido del Ae	73
<b>Figura 25</b>	Termograma obtenido del CAe	74
<b>Figura 26</b>	Comparación del % pérdida de peso de Ae y CAe	74
<b>Figura 27</b>	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K obtenidas de Ae, CAe y CAG	75
<b>Figura 28</b>	Comparación del ajuste de los modelos NLDFT y QSDFT con los datos experimentales.	80
<b>Figura 29</b>	PSD del Ae, calculado con QSDFT	82
<b>Figura 30</b>	PSD del CAe, calculado con QSDFT	83
<b>Figura 31</b>	PSD del CAG, calculado con QSDFT	84
<b>Figura 32</b>	Espectros IR de Ae y CAe	85
<b>Figura 33</b>	Comparación de espectros FT-IR de diferentes aerogeles	87
<b>Figura 34</b>	Termograma de la inmersión en H <sub>2</sub> O y C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	91
<b>Figura 35</b>	Diagramas de especiación de los metales en función del pH	100
<b>Figura 36</b>	Porcentaje de remoción de Ni (II) en sistemas de adsorción simple	104
<b>Figura 37</b>	Isotermas de adsorción de Ni (II) desde fase acuosa	104
<b>Figura 38</b>	Porcentaje de remoción de Cd (II) en sistemas de adsorción simple	108
<b>Figura 39</b>	Isotermas de adsorción de Cd (II) desde fase acuosa	109
<b>Figura 40</b>	Porcentaje de remoción de Cr (VI) en sistemas de adsorción simple	112
<b>Figura 41</b>	Isotermas de adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa	113
<b>Figura 42</b>	Porcentaje de remoción determinado para los sistemas de adsorción competitiva usando Ae, CAe y CAG	118

## LISTA DE TABLAS

		<i>Pág.</i>
<b>Tabla 1</b>	Estimación de la distribución del agua en el planeta	18
<b>Tabla 2</b>	Distribución porcentual del uso del agua por sectores económicos y uso doméstico en las áreas hidrográficas de Colombia	26
<b>Tabla 3</b>	Aplicaciones de los aerogeles	44
<b>Tabla 4</b>	Técnicas empleadas para la caracterización de los adsorbentes	53
<b>Tabla 5</b>	Propiedades físicas de las moléculas usadas durante la fisisorción	57
<b>Tabla 6</b>	Distribución cuantitativa de los elementos presentes en Ae determinados por EDS	69
<b>Tabla 7</b>	Distribución cuantitativa de los elementos presentes en CAe determinados por EDS	70
<b>Tabla 8</b>	Características texturales de Ae, CAe y CAG	77
<b>Tabla 9</b>	Determinación de características texturales de las muestras Ae, CAe y CAG, mediante la aplicación de los modelos NLDFT y QSDFT	81
<b>Tabla 10</b>	Cuantificación de grupos superficiales y $pH_{PCC}$	88
<b>Tabla 11</b>	Entalpías de inmersión en $H_2O$ y $C_6H_6$ de los adsorbentes Ae, CAe y CAG	90
<b>Tabla 12</b>	Fuentes antrópicas de emisión de los metales Cadmio, Cromo y Níquel	95
<b>Tabla 13</b>	Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de Ni (II)	105
<b>Tabla 14</b>	Comparación entre Ae, CAe y otros adsorbentes basada en la capacidad de adsorción de Ni (II) desde fase acuosa	107
<b>Tabla 15</b>	Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de Cd (II)	109
<b>Tabla 16</b>	Comparación entre Ae, CAe y otros adsorbentes basada en la capacidad de adsorción de Cd (II) desde fase acuosa	111
<b>Tabla 17</b>	Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de Cr (VI)	113

<b>Tabla 18</b>	Comparación entre Ae, CAe y otros adsorbentes basada en la capacidad de adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa	116
<b>Tabla 19</b>	Capacidad de adsorción ( $q_e$ ) determinada para los sistemas de adsorción competitiva de usando Ae, CAe y CAG	118
<b>Tabla 20</b>	Propiedades de los metales usados en los sistemas de adsorción competitiva	118

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Símbolo</b>	<b>Definición</b>
<b>Ae</b>	Aerogel orgánico obtenido por catálisis ácida
<b>CAe</b>	Carbón de aerogel orgánico
<b>CAG</b>	Carbón activado granular de origen comercial
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentración no adsorbida en el equilibrio (mg L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentración inicial del adsorbato en solución (mg L <sup>-1</sup> )
<b>F.H.</b>	Factor hidrofóbico
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante del modelo de Freundlich (mg <sup>1-(1-n)</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante del modelo de Langmuir (L mg <sup>-1</sup> )
<b>P</b>	Presión de equilibrio
<b>P<sub>o</sub></b>	Presión de saturación
<b>pH<sub>PCC</sub></b>	pH del punto de carga cero
<b>PSD</b>	Distribución del tamaño de poro
<b>q<sub>e</sub></b>	Capacidad de adsorción en equilibrio (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Q<sub>o</sub></b>	Máxima capacidad de adsorción del sólido poroso
<b>R<sub>L</sub></b>	Parámetro de equilibrio del modelo de Langmuir
<b>RF</b>	Resorcinol-formaldehído
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área superficial del adsorbente
<b>T</b>	Temperatura
<b>V<sub>0,99</sub></b>	Volumen total adsorbido
<b>V<sub>m</sub></b>	Capacidad de la monocapa
<b>V<sub>meso</sub></b>	Volumen de mesoporos
<b>V<sub>n</sub></b>	Volumen de microporosidad estrecha
<b>V<sub>o</sub></b>	Volumen de microporos
<b>ΔH<sub>inm</sub></b>	Entalpía de inmersión

## RESUMEN

La acumulación de iones metálicos en ecosistemas acuáticos genera un panorama preocupante a escala global, pues representa una amenaza para la salud de los seres vivos y la estabilidad ecológica del ambiente. En consecuencia, la adsorción ha surgido como una de las técnicas de descontaminación más eficientes.

Durante esta investigación se realizó la síntesis y caracterización de un aerogel orgánico y su carbón; obtenidos mediante catálisis ácida. Posteriormente, fueron empleados en sistemas de adsorción simple y competitiva de los iones metálicos Cd (II), Cr (VI) y Ni (II) disueltos en agua. El mismo procedimiento fue realizado con un carbón activado comercial para tener un referente de comparación.

La carbonización generó cambios texturales y químicos en el carbón de aerogel. Los resultados mostraron que la capacidad de remover iones metálicos del agua depende fuertemente de las características químicas de los componentes del sistema de adsorción. Pues el aerogel presentó la mejor capacidad de adsorción de Ni (II) y Cr (VI): 32,2 y 35,5 mg g<sup>-1</sup>; a pesar de tener el área superficial más baja (524 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Por el contrario, el carbón de aerogel (790 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), presentó una adsorción de Cr (VI) de 25,4 mg g<sup>-1</sup>.

La capacidad de adsorción del aerogel se relacionó con la presencia de grupos superficiales ácidos. En el carbón de aerogel, se atribuyó a los grupos básicos. Se evidenció la competencia entre los iones metálicos por los sitios de adsorción, especialmente por los sitios ácidos. Este estudio comprobó la aplicación potencial del aerogel y el carbón de aerogel sintetizados, para la remoción de iones metálicos del agua.

**Palabras clave:** Sólidos porosos, Adsorción de iones metálicos, Aerogel, Carbón de aerogel.

## ABSTRACT

Metal ion accumulation in aquatic ecosystems became an important problem at global scale, because it represents a threat to health of living beings and environment's ecological stability. In consequence, adsorption has emerged as one of the most efficient decontamination techniques.

During this research, the synthesis and characterization of an acid-catalyzed organic aerogel and its carbon, were carried out. Thereafter, they were used in simple and competitive metal ion aqueous-phase adsorption systems of Cd (II), Cr (VI), and Ni (II). The same procedure was performed to a commercial activated carbon to compare.

Carbonization induced chemical and textural changes in carbon aerogel. Results showed that metal ion removal capacity strongly depends on chemical properties of the components of the adsorption system. Thus, aerogel showed the highest adsorption capacity of Ni (II) and Cr (VI): 32,2 y 35,5 mg g<sup>-1</sup>, despite of its surface area (524 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), which was lower than carbon aerogel surface area (790 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Cr (VI) uptake of carbon aerogel was 25,4 mg g<sup>-1</sup>.

Aerogel adsorption capacity was related to the presence of acid surface groups. In carbon aerogel, was related to basic surface groups. Competition for adsorption sites between the metal ions was observed, especially for acid sites. This study demonstrated the potential use of aerogel and carbon aerogel synthesized in metal ion removal from water.

**Keywords:** Porous solids, Metal ion adsorption, Aerogel, Carbon aerogel.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico y social en diferentes territorios del planeta ha generado una fuerte presión sobre el medio ambiente, afectando directa e indirectamente a los seres vivos y los recursos naturales (Vörosmary et. al., 2004). Procesos como la deforestación, expansión de la frontera agrícola, producción y vertimiento de residuos tóxicos, extracción y uso de combustibles fósiles, han traído efectos a nivel ecológico y de salud (Azizullah et. al., 2011, Schwarzenbach et. al., 2010).

En Colombia, a través del tiempo se ha podido evidenciar la degradación de la calidad ambiental de los ecosistemas expuestos a la actividad antrópica, debido a las malas prácticas productivas implementadas durante la extracción y transformación de los recursos naturales. A esto se suma la falta de regulación y vigilancia de estos procesos por parte de las entidades de control; creando un panorama incierto ante las recientes políticas mundiales que demandan el uso sostenible de los recursos naturales (Gleick, 1998).

El agua, uno de los recursos naturales más necesarios para el establecimiento y desarrollo de una sociedad, se ha visto gravemente afectado por la llegada y acumulación de sustancias tóxicas en los cuerpos de agua continentales y marinos. A pesar de que este recurso es considerado un derecho fundamental del hombre (Organización de las Naciones Unidas, 2010), hay poca gestión que busque garantizar su calidad, acceso y disponibilidad. Lo anterior se refleja en las problemáticas actuales de contaminación de los sistemas hídricos de importancia local como el río Bogotá y el río Combeima para las ciudades de Bogotá e Ibagué respectivamente; y de relevancia nacional como el río Magdalena y el río Cauca (Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010).

Nuestro país se caracteriza por disponer de una buena oferta hídrica, sin embargo, en las últimas décadas han surgido problemáticas ambientales en diferentes cuencas hidrográficas que amenazan la calidad, disponibilidad y acceso al recurso. La

contaminación del agua por la acumulación de iones metálicos es uno de los factores de riesgo más importantes, puesto que afecta la estabilidad ecológica del ambiente y la salud de los seres vivos que habitan en él (Duruibe et. al., 2007; Schwarzenbach et. al., 2010).

El concepto erróneo acerca de los ríos como receptores naturales de los vertimientos tóxicos de las industrias, ha favorecido la llegada y acumulación de iones metálicos a los ecosistemas hídricos. Esta situación ha sido abordada a través de diferentes investigaciones, en las que se han reportado procesos de bioacumulación y biomagnificación de los iones metálicos en diferentes regiones del país como La Mojana, Sucre (Marrugo-Negrete et. al., 2008b), en Caquetá (Olivero-Verbel et. al., 2016), y Córdoba (Gracia et. al., 2009; Marrugo-Negrete et. al. 2015).

Este panorama preocupante ha llevado a que se diseñen y propongan diferentes estrategias para recuperar la calidad del recurso hídrico, mediante tratamientos que permitan remover los contaminantes de interés del agua. En el caso de los iones metálicos disueltos en el agua, el método de adsorción ha demostrado ser una alternativa efectiva en la remoción de dichas sustancias (Worch, 2012). Bajo este contexto, se han empleado diferentes materiales adsorbentes como carbón activado (Kadirvelu et. al., 2001b), zeolitas (Shaheen et. al., 2012), biomasa (Kumar & Bandyopadhyay, 2006; Sarin & Pant, 2006), e incluso organismos vivos (Lu et. al., 2004; Terry & Stone, 2002), para retener dichas sustancias, que se consideran tóxicas cuando sobrepasan los límites en que la naturaleza los puede incluir en los ciclos biogeoquímicos.

Materiales adsorbentes novedosos como los aerogeles han sido sintetizados recientemente para diferentes fines. Los diversos precursores usados en la producción de estos sólidos porosos han llevado a la obtención de diferentes tipos de aerogeles, cada uno de ellos con sus propias características. Los aerogeles orgánicos, usualmente conformados por la polimerización del Resorcinol y Formaldehído mediante catálisis básica, fueron los primeros en ser sintetizados y caracterizados (Pekala, 1989). Recientemente se ha profundizado la investigación sobre los diferentes métodos de

síntesis de los aerogeles. A través de ello se han propuesto nuevas condiciones, como el uso de catalizadores de naturaleza ácida, que ha permitido obtener aerogeles con diferentes propiedades (Brandt & Fricke, 2004; Fairén-Jiménez et. al., 2006).

La aplicación de estos sólidos porosos se ha enfocado principalmente en la adsorción de compuestos gaseosos de interés para la industria (Maleki, 2016). Sin embargo, su papel en procesos de descontaminación ambiental ha sido poco estudiado, especialmente en la remoción de sustancias químicas que pueden resultar peligrosas cuando se acumulan excesivamente en el agua, como los iones metálicos (Meena et. al., 2005).

De acuerdo con lo anterior, el presente estudio se orientó a la síntesis de un aerogel orgánico (resorcinol-formaldehído) obtenido mediante catálisis ácida y su posterior caracterización textural, estructural y química. Adicionalmente, una parte de esta muestra fue sometida a un proceso de pirolisis, en el que se obtuvo el carbón de este aerogel, el cual también fue caracterizado. Finalmente, los materiales adsorbentes obtenidos fueron empleados en procesos de remoción de iones metálicos de interés como Cadmio, Cromo y Níquel disueltos en el agua; con el fin de evaluar el papel de estos sólidos porosos en procesos de descontaminación ambiental.

El presente informe se encuentra organizado en 6 capítulos, donde inicialmente se señalan la importancia del recurso hídrico para la sociedad y las problemáticas derivadas por su mal aprovechamiento, enfatizando en la necesidad por dar un uso sostenible a este recurso (capítulo 1). En el capítulo 2 se hace referencia a la adsorción como una alternativa eficiente para la descontaminación del recurso hídrico, proporcionando ejemplos sobre las diferentes aplicaciones de esta técnica bajo diversos escenarios. Seguidamente se realiza una descripción de la metodología experimental usada para el desarrollo de esta investigación (capítulo 3). El capítulo 4 se centra en la caracterización estructural, textural y química de los adsorbentes usados en este estudio. Por último, en el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de estos sólidos porosos en la remoción de los iones metálicos Ni (II), Cd (II) y Cr (VI) disueltos en agua; asimismo se muestra la influencia de los parámetros químicos y texturales de los

adsorbentes sobre la capacidad de adsorción de iones metálicos. Para terminar, se realizan unas conclusiones generales acerca del trabajo y una serie de recomendaciones para futuras investigaciones sobre estos sólidos porosos y su aplicación en la remoción de iones metálicos del agua. Cabe resaltar que cada capítulo cuenta con una breve introducción a cada uno de los temas abordados, y también se incluyen las referencias usadas en cada apartado.

# 1. EL AGUA

## 1.1. GENERALIDADES: CICLO HIDROLÓGICO, DISTRIBUCIÓN

El agua es uno de los compuestos más abundantes en el planeta Tierra, cubriendo más del 70% de su superficie, donde está presente en sus 3 estados: sólido, líquido y gaseoso (United States Geological Service, 2017). Este interesante fenómeno se presenta gracias a que el punto de fusión (273 K) y el punto de ebullición (373 K) de esta molécula, se pueden encontrar de manera natural en el planeta. Por esta razón, el agua está distribuida por casi todas partes; en forma de océanos, glaciares, ríos, lagunas, incluso al interior de los seres vivos (ver figura 1).

**Figura 1.** Distribución del recurso hídrico en el planeta Tierra



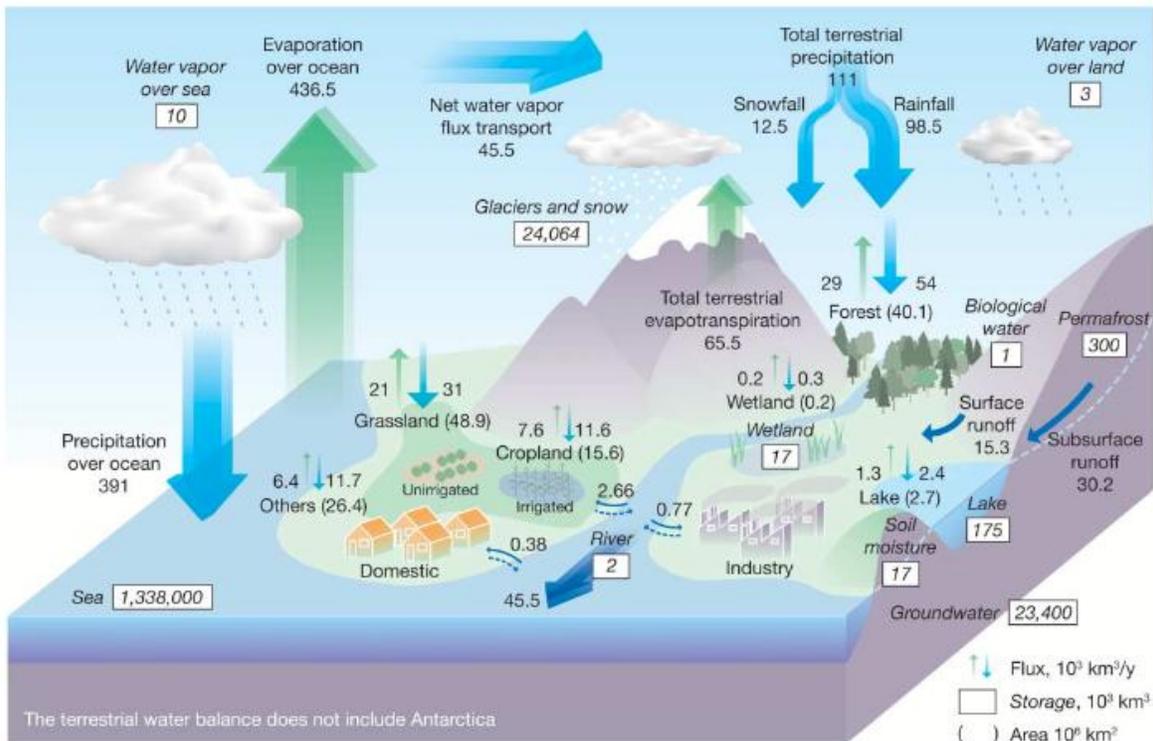
Fuente: USGS, 2017

El agua es un compuesto dinámico, en constante movimiento, pues durante su ciclo fluye a través de los tres reservorios (Berner & Berner, 2012). Cuando se evapora el agua de los océanos o lagos, entra en la atmósfera. De allí se precipita como lluvia o nieve sobre la superficie terrestre, donde la escorrentía la llevará de vuelta a la hidrosfera. Sin embargo, una parte puede infiltrarse en el suelo y almacenarse como un acuífero o una corriente subterránea en la litosfera (ver figura 2)

La presencia del agua en casi cualquier ambiente le confiere una relevancia ecológica enorme, pues muchos procesos naturales requieren de este compuesto como insumo. Además, los sistemas asociados al agua, como las cuencas hidrográficas o los océanos,

prestan servicios ecosistémicos valiosos para las comunidades animales y humanas entre los que se cuenta: regulación del clima, control de inundaciones, mantenimiento de la diversidad genética, control de plagas y beneficios estéticos (Guevara, 2014). Convirtiendo al agua en un compuesto fundamental para la estabilidad ecológica del ambiente.

**Figura 2:** Almacenamiento y flujo del agua, incluyendo procesos antrópicos y naturales



Fuente: Oki & Kanae, 2006.

A pesar de su abundancia, tan sólo el 2,5% del total del agua presente en el planeta es apta para el consumo humano, y de la cual sólo se tiene fácil acceso a un 0,007% representado en ríos y lagos (ver tabla 1); pues en su mayoría se encuentra en estado sólido formando glaciares y casquetes polares (Shiklomanov, 1993). Por consiguiente, es indispensable hacer una gestión adecuada del agua dulce continental, ya que es la principal fuente de abastecimiento de los asentamientos humanos.

**Tabla 1.** Estimación de la distribución del agua en el planeta.

<b>Fuente de agua</b>	<b>Volumen de agua (km<sup>3</sup>)</b>	<b>Porcentaje de agua dulce</b>	<b>Porcentaje del agua total</b>
Océanos, mares y bahías	1.338.000.000	--	96,5
Capas de hielo, glaciares, nieves perpetuas	24.064.000	68,7	1,74
Agua subterránea	23.400.000	--	1,69
Agua dulce	10.530.000	30,1	0,76
Salina	12.870.000	--	0,93
Humedad del suelo	16.500	0,05	0,001
Hielo continental y permafrost	300.000	0,86	0,022
Lagos	176.400	--	0,013
Agua dulce	91.000	0,26	0,007
Salina	85.400	--	0,006
Atmósfera	12.900	0,04	0,001
Agua pantanosa	11.470	0,03	0,0008
Ríos	2.120	0,006	0,0002
Agua biológica	1.120	0,003	0,0001

Fuente: Shiklomanov, 1993

Este recurso natural tiene una importancia vital en el desarrollo social y económico de los territorios, y una fuerte influencia en la calidad de vida de las personas. Debido a que el ser humano usa el agua para satisfacer sus necesidades como la producción de bienes y alimento, la obtención de energía, y el sostenimiento y saneamiento de las poblaciones (Gleick, 1996). Además de ser un compuesto clave en las creencias culturales y religiosas de diferentes civilizaciones (Organización Mundial de la Salud, 2003).

Así pues, desde el momento en que el ser humano cambió su estilo nómada por uno sedentario, el acceso y disponibilidad de agua se convirtieron en un motor de desarrollo en aspectos como la salud, la organización social, el crecimiento económico y la identidad cultural (Scanlon et al., 2004; World Water Assessment Programme, 2016). En

ese orden de ideas, la ONU comprendió la necesidad de regular la actual relación del hombre con este recurso natural. Así, se declaró que el acceso al agua es un derecho fundamental para todos los seres humanos (ONU, 2010), con el fin de que todas las personas alrededor del mundo puedan usar este recurso, suplir sus necesidades y así, mejorar los niveles de calidad de vida.

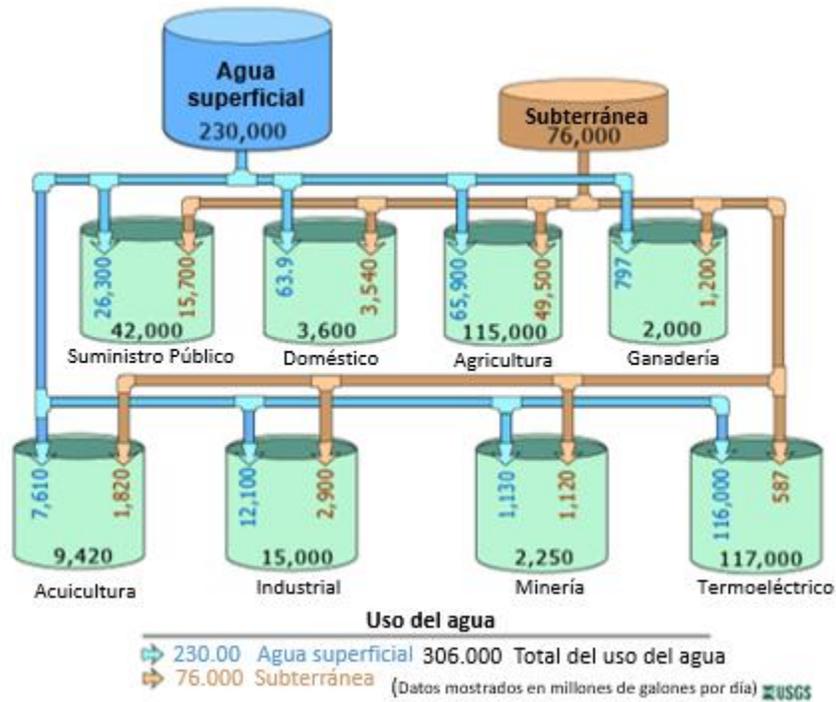
Esta postura también fue reafirmada durante el VI Foro Mundial del Agua realizado el 2015 en Corea del Sur (Mora-Portuguez & Dubois-Cisneros, 2015); evento organizado por el Consejo Mundial del Agua, una plataforma internacional dedicada a promover la concientización, el compromiso político y la toma de decisiones en torno a la conservación, gestión y uso eficiente del recurso hídrico en todas sus dimensiones.

Como se puede apreciar, en las últimas décadas se ha presentado un aumento en la preocupación sobre el agua, su disponibilidad, acceso y calidad; haciendo que se generen iniciativas internacionales e interdisciplinarias para brindar soluciones a las problemáticas que se ciernen sobre este recurso. Pues en la actualidad, la actividad antrópica le representa una de las mayores amenazas a corto y largo plazo, debido al uso ineficiente e inadecuado del agua durante los procesos productivos y de aquellos inherentes al sostenimiento de una población (Vörösmarty & Sahagian, 2000).

## **1.2. USOS DEL AGUA**

De manera constante, el agua dulce presente en ríos, lagos y acuíferos es captada y empleada en las diferentes actividades humanas relacionadas con el desarrollo y sostenimiento de una población (ver figura 3). Dentro de estos usos se contempla el líquido destinado a la producción de alimento (agricultura, ganadería, acuicultura), la producción de energía, la obtención de recursos (minería), la fabricación de productos (industria), el uso doméstico y el suministro público (Gleick, 1996; Millán, 2015; USGS, 2017; WWAP, 2016).

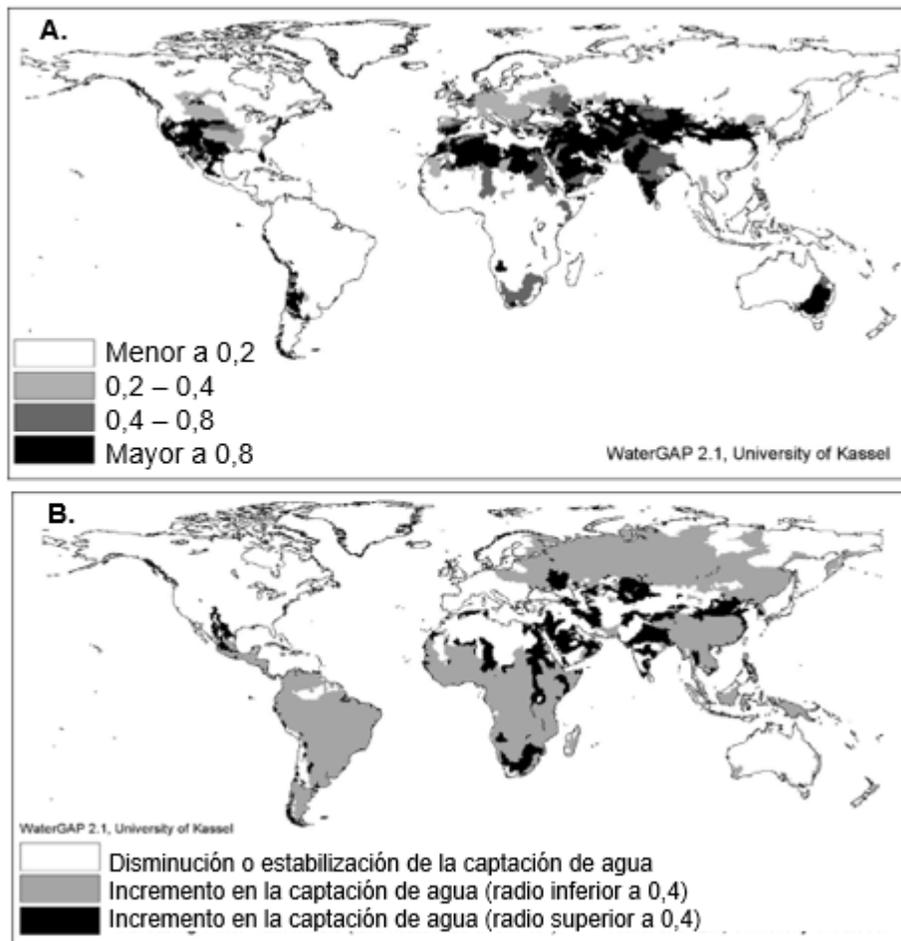
**Figura 3:** Fuente y uso del recurso hídrico en Estados Unidos durante el 2010



Fuente: USGS, 2017.

Si bien el agua es una de las sustancias químicas más abundante en el planeta, no todos los territorios tienen un fácil acceso a ella; mientras que aquellos que sí lo tienen, tienden a deteriorar su disponibilidad y calidad. Debido a que el aprovechamiento del recurso hídrico se viene realizando sin tener en cuenta importantes factores intrínsecos como: tasa de renovación, disponibilidad, calidad del recurso y, extrínsecos como el aumento acelerado de la población y el vertimiento de residuos tóxicos (Morales & Orjuela, 1991; Vörösmarty & Sahagian, 2000; Vörösmarty et al., 2000). Lo anterior denota una grave amenaza sobre el recurso hídrico, pues con el pasar de los años se incrementará la captación de éste (ver figura 4) (Alcamo et al., 2003). Adicionalmente, fenómenos naturales como el cambio climático y la desertización causarán un aumento en la demanda hídrica (Arnell, 1999). Por tanto, si en la actualidad no se comienza a hacer una gestión adecuada del agua, su aprovechamiento será insostenible en el futuro (Alcamo et al., 2007).

**Figura 4:** Estimaciones de la variación en la captación del agua en el mundo.



Fuente: Alcamo et al., 2003

a) Año 1995. b) Año 2025

Por consiguiente, se ha generado un panorama de incertidumbre, pues se estima que para el año 2025 cerca de 5 mil billones de personas, de las 8 billones proyectadas, estarán habitando zonas bajo estrés hídrico (Arnell, 1999). Llevando también hacia un conflicto sobre el uso del agua, pues como se observó en la figura 3, los países industrializados como Estados Unidos tienden a usar casi la misma cantidad de agua para producir energía o alimento; y es mucho mayor que la empleada para el suministro público y doméstico. El surgimiento de estos conflictos en un futuro repercutirá de manera directa sobre otras problemáticas mundiales como la seguridad alimentaria, hambruna y la pobreza (Hanjra & Qureshi, 2010).

### 1.3. CONTAMINACIÓN POR EL USO DEL RECURSO HÍDRICO

El aprovechamiento inadecuado del agua en diferentes procesos productivos implica una alteración en sus propiedades físicas, químicas y microbiológicas, la cual puede magnificarse cuando los residuos derivados de la actividad no son tratados ni depositados de manera adecuada. Creando un enorme riesgo a la salud humana y ambiental, pues el agua puede ser usada como medio de transporte de microorganismos infecciosos y compuestos tóxicos (Schwarzenbach et al., 2010).

El crecimiento poblacional, aparte de incrementar la demanda de agua para sostenimiento, también causa un aumento en la demanda de productos y bienes, por lo cual, la explotación, uso y descarga de iones metálicos por parte de la industria se ha intensificado; generando incrementos de 6, 8, 9, 51, veces en las emisiones de los metales Cu, Cd y Zn, Pb, Ni, respectivamente (Nriagu, 1990). Revelando una preocupante situación, pues la mayoría de estas sustancias químicas están implicados en la aparición de enfermedades cutáneas, digestivas, respiratorias; además de estar asociadas con el desarrollo de cáncer (Azizullah et al., 2011).

No obstante, la actividad industrial no es la única causante de la llegada de iones metálicos al agua. La escorrentía urbana también representa una carga representativa de Cd y Pb (Zafra-Mejía et al., 2007); así mismo, el agua residual generada por rellenos sanitarios y desechos domésticos facilita la acumulación de metales como Pb, Cr, Zn, Ni y Fe en los ecosistemas acuáticos (Cavallet et al., 2013; dos Santos et al., 2006). Estos procesos de contaminación afectan la calidad del agua subterránea (Silva-Busso & Santa Cruz, 2005), pues si se tiene en cuenta que el agua circula a través de los reservorios durante su ciclo, entonces los residuos liberados a la atmósfera o litósfera terminan siempre incorporándose al agua. Situación evidenciada en China, donde el incremento en la emisión atmosférica de los metales Pb, Cr, Cu y Zn ha comenzado a afectar el delta del río de las Perlas (Wong et al., 2003).

Por otra parte, la contaminación de los acuíferos y corrientes subterráneas se consolida como otra grave amenaza a la futura oferta hídrica de las regiones, pues representan los principales reservorios del líquido. En otras regiones donde el agua superficial se vuelve escasa, las fuentes hídricas subterráneas se convierten en la principal fuente de abastecimiento. Por ejemplo, en algunos territorios exclusivamente dependientes del agua subterránea de India y Nigeria, las comunidades viven bajo un alto riesgo de desarrollar enfermedades asociadas al consumo de agua contaminada; pues la actividad antrópica ha facilitado la acumulación de Ni, Cd, Fe y Pb en los acuíferos, excediendo los niveles establecidos por la OMS (Golekar et al., 2013; Oyedotun & Obatoyinbo, 2012).

Como se ha podido apreciar, la contaminación hídrica causada por la presencia de iones metálicos agudiza la actual crisis del agua, pues en algunos países como India, el desarrollo industrial poco regulado ha traído grandes impactos sobre la calidad de ríos de importancia cultural y ambiental como el Ganges (Aktar et al., 2010; Kar et al., 2008) y el Kaveri (Abida-Begum et al., 2009). Adicionalmente, estos iones metálicos representan una grave amenaza a la salud de los seres vivos y el ambiente debido a que no son biodegradables, tienden a acumularse en los tejidos de los seres vivos y biomagnificarse a través de la cadena trófica (Hadjispyrou et al., 2001; Verma & Dwivedi, 2013).

#### **1.4. RIESGOS PARA LA SALUD DE LOS SERES VIVOS Y EL AMBIENTE.**

Los iones metálicos son un componente muy importante para el funcionamiento adecuado del organismo de los seres vivos, pues son indispensables para catalizar reacciones bioquímicas, proporcionar estabilidad y estructura tridimensional a algunas biomoléculas; además de estar implicados en procesos de señalización celular (Glusker et al., 1999). Sin embargo, la cantidad presente en los organismos es infinitesimal, pues cuando se excede cierta concentración puede ser perjudicial.

Los residuos derivados de las actividades de minería, extracción y refinación de metales; la demanda comercial de metales y el uso de combustibles fósiles; liberan al ambiente

una gran cantidad de compuestos metálicos, amenazando la estabilidad del mismo (Nriagu, 1990). Esto representa un riesgo especial para los ecosistemas dulceacuícolas, con base en su baja disponibilidad por lo cual la descarga de estos residuos tendría un impacto más fuerte; además que éstos son la principal fuente de abastecimiento de los seres humanos (Vörösmarty et al., 2010).

Alrededor del mundo se han realizado estudios que han evidenciado la expresión de efectos negativos en seres vivos expuestos a estos ambientes. En Bulgaria los investigadores han identificado la relación entre la contaminación del ecosistema con las asimetrías morfológicas entre anuros de la especie *Pelophylax ridibundus* (Zhelev et al., 2012). Asimismo, han logrado identificar anomalías en el contenido sanguíneo de otra población de esta misma especie de anuro; sirviendo como bioindicador del riesgo al que se exponen los seres vivos por habitar ambientes donde hay contaminación acuática por acumulación de iones metálicos (Zhelev et al., 2013; Zhelev et al., 2015). Otro estudio reveló que los niveles de exposición a los iones metálicos también pueden afectar la distribución de los organismos en un hábitat, con base en la respuesta intrínseca de diferentes especies de insectos acuáticos al fenómeno de bioacumulación y biomagnificación de metales como Cd, Cu y Zn (Cain et al., 2004).

No obstante, las poblaciones animales no son las únicas afectadas por esta situación, pues las plantas acuáticas también son capaces de adsorber y almacenar metales en su organismo usando diferentes mecanismos acordes a su hábito de vida. Algunas macrófitas como *Lemna*, *Eichhornia*, *Elodea*, *Spirodela* y *Ceratophyllum* pueden remover y retener grandes cantidades de Cr en ecosistemas acuáticos como lagos, lagunas y humedales; presentando efectos adversos como una disminución en la tasa fotosintética, reducción en la cantidad de clorofila y proteínas, además de cambios morfológicos y estructurales (Chandra & Kulshreshtha, 2004). A pesar de esto, la capacidad de las plantas acuáticas para acumular iones metálicos las convierte en una valiosa herramienta para desarrollar y aplicar estrategias que permitan recuperar la calidad del recurso hídrico contaminado por la acumulación de iones metálicos metales tóxicos para los seres vivos (Martelo & Lara-Borrero, 2012; Rai, 2008)

La población humana está expuesta a este tipo de contaminación por tres medios: comida, agua y aire; exposición laboral; y exposición con productos comerciales. Los efectos del envenenamiento con iones metálicos se presentan porque éstos se unen a las biomoléculas a través de enlaces fuertes y estables; inhibiendo la actividad biológica de proteínas y enzimas (Duruibe et al., 2007). Algunos metales como Cd y Cr se caracterizan por tener una elevada toxicidad, son considerados cancerígenos y están asociados al desarrollo de enfermedades cardiorespiratorias, cutáneas y óseas (Azizullah et al., 2011). De manera puntual se han presentado enfermedades atribuidas únicamente al uso y exposición al agua contaminada por Cd, como sucedió en Toyama, Japón, cuando una población desarrolló la enfermedad “itai-itai” caracterizada por síntomas como disfunción renal y osteoporosis (Kasuya et al., 1992). Este panorama enfatiza en la necesidad actual de implementar un uso sostenible al recurso hídrico.

#### **1.5. PROBLEMÁTICA DEL AGUA A NIVEL LOCAL: CASO COLOMBIA**

A través del tiempo cada nación ha velado por la seguridad hídrica a su manera, a través del diseño e implementación de leyes y normatividades que buscan regular el uso del agua. Mediante la Constitución de 1991, se emitieron una serie de artículos (art. 365, 366, 367, y 368), que identificaban al agua como servicio público. Así mismo, la ley 99 de 1993 propuso unas directrices para garantizar el uso eficiente y la sostenibilidad del recurso hídrico. Sin embargo, fue hasta el 2011 que Colombia adoptó una postura orientada al agua como derecho fundamental a través de la sentencia T-740; uniéndose a la iniciativa mundial de proteger y dar uso sostenible al agua (Mora-Portuguez & Dubois-Cisneros, 2015).

Sin embargo, la aparición de estos mecanismos de regulación se dio en la última década, mientras que otros países ya habían implementado este tipo de leyes con anterioridad. Así, la combinación entre la falta de conocimiento de las normas legales y la ineficiente vigilancia de los entes de control ha facilitado el incumplimiento de normatividades como el del plan de manejo de residuos municipales (PMAR) (MAVDT, 2004), o la resolución 631 de 2015 que regula los vertimientos hechos a cuerpos de agua superficiales y al

alcantarillado público (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). Lo anterior ha llevado a que la planeación estratégica sobre el recurso hídrico no haya tenido buenos resultados en nuestro país.

Colombia es un país que dispone de una muy buena oferta hídrica gracias a la gran variedad de sistemas hidrológicos que tiene en su territorio, sin embargo, el mal manejo de las cuencas hidrográficas y el uso del agua en actividades productivas y extractivas (ver tabla 2), amenaza el acceso y disponibilidad del recurso hídrico en el futuro (Guevara, 2014). Lo anterior hace necesaria la aplicación de un enfoque integral en la gestión del recurso hídrico, con el fin de disminuir los efectos de la actividad antrópica sobre este recurso. Y de esta manera evitar el riesgo de la aparición de conflictos basados en el uso, acceso, disponibilidad y calidad del agua (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, 2014).

Aplicar este enfoque integral es urgente, pues en Colombia la protección del recurso hídrico no ha sido tan efectiva, ya que continuamente se reportan casos donde las prácticas inadecuadas de extracción y aprovechamiento de recursos como petróleo han puesto en riesgo el abastecimiento de agua de las comunidades; tal es el caso de Puerto Asís (Semana Sostenible, 2017). Otra situación alarmante se ve reflejada en las cuencas hidrográficas del río Magdalena y del Cauca que sufren actualmente problemas de contaminación por la acumulación de iones metálicos; generando incertidumbre, puesto que estos dos son los sistemas hídricos más importantes para la región andina del país, en la cual se concentra la mayor parte de la población colombiana (MAVDT, 2010). Adicionalmente la región andina se caracteriza por ser un área con gran productividad agrícola, actividad donde se emplea agua de ríos afectados por la concentración de metales como es el caso del río Bogotá. Alrededor de este río se cultivan vegetales en los que se han encontrado cantidades excesivas de mercurio, cadmio, arsénico y plomo (Semana Sostenible, 2017), generando un alto riesgo por la posible ingestión y biomagnificación de estos metales en los habitantes de esta región.

Gran parte de la responsabilidad de la situación actual del recurso hídrico está asociada con la explotación irresponsable e indiscriminada de materia prima, en combinación con la falta de vigilancia de los organismos de control ambiental. Gracias a ello, Colombia actualmente es considerado el segundo país que libera grandes cantidades de mercurio al ambiente, un puesto deshonroso para un país conocido por su gran biodiversidad y riqueza paisajística (Gossaín, 2017; Rodríguez, 2016).

**Tabla 2:** Distribución porcentual del uso del agua por sectores económicos y uso doméstico en las áreas hidrográficas de Colombia

USO DE AGUA	ÁREA HIDROGRÁFICA					TOTAL (%)
	Caribe	Magdalena-Cauca	Orinoco	Amazonas	Pacífico	
<b>Doméstico</b>	12,5	74,6	5	2,3	5,6	100
<b>Agrícola</b>	19,2	67	9,6	0,2	4	100
<b>Pecuario</b>	8,9	73,1	15	1,5	1,5	100
<b>Acuícola</b>	0,3	95,3	4,3	0	0,1	100
<b>Industria</b>	2,2	97,3	0,5	0	0	100
<b>Construcción</b>	2,5	83,8	13,5	0,1	0,1	100
<b>Generación de energía Hidro y Termo</b>	18,5	59,9	17,1	0	4,5	100
<b>Hidrocarburos</b>	0,4	19,4	76,3	3,9	0	100
<b>Minería</b>	24,1	50,3	0,4	0,4	24,9	100
<b>Servicios</b>	8,6	80,2	8,6	1,1	1,5	100

Fuente: IDEAM, 2014.

Diferentes estudios han podido demostrar la acumulación de iones metálicos en ecosistemas dulceacuícolas estratégicos como la Ciénaga Grande de Santa Marta (Campos, 1990), o en la subregión de La Mojana (Marrugo-Negrete et al., 2008b); ambientes ricos en humedales, los cuales deben ser preservados acorde al convenio Ramsar, del cual Colombia hace parte. Las poblaciones animales y vegetales que habitan estos ambientes han sido afectados también, pues los investigadores han evidenciado problemas de bioacumulación y biomagnificación de Hg en especies de peces (*Hoplias malabaricus*, *Cyphocharax magdalenae* y *Leporinus muyscurum*) del río

Sinú (Marrugo-Negrete et al., 2015). Las poblaciones de anuros que habitan en río Dagua, valle del Cauca también se han visto afectadas por la bioacumulación de mercurio, el cual es empleado en la minería artesanal de oro con el fin de amalgamar las pequeñas partículas del metal, facilitado la liberación del Hg al ambiente (Hernandez-Cordoba et al., 2013). Por otra parte, estudios realizados en plantas (*Brachiaria* spp.) han podido evidenciar procesos de bioacumulación de los metales Pb y Cd; producto de la explotación petrolera en el Magdalena medio (Peláez-Peláez et al., 2016).

En ese orden de ideas, las poblaciones humanas están sometidas a graves riesgos como la reducción del acceso al agua, el surgimiento de conflictos de uso del líquido, y la intoxicación por la acumulación de iones metálicos a través de la dieta o la exposición a los ambientes contaminados. Esta problemática ha sido evidenciada en el municipio de Ayapel, Córdoba; donde los pobladores consumen pescado contaminado con mercurio causando que éstos acumulen altas concentraciones del metal, incluso por encima de las establecidas (Gracia et al., 2009). Una situación similar reportó en la cuenca hidrográfica del río Caquetá, donde las comunidades se han visto severamente expuestas al mercurio a través de la dieta basada en el consumo de pescado; por lo cual los investigadores sugirieron restringir el consumo de peces, especialmente los de hábito carnívoro pues tienden a tener una biomagnificación más intensa del Hg (Olivero-Verbel et al., 2016).

Como se puede apreciar, a nivel local y mundial se ha desarrollado una enorme problemática en torno a la contaminación del agua por la acumulación de iones metálicos; afectando directamente la población humana, los seres vivos y el ambiente desde diferentes aspectos. Haciendo necesaria la adopción de un nuevo enfoque sobre la planeación, manejo y gestión de los recursos hídricos del planeta, especialmente los continentales como ríos, lagos, humedales y acuíferos.

## **1.6. NECESIDAD POR DAR USO SOSTENIBLE AL RECURSO HÍDRICO**

La preocupación mundial por la actual crisis del agua ha motivado el diseño e implementación de nuevas políticas más estrictas y amigables con el ambiente; buscando solventar o al menos reducir las problemáticas que han surgido en torno al uso del recurso hídrico. Pues la contaminación no es la única amenaza sobre el recurso hídrico; fenómenos como el crecimiento poblacional y el cambio climático representan presiones adicionales al acceso y disponibilidad del agua (Arnell, 1999; Hanjra & Qureshi, 2010; Vörösmarty et al., 2000)

Para poder garantizar el abastecimiento y calidad de agua en el futuro es necesario establecer un nuevo enfoque donde haya una descentralización en la toma de decisiones sobre el recurso, permitiendo que las comunidades participen en estos espacios, además de que a pequeña escala se implementen nuevos sistemas para el aprovechamiento eficiente del agua. Asimismo, se deben hacer inversiones para mejoras tecnológicas en actividades como la agricultura, acuicultura, ganadería y extracción de materias primas; buscando reducir el consumo y contaminación de agua en estos procesos (Gleick, 2003). Adicionalmente, las comunidades deben disminuir la sobreexplotación de las fuentes no renovables de agua como los acuíferos subterráneos, evitando el aprovechamiento insostenible del recurso hídrico (Wada & Bierkens, 2014).

Otra propuesta muy importante es la de mejorar los mecanismos para reusar el agua, pues brinda beneficios como la reducción en la demanda hídrica; además de fortalecer aspectos sociales como la gobernanza de los recursos naturales, la percepción sobre la crisis del agua y el compromiso social para la protección de las fuentes hídricas (Miller, 2006). Para lograr un adecuado sistema de reutilización del agua, es necesario implementar tratamientos más efectivos para descontaminar el agua afectada por la actividad antrópica; lo cual requiere que haya un aumento en la inversión económica para la investigación de tecnologías más adecuadas para este fin. Al mismo tiempo la comunidad científica y académica debe comprometerse a aumentar los esfuerzos investigativos en este campo, y así encontrar soluciones más acordes a la situación actual del recurso hídrico. Sólo de esta manera se puede pretender dar un uso sostenible al agua en el planeta.

## 2. EL PAPEL DE LA ADSORCIÓN Y LOS SÓLIDOS POROSOS EN LA REMEDIACIÓN DEL RECURSO HÍDRICO

El impacto negativo de la actividad antrópica sobre la calidad del recurso hídrico, ocasionado por la acumulación de iones metálicos, ha sido evidenciado en diferentes lugares del mundo. El crecimiento de la industria minera, de curtiembre, de chapado de metales, de fertilizantes, de baterías, entre otras, ha causado un aumento en la cantidad de aguas residuales producidas y vertidas al medio ambiente; especialmente en los países en desarrollo. Generando una gran amenaza a la estabilidad ecológica y la salud de los seres vivos; con base en que los iones metálicos no son biodegradables, tienden a acumularse en los tejidos de los seres vivos y biomagnificarse a través de la cadena trófica (Duruibe et al., 2007).

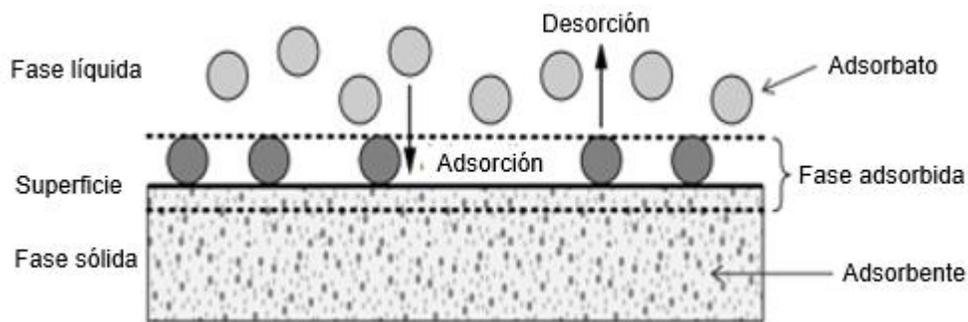
De esta manera, se ha priorizado en el diseño y aplicación de estrategias que sean eficientes en la recuperación de la calidad del recurso hídrico. Para ello, se han propuesto diferentes técnicas como el intercambio iónico, la precipitación química, la filtración por membranas, la electrodeposición, la adsorción, entre otras. En los últimos años se ha demostrado que la adsorción es un método promisorio pues se caracteriza por ser económico, efectivo, versátil y adicionalmente, en muchos casos se obtiene un efluente de buena calidad (Fu & Wang, 2011).

### 2.1. LA ADSORCIÓN

Fenómeno superficial en el que se presenta un enriquecimiento de especies químicas desde una fase de un fluido a la superficie de un sólido. En este sistema, el *adsorbente* es el receptor de los compuestos de interés, estos últimos denominados *adsorbatos*; los cuales son retenidos a causa del establecimiento de fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y las de la superficie del sólido (Ali & Gupta, 2006). La definición anterior comprueba la aplicabilidad de esta técnica a la actual problemática de contaminación hídrica causada por la acumulación de iones metálicos.

Teniendo en cuenta que los enlaces establecidos durante la adsorción son del tipo Van der Waals, cualquier alteración física o química al sistema como temperatura o pH, puede causar la separación del adsorbato de la superficie del adsorbente en un proceso conocido como *desorción* (figura 5). Esto representa otra ventaja del método de adsorción con sólidos porosos, pues en la mayoría de los casos es reversible, permitiendo recuperar el compuesto de interés, y regenerar el adsorbente para ser empleado múltiples veces en el proceso de descontaminación.

**Figura 5.** Ilustración del proceso de adsorción.



Fuente: Worch, 2012

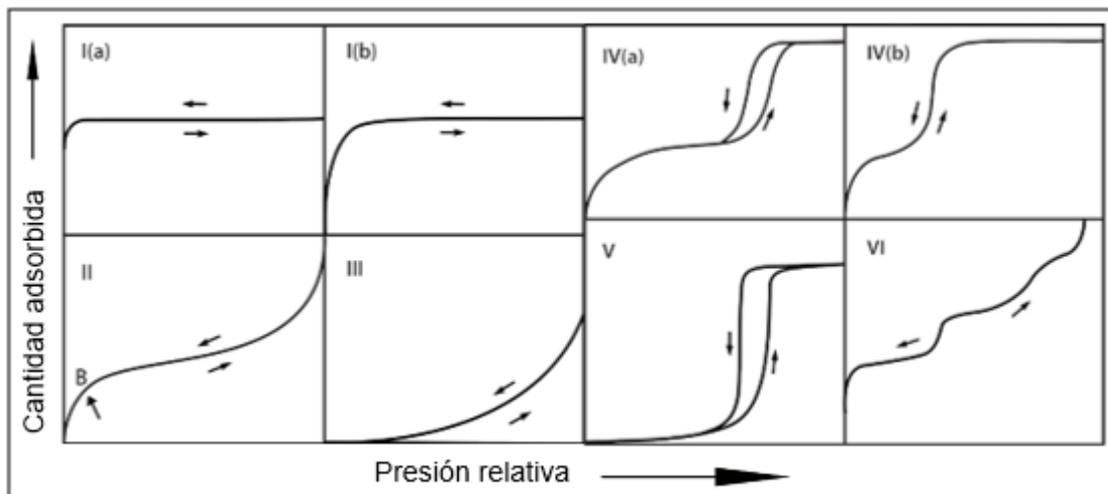
Es importante mencionar que existen dos tipos de adsorción: la *fisisorción*, que fue descrita anteriormente; y la *quimisorción*, la cual ocurre cuando se forman enlaces químicos mediante el intercambio de electrones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, formando una monocapa (Fu & Wang, 2011). Este tipo de sorción se caracteriza por tener una elevada entalpía de adsorción (40-400 kJ/mol), haciendo que sea un proceso irreversible, contrario a la adsorción física.

Para lograr entender cómo funciona un proceso de adsorción de un material específico, se debe estudiar el sistema de adsorción en estado de equilibrio. Debido a que las relaciones establecidas en el *equilibrio de adsorción*, que se refiere a la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración del adsorbato a una temperatura constante; son útiles para describir la interacción adsorbato-adsorbente (Worch, 2012). Por ende, facilita el diseño y optimización de los sistemas de adsorción estudiados para su posible aplicación en procesos industriales, tecnológicos y ambientales (Foo & Hameed, 2010).

Asimismo, analizar el equilibrio de adsorción permite conocer las características del adsorbente; por lo cual es usado como método de caracterización de dichos materiales (Thommes et al., 2015).

Para conocer las características texturales de los materiales adsorbentes, se suele graficar la relación entre la cantidad de adsorbato retenida en la superficie y la concentración en fase líquida, en el caso de adsorción en fase acuosa; o la presión, en el caso de adsorción de gases, a una temperatura determinada. El resultado se conoce como *isoterma de adsorción*, a partir de la cual se pueden hacer inferencias sobre las propiedades del adsorbente, mediante el análisis del tipo de isoterma obtenida. Para este fin, la IUPAC (Thommes, et. al., 2015), dispone de una clasificación que reconoce los siguientes seis tipos de isotermas de adsorción (figura 6):

**Figura 6.** Tipos de isoterma de adsorción aceptados por la IUPAC



Fuente: Thommes et. al., 2015.

El *tipo I* es una isoterma característica de sólidos microporosos; pues se puede evidenciar un primer momento donde se adsorbe rápidamente una gran cantidad de adsorbato, y luego surge una meseta a causa del llenado de los microporos disponibles, la cual se va acentuando a medida que se termina de formar una monocapa. Se han diferenciado dos topologías de esta isoterma: *tipo I.a* es característico de adsorbentes que sólo presentan microporosidad estrecha; mientras que el *tipo I.b* describe materiales

que presentan una distribución de poro más amplia, incluyendo microporos y mesoporos estrechos.

El *tipo II* corresponde al proceso de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos en los cuales se puede presentar una adsorción en mono- y multicapa. La aparición del punto *B* se asocia con el llenado total de la monocapa cuando la rodilla de la gráfica es aguda. Por el contrario, una curvatura más gradual representa el solapamiento de la adsorción de la monocapa con la adsorción de la multicapa. El grosor de esta última tiende a incrementar al aumentar la presión en el sistema.

Por su parte, el *tipo III* es el resultado de una fuerte interacción adsorbato-adsorbato, mucho mayor a la adsorbato-adsorbente; por lo cual son poco comunes y difíciles de estudiar con base en la falta de afinidad. No presenta formación de monocapa, por lo tanto, no hay punto *B* en este tipo de isothermas. Asociada con la estructura de sólidos macroporosos, donde las moléculas adsorbidas tienden a agruparse en los sitios favorables de la superficie.

La isoterma de adsorción *tipo IV* refleja un proceso en el cual se presenta un llenado de mono y multicapa, similar al tipo II. Se han diferenciado dos tipologías: *tipo IV.a* se caracteriza por presentar ciclo de histéresis; fenómeno relacionado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos, cuando éstos exceden un ancho límite dependiendo del sistema de adsorción usado (poros cilíndricos,  $\geq 4$  nm, fisisorción de  $N_2$  o Ar). Por su parte, el *tipo IV.b* representa adsorbentes con mesoporos con un ancho inferior a 4 nm, de geometría cilíndrica o cónica, con uno de sus dos extremos cerrado. Por ello se pueden obtener isothermas de adsorción completamente reversibles.

El *tipo V* es poco frecuente y así mismo es difícil hacer inferencias a partir de la misma. Se presenta cuando la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es muy débil, además presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar en los mesoporos.

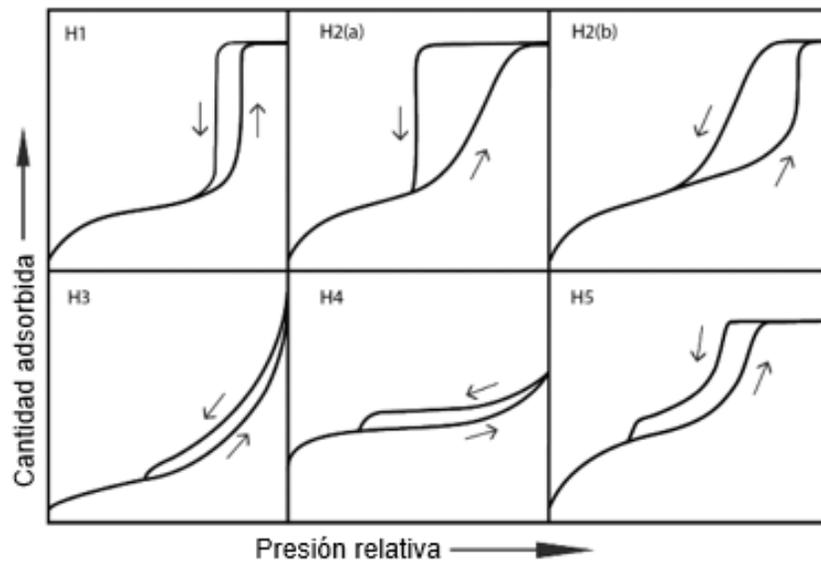
Finalmente, el *tipo VI* presenta una forma escalonada, causada por la adsorción en multicapa de superficies muy homogéneas, con tamaños de poro bien definidos. En este caso, el llenado de un poro inicia cuando se ha terminado de llenar el poro con un diámetro inmediatamente menor.

Lo anterior indica que se puede obtener información muy relevante sobre las características texturales de un adsorbente mediante una isoterma de adsorción. Recientemente, se ha descubierto que la presencia y forma de un bucle de histéresis, puede proveer información muy importante sobre el tamaño y morfología de los poros, en especial de los mesoporos en los cuales ocurre el fenómeno de condensación capilar. Así mismo, estos bucles permiten identificar efectos en el mecanismo de adsorción asociados al entramado de la red porosa (Thommes, 2010). Con el fin de facilitar la identificación de estas características, la IUPAC (Thommes et. al., 2015), dispone de una clasificación actualizada de la morfología de los bucles de histéresis (figura 7).

El bucle *tipo H1* es característico de materiales que tienen un rango reducido de mesoporos uniformes. Este bucle estrecho y empinado representa una señal evidente de la condensación retardada de la rama de adsorción. Adicionalmente, se ha encontrado que describe redes de poros con forma de botella de tinta en los que el ancho del cuello es similar al tamaño de la cavidad.

Los bucles de histéresis *tipo H2* provienen de estructuras porosas más complejas, en las que hay una fuerte incidencia del efecto de la red. Se distinguen dos morfologías de este tipo: en la primera (*tipo H2.a*), la rama de desorción es muy empinada; atribuida al bloqueo de poro o cavitación inducida por evaporación. Es característico de materiales con una distribución de tamaño de poros más reducida, y con un ancho de cuello de poro más pequeño. Por su parte, el tipo *H2.b* se relaciona con el bloqueo de poros, a pesar de poseer poros con un mayor ancho del cuello.

**Figura 7.** Clasificación de los bucles de histéresis, propuesto por la IUPAC.



Fuente: Thommes et. al., 2015.

El tipo *H3* posee dos rasgos distintivos, pues su forma es similar al de una isoterma tipo II y, además, el límite inferior de la rama de adsorción se encuentra en el rango de presión relativa donde ocurre fenómeno de cavitación inducida. En cuanto al tipo *H4*, es similar a la anterior, sin embargo, la rama de adsorción se asemeja a una combinación de los tipos I y II de las isotermas de adsorción. En esta tipología, la adsorción a baja  $P/P^0$  se relaciona con el llenado de los microporos de la muestra. Finalmente, el bucle tipo *H5* tiene una morfología muy distintiva que se asocia con la presencia de mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados en el adsorbente.

## 2.2. LA ADSORCIÓN COMO MÉTODO DE DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA

Desde tiempos muy antiguos el ser humano ha aprovechado la capacidad de adsorción que tienen diferentes materiales para remover compuestos indeseados del agua. Se tiene conocimiento que antiguas civilizaciones como la egipcia, sumeria y griega hacían uso de materiales como carbón vegetal o madera para eliminar olores y sabores para el agua de consumo, o para retirar residuos de sus actividades de manufactura. Sin embargo, el primer uso industrial de estos adsorbentes se reportó a finales del siglo XVIII,

cuando se empleó carbón activado para remover colorantes derivados de la producción de azúcar (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

Actualmente, gracias a los avances teóricos acerca del funcionamiento del fenómeno de adsorción y los desarrollos tecnológicos que permiten evaluar los parámetros físicos, químicos y energéticos del proceso; la adsorción se ha vuelto una herramienta robusta y muy bien estudiada, lo que ha facilitado su inclusión en los procesos que buscan reducir la contaminación y mejorar la calidad del recurso hídrico.

Para dicho fin se han empleado una gran variedad de materiales adsorbentes, de origen natural o artificial. Dentro de este primer grupo podemos encontrar las arcillas, zeolitas, biomasa viva o muerta, plantas y microorganismos; mientras que en el segundo grupo se encuentran los carbones activados, sílices mesoporosas, MOFs (Metal-organic frameworks, en inglés), polímeros orgánicos, entre otros. Incluso se han empleado materiales adsorbentes que son modificados químicamente para inducir en éstos características que favorecen su capacidad de adsorción sobre una sustancia de interés (Jiménez-Castañeda & Medina, 2017). La diferencia entre estos tipos de adsorbentes radica en que los de origen natural son económicos y se caracterizan por tener bajas capacidad de adsorción, limitando su aplicación a algunos escenarios. Por su parte, los adsorbentes artificiales son materiales altamente porosos, confiriéndoles una elevada área superficial lo cual favorece su capacidad de adsorción (Nageeb, 2013).

La implementación de estos materiales adsorbentes en sistemas de tratamiento de agua ha mostrado buenos resultados, pues se ha logrado remover compuestos orgánicos tóxicos como herbicidas, pesticidas organoclorados, colorantes industriales, fenoles, entre otros compuestos orgánicos persistentes que ponen en riesgo la salud humana (Nageeb, 2013). Asimismo, se han usado exitosamente para la descontaminación de aguas afectadas por la acumulación de compuestos inorgánicos como iones nitrogenados ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), iones sulfato e iones metálicos. Estos últimos de especial interés, puesto que han sido los causantes de problemas ambientales y de salud, debido

a su elevada toxicidad para los seres vivos cuando se acumulan en el agua (Aktar et al., 2010; Azizullah et al., 2011; Kasuya et al., 1992; Zhelev et al., 2015).

En ese orden de ideas, la remoción de iones metálicos disueltos en el agua se ha convertido en una prioridad (Duruibe et al., 2007). Por esta razón, diferentes estudios han aplicado el método de la adsorción para descontaminar el recurso hídrico afectado por la presencia de Pb, Zn, Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, entre otros metales. Para dicho fin los investigadores han empleado materiales adsorbentes naturales como las zeolitas cuya química superficial diversa permite el intercambio iónico (Shaheen et al., 2012); desechos agrícolas de bajo costo como la cascarilla de arroz (Chuah et al., 2005). Incluso la ceniza de esta biomasa ha tenido resultados favorables en la remoción de Cd y Ni (Srivastava et al., 2009). Cabe mencionar que la biomasa es un adsorbente natural muy diverso y estudiado, con base en la facilidad de acceso y disponibilidad; de esta manera se ha evidenciado que las semillas y la corteza de algunos árboles son útiles en la adsorción de Cd, Cr, y Ni (Sarin & Pant; 2006; Sharma et al., 2007).

Adicionalmente, seres vivos como las plantas han demostrado ser adsorbentes promisorios para la remoción de iones metálicos del agua, puntualmente las especies macrófitas como *Eichhornia crassipes*, *Lemna* sp. o *Pistia stratiotes* (Lu et al., 2004; Maine et al., 2001); al igual que el musgo acuático *Fontinalis antipyretica* (Martins et al., 2004). Igualmente se han empleado microorganismos en esta labor, pues aparte de adsorber, son capaces de neutralizar o degradar metabólicamente los compuestos metálicos peligrosos para el ser humano y el ambiente. Este es el caso de las cianobacterias productoras de exopolisacaridos, biomoléculas que actúan como agentes quelantes durante el proceso de descontaminación (De Philippis et al., 2011).

Por su parte, los sólidos porosos artificiales, es decir, obtenidos mediante procesos de síntesis física o química, también han tenido un rol muy importante en el tratamiento de aguas contaminadas por la acumulación de iones metálicos. El carbón activado es uno de los adsorbentes más usados para este fin, gracias a su fácil obtención, variedad de precursores de bajo costo, su alta porosidad y amplia variedad de tamaños de poro

(Mohan & Pittman, 2006). Diferentes tipos de carbones activados obtenidos a partir de precursores lignocelulósicos han demostrado buenas capacidades en la adsorción de metales como Cd, Zn, Cr, Pb, Cu y Ni (Kadirvelu et al., 2003; Kobya et al., 2005; Wahid et al., 2017). Algunos investigadores han estudiado el efecto de la modificación de la química superficial de estos adsorbentes usando sustancias oxidantes como peróxido de hidrogeno o ácido nítrico, evidenciando una mejora en la capacidad de adsorción por parte del carbón activado; lo cual indica que es un proceso fuertemente influenciado por la afinidad la cual depende de la composición química superficial del adsorbente (Rodríguez-Estupiñán et al., 2014; Sánchez et al., 2015). Sin embargo, ésta no es la única característica que determina la capacidad de remoción de este tipo de materiales adsorbentes, como se verá a continuación, los sólidos porosos artificiales tienen otras características que intervienen en el fenómeno de adsorción.

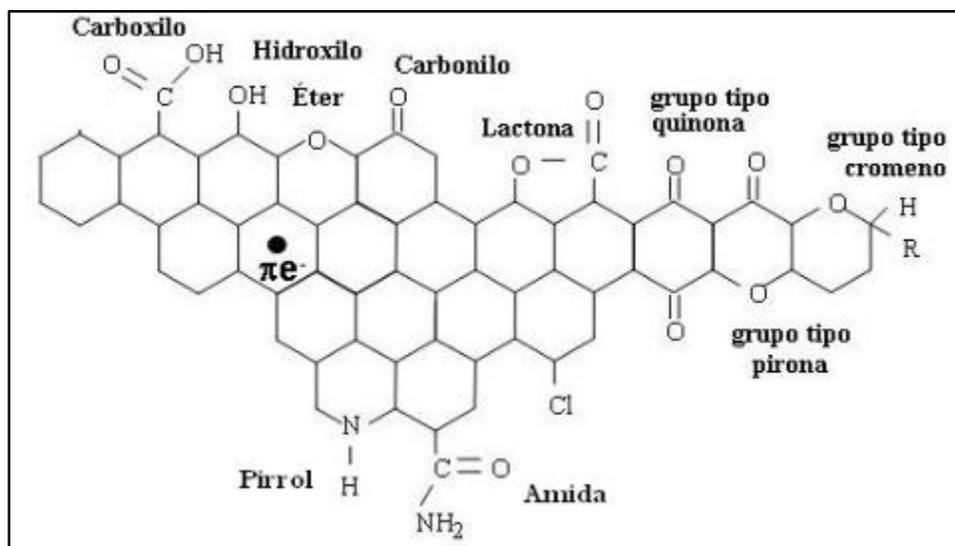
### 2.3. SÓLIDOS POROSOS ARTIFICIALES

Este tipo de materiales adsorbentes agrupa a todos aquellos que son obtenidos mediante un proceso de activación o a través de la síntesis de estructuras poliméricas. Estos adsorbentes se caracterizan por tener una gran capacidad de adsorción, atribuida a la alta porosidad que favorece el desarrollo de una gran área superficial; un parámetro esencial en los procesos de adsorción (Worch, 2012). Otro factor importante es la distribución del tamaño de los poros, ya que esto puede limitar la capacidad de remover algunos compuestos que sean de mayor tamaño al de los poros del adsorbente. Estas características están agrupadas bajo el termino *textura*, la cual depende en gran medida del proceso de síntesis empleado en la obtención del material.

Las propiedades texturales de los adsorbentes vienen determinadas por la porosidad del mismo, la cual está constituida por poros de diferentes tamaños, que pueden ser diferenciados en tres grupos según la IUPAC: los poros con un diámetro inferior a 2 nm se consideran microporos; los mesoporos tienen un diámetro entre 2 y 50 nm; y por último los macroporos, que tienen un diámetro superior a 50 nm (Zdravkov et al., 2007).

La distribución del tamaño de los poros influye de manera significativa en la accesibilidad del adsorbato a los sitios de adsorción, puesto que los macroporos son los que permiten el ingreso del adsorbato a la matriz interna del sólido poroso; los mesoporos funcionan como conector a los microporos y a su vez como sitio de adsorción. Y finalmente los microporos, que representan los sitios de adsorción más importantes; especialmente en materiales como carbones activados los cuales suelen presentar una gran microporosidad.

**Figura 8.** Grupos funcionales presentes en la superficie de un sólido poroso.



Fuente: Figueiredo & Pereira, 2010.

La química superficial de estos materiales también es de gran importancia, pues según sea su composición y las condiciones del medio, se puede presentar una interacción específica entre el adsorbente y el adsorbato (Yang et al., 2008). Así, en la superficie de estos materiales adsorbentes se pueden encontrar diferentes grupos funcionales como se puede apreciar en la figura 8; la presencia de éstos y su distribución le otorgan un carácter hidrófobo o hidrófilo al material, dependiendo de la cantidad de grupos superficiales polares. Por lo general, la superficie de estos sólidos porosos tiende a ser anfótera pues se pueden encontrar grupos superficiales de carácter ácido y básico; entonces la naturaleza del adsorbente dependerá de la concentración de éstos.

Conocer la naturaleza química del sólido poroso es muy importante, ya que este aspecto determina el comportamiento de los materiales adsorbentes en diferentes medios, teniendo en cuenta que al entrar en contacto el sólido poroso con un medio básico, los grupos ácidos que estén presentes en el material liberarán protones; mientras que cuando se somete a medios ácidos, los grupos básicos van a tender a captar los protones. En ese sentido, el pH del medio tendrá un papel fundamental en el establecimiento de cargas positivas o negativas en la superficie del material. Adicionalmente se debe tener en cuenta el *punto de carga cero del sólido poroso* ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ), el cual se define como el pH en el cual la superficie del adsorbente tiene una carga neta igual a cero; puesto que cuando el pH del medio es superior al del  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  habrá un mayor dominio de las cargas negativas, por el contrario, cuando el pH del medio es inferior al  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  se obtendrá una superficie cargada positivamente (Cortés et al., 2008). Lo anterior es muy importante, ya que influye directamente en la afinidad del adsorbente por el adsorbato, pues una superficie con una carga neta positiva tendrá mejor desempeño adsorbiendo aniones, mientras que una superficie cargada negativamente será adecuada para remover cationes del medio, tales como iones metálicos (Leyva, 2007; Rodríguez-Estupiñán et al., 2014).

Como se puede apreciar, las características texturales y químicas de los sólidos porosos son determinantes en un proceso de adsorción. No obstante, algunas características físicas y químicas del medio, como temperatura y pH, pueden incidir de manera importante en la capacidad de adsorción cuando se desea remover contaminantes disueltos en fase acuosa (Leyva, 2007). Por ejemplo, la temperatura puede en algunos casos favorecer la retención del adsorbato en la superficie del sólido, así como puede facilitar la desorción de los compuestos retenidos, pues algunos están unidos con enlaces débiles.

Actualmente se dispone de una gran variedad de sólidos porosos de origen artificial, de los cuales se destaca el carbón activado, pues ha sido fuertemente estudiado bajo diferentes condiciones y a la fecha representa una de las alternativas de descontaminación de bajo costo más accesible; sin embargo, los carbones activados no

son los únicos sólidos porosos que presentan ventajas para la remoción de contaminantes en medio acuoso, por ejemplo algunos investigadores han logrado diseñar y llevar a cabo la síntesis de materiales poliméricos a partir de la policondensación de monómeros no polares o débilmente polares (Worch, 2012). Dando origen a los aerogeles, quienes tienden a ser altamente porosos y por ende poseen grandes áreas superficiales; características que los convierten en adsorbentes promisorios para la descontaminación del recurso hídrico.

**2.3.1. Aerogeles orgánicos.** Los aerogeles son materiales novedosos, compuestos por redes poliméricas tridimensionales formadas a partir de la policondensación de precursores orgánicos, inorgánicos e híbridos. Su síntesis incluye diferentes fases como la preparación del sol-gel, la maduración y el proceso de secado, momento en el cual se extrae la fase acuosa presente en el sol-gel; formando así, una estructura altamente porosa, con una gran área superficial ( $500 - 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), muy baja densidad y con una química superficial ajustable (Maleki, 2016).

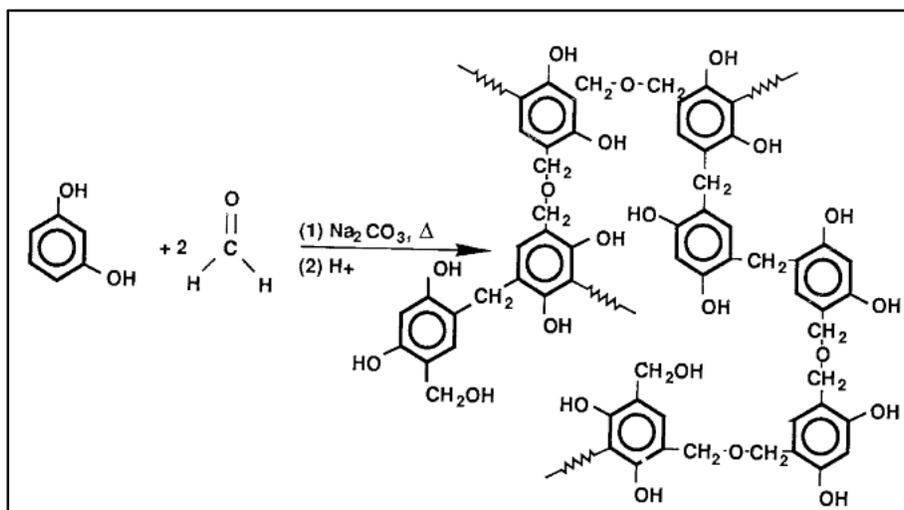
El concepto de aerogel se desarrolló tiempo atrás, durante la década de 1930 cuando S. Kistler usando un método de secado supercrítico logró extraer la fase líquida de la matriz de un gel. A pesar de que fueron poco estudiados durante una época, en las últimas décadas se profundizó en la determinación de las características físicas, químicas y texturales de estos materiales; al igual que se hicieron avances significativos en el proceso de síntesis de estos sólidos, despertando el interés de la comunidad científica por su amplio potencial para diversas aplicaciones. Así, en 1989 se logró sintetizar de manera exitosa un aerogel de naturaleza orgánica, obtenido a través de la polimerización del resorcinol y formaldehído (Pekala, 1989). En la actualidad, otros estudios se han orientado a la obtención de nuevos aerogeles con diferentes características, mediante el uso de otros precursores orgánicos como biomasa vegetal (celulosa, lignina, entre otros), con el fin de reducir los costos de producción del adsorbente (Grishechko et al., 2013a; Grishechko et al., 2013b; Jiao et al., 2016).

De manera tradicional, los aerogeles orgánicos se han sintetizado a partir de los precursores resorcinol y formaldehído, por lo cual la síntesis de estos adsorbentes resulta costosa comparada con otros materiales. No obstante, el resorcinol es una de las mejores resinas para preparar geles, además que la síntesis usando este reactivo resulta fácil y replicable. Adicionalmente, el sólido obtenido es estructuralmente estable y rígido, características ideales para un adsorbente que va a ser empleado en remoción de compuestos disueltos en fase acuosa.

**2.3.1.1.** Síntesis del aerogel orgánico Resorcinol-Formaldehído (RF). Como se mencionó anteriormente, la síntesis de un aerogel se compone de diferentes etapas, cada una caracterizada por procedimientos puntuales que permiten la polimerización de los precursores, la formación de la estructura porosa y la extracción de la fase líquida del interior del material. A continuación, se describirán cada una de estas etapas, y la finalidad de cada una de ellas.

La primera etapa del proceso consiste en la preparación del sol-gel, por lo cual debe promoverse la policondensación del resorcinol y el formaldehído. Esta reacción se da por la adición de iones hidroximetil ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) a la estructura del ion fenolato, formado por la desprotonación del resorcinol. La estructura resultante reaccionará con los  $\text{H}^+$  libres, promoviendo la remoción de los hidroxilos del compuesto, y la posterior unión de los conglomerados RF (Taiariol et al., 2015). Este mecanismo de síntesis se presenta cuando se usa un catalizador de naturaleza básica, como el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (figura 9). Luego de preparar la solución del sol-gel, se inicia el proceso de *gelación*, el cual tiende a durar una semana cuando se usa el método de catálisis básica, pues el material es sometido a una rampa de temperatura que favorece la polimerización del material. Estudios recientes enfocados en la influencia del catalizador en la síntesis han mostrado que es posible usar otro tipo de catalizadores, incluso de naturaleza ácida. Así, en 2006 se logró sintetizar aerogeles orgánicos usando ácidos orgánicos (ácido oxálico y ácido p-toluenosulfónico) como catalizadores de la polimerización (Fairén-Jiménez et al., 2006).

**Figura 9.** Proceso de polimerización del sol-gel, mediante catálisis básica.



Fuente: Pekala, 1989.

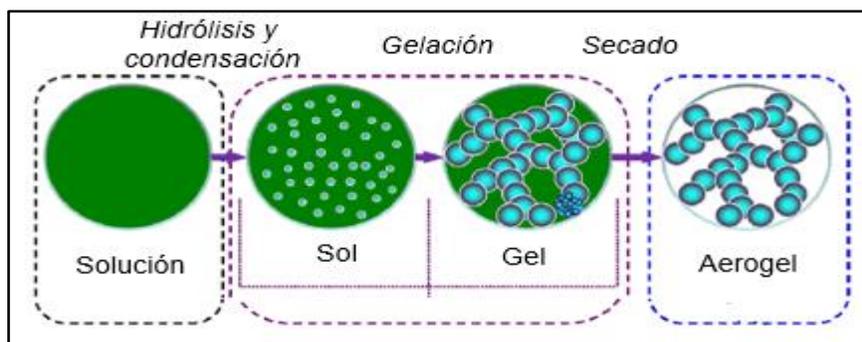
Asimismo, se ha demostrado que ácidos inorgánicos fuertes como el ácido clorhídrico y el ácido nítrico, son útiles para la síntesis del sol-gel de RF (Mulik et al., 2007). Esta síntesis presenta una ventaja frente a la realizada bajo condiciones básicas, pues cuando se emplea HCl como catalizador, el proceso de gelación ocurre de manera rápida, por lo cual se puede obtener el gel en un día, sin necesidad de someter la muestra a una rampa de temperatura. Es decir, el uso de HCl como catalizador hace que la síntesis sea eficiente en el tiempo (Mulik et al., 2007). Por otra parte, la investigación acerca de la catálisis ácida de los aerogeles, sus propiedades y aplicaciones es reducida; pues la mayoría de esfuerzos investigativos se han enfocado en los aerogeles sintetizados con un catalizador básico.

Luego de obtener el gel, éste es sometido a un proceso conocido como *maduración* (*aging*, en inglés), en el cual la estructura porosa del adsorbente se desarrolla más, puesto que no todas las reacciones químicas han terminado al final del proceso de gelación. Mediante este tratamiento, la estructura del gel se fortalece, adquiriendo una mayor estabilidad. Los cambios ocurridos durante esta etapa de la síntesis se reflejan en el área superficial y en el tamaño y distribución de los poros (Maleki, 2016).

Finalmente se debe extraer la fase acuosa presente en el gel, para lo cual se han desarrollado diferentes métodos de secado entre los que se incluyen: secado supercrítico, secado a presión ambiente y liofilización. Métodos como el de secado a presión ambiente presentan desventajas, ya que la tensión capilar generada en los poros por la tensión superficial de la interfaz sólido-líquido-gas causa el colapso estructural y encogimiento del material (Job et al., 2005). Por tanto, el método más adecuado para este fin es el secado supercrítico; pues en éste se inducen las condiciones supercríticas (presión y temperatura) del solvente de extracción. De esta manera, el estrés capilar desaparece, pues no hay discriminación entre la fase líquida y la fase gaseosa; y así se obtiene un material estable, libre del daño estructural causado por otros métodos de extracción (Szcurek et al., 2011). Usualmente se usa CO<sub>2</sub> durante este proceso, pues las condiciones supercríticas de este compuesto son bajas ( $T_c = 31^\circ\text{C}$  -  $P_c = 74$  bar) comparadas con otros; facilitando el uso del método y minimizando el riesgo al que se exponen los investigadores.

Sin embargo, para que el secado supercrítico tenga éxito, previamente se debe hacer un intercambio de solvente con el material. Lo anterior se debe a que algunas síntesis emplean H<sub>2</sub>O como solvente, la cual tiene baja miscibilidad con el CO<sub>2</sub>, y por tanto es necesario intercambiar ésta por un solvente orgánico miscible con el dióxido de carbono, por ejemplo, la acetona (Job et al., 2005). En resumen, la síntesis del aerogel orgánico (RF) se obtiene a través de 3 pasos (figura 10), donde cada uno ejerce una influencia importante sobre la textura final del material sintetizado.

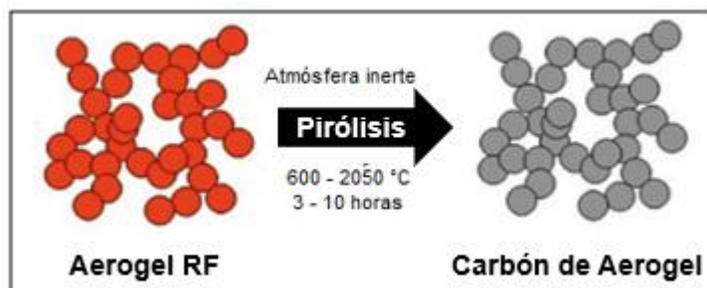
**Figura 10.** Proceso de síntesis del aerogel orgánico (RF)



Fuente: Du et. al., 2013.

Otras investigaciones se han orientado a la modificación del aerogel, para inducir en éste características de interés, como una mayor área superficial, la presencia de otros grupos funcionales en su superficie, entre otras finalidades. La *pirólisis* (figura 11) es uno de los tratamientos que más ha llamado la atención, puesto que permite obtener una clase especial de aerogeles a través de la descomposición química de algunos grupos superficiales, causada por el calentamiento de la muestra a altas temperaturas en una atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Lo anterior promueve el desarrollo de una mayor porosidad, especialmente de microporos, pues se pierden algunos compuestos orgánicos anclados a la superficie del aerogel, y por tanto se obtiene una estructura relativamente pura de carbono (Shen & Guan, 2011). Por esta razón, durante el proceso el sólido tiende a perder casi 50% de su peso; otra evidencia de los cambios estructurales que sufre el aerogel durante la carbonización. Cabe resaltar que la distribución de poros no se ve muy afectada durante este proceso, pues se ha demostrado que este parámetro está influenciado principalmente por la relación resorcinol/catalizador usada durante la fase de gelación (Fonseca-Correa et al., 2017).

**Figura 11.** Proceso de carbonización del aerogel RF



Fuente: Shen & Guan, 2011.

**2.3.1.2.** Aplicaciones de los aerogeles RF. Con base en las características fisicoquímicas y estructurales de los aerogeles, como su área superficial (300 – 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), baja densidad (> 0,1 g cm<sup>-3</sup>), química superficial ajustable, buena conductividad térmica; éstos se convierten en materiales de interés para fines industriales, comerciales y ambientales (Pierre & Pajonk, 2002). En la tabla 3 se resumen las aplicaciones de los aerogeles según sus características.

**Tabla 3.** Aplicaciones de los aerogeles

<b>Propiedad</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicaciones</b>
Conductividad térmica	mejor aislante sólido	uso en arquitectura como aislante, neveras portátiles, vehículos de transporte, tuberías, criogenia, claraboyas
	Transparencia	
	resistencia térmica bajo peso	vehículos espaciales y sondas, moldes de fundición
Densidad / Porosidad	sólido sintético más liviano	catalizador, adsorbente, sensor, almacenaje de combustible, intercambio iónico
	homogeneidad	
	elevada área superficial múltiples síntesis	diana de pruebas de rayos-X y rayos láser
Óptica	bajo índice de refracción	detectores Cherenkov, óptica ligera, guías de luz, efectos visuales especiales
	Transparencia	
	múltiples síntesis	
Acústica	baja velocidad del sonido	igualadores de impedancia para transductores, telémetros y altavoces
Mecánica	elásticidad	absorbente de energía, trampa de partículas hiperveloces
	bajo peso	
Eléctrica	baja constante dieléctrica	espaciadores para electrodos de vacío, capacitores.
	elevada fuerza dieléctrica	
	elevada área superficial	

Fuente: Hrubesh, 1998.

Como se puede apreciar, estos materiales porosos han tenido una fuerte incursión en distintos campos de la industria y el comercio. Nuevamente, son las características texturales y químicas de estos tipos de aerogeles las que los hacen materiales muy adecuados para este tipo de aplicaciones. En el caso del carbón de aerogel, el proceso de pirólisis induce un aumento significativo en la conductividad eléctrica del material, razón por la cual ha sido evaluado en procesos electroquímicos donde se emplea como

electrodo en condensadores de doble capa (supercondensadores) (Pekala et al, 1998). Así mismo, gracias a su elevada área superficial, y su capacidad de adsorción, el carbón de aerogel se ha empleado en procesos de catálisis de moléculas orgánicas mediante la unión de centros metálicos a la matriz del material, sirviendo como soporte para dichas reacciones (Moreno-Castilla & Maldonado-Hódar, 2005).

➤ Aplicación ambiental de los aerogeles orgánicos

En los últimos años se ha dado inicio a la investigación sobre el uso potencial de estos adsorbentes en procesos de descontaminación ambiental. En este sentido, han sido empleados principalmente en la adsorción de gases de importancia ambiental, como el CO<sub>2</sub>. Para este fin, algunos investigadores han sintetizado un aerogel resorcinol-formaldehído híbrido, el cual mostró una buena capacidad de adsorción de este gas a bajas concentraciones (3,56 mmol g<sup>-1</sup>); representando una alternativa útil para combatir el incremento en las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> (Kong et al., 2015).

La remoción de contaminantes disueltos en fase acuosa usando aerogeles es un tema que viene despertando el interés de los investigadores hace poco más de una década. No obstante, la investigación en estos sistemas alternativos de remediación del recurso hídrico no ha sido tan intensa. Los estudios realizados hasta la fecha han demostrado que los aerogeles son útiles para remover compuestos tóxicos del agua como petróleo, y otros compuestos orgánicos como colorantes, solventes y pesticidas (Maleki, 2016).

Además, se ha evaluado la capacidad que tienen los aerogeles para adsorber compuestos inorgánicos altamente tóxicos para los seres vivos y el ambiente, como es el caso de los iones metálicos. En este sentido, se han empleado aerogeles y carbones de aerogel para remover los iones metálicos, pues se conoce que la mejor manera de capturarlos es a través del intercambio iónico y la formación de complejos con los iones metálicos; reacciones que se dan cuando la superficie del material dispone de grupos funcionales que contienen O, N, P, o S (Maleki, 2016). Bajo esta perspectiva, algunos estudios emplearon el carbón de aerogel RF, sin modificaciones, para exitosamente adsorber metales de interés como Pb, Cd, Ni, Hg, a concentraciones inferiores a 70 mg

$L^{-1}$  (Goel et al., 2005; Meena et al., 2005). También se ha podido demostrar que este adsorbente es capaz de adsorber iones metálicos como Hg (II), Pb (II) y Cd (II) en soluciones multicomponente; sin embargo, la capacidad de adsorción se redujo a causa de la competencia entre los iones metálicos por los sitios disponibles (Kadirvelu et al., 2008). Otros investigadores han reportado la mejora significativa en la capacidad de adsorción de los iones metálicos Pb (II), Cd (II) y Hg (II), por parte de aerogeles RF enriquecidos superficialmente con grupos amino; pues a pesar de que el tratamiento redujo el área superficial del adsorbente, éste disponía de mayor cantidad de sitios activos para la formación de complejos entre el ion metálico y los grupos superficiales (Motahari et al., 2015).

De esta manera, se puede establecer que los aerogeles y sus respectivos carbones son sólidos porosos con características como área superficial, composición química superficial y distribución de tamaño de poro adecuadas para la adsorción desde fase acuosa. Al mismo tiempo, estas propiedades de los adsorbentes pueden ser ajustadas realizando modificaciones durante su proceso de síntesis. En consecuencia, son unos materiales promisorios para ser aplicados en procesos de descontaminación de agua afectada por la acumulación de iones metálicos. Dando lugar a un campo de investigación en el cual se puede profundizar acerca de los diferentes métodos de síntesis de estos adsorbentes, el efecto de los tratamientos al que se le someten, y finalmente, la capacidad de adsorción de estos sólidos porosos en los diferentes sistemas de adsorción en los que se pueden emplear.

### 3. SÍNTESIS DE MATERIALES ADSORBENTES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

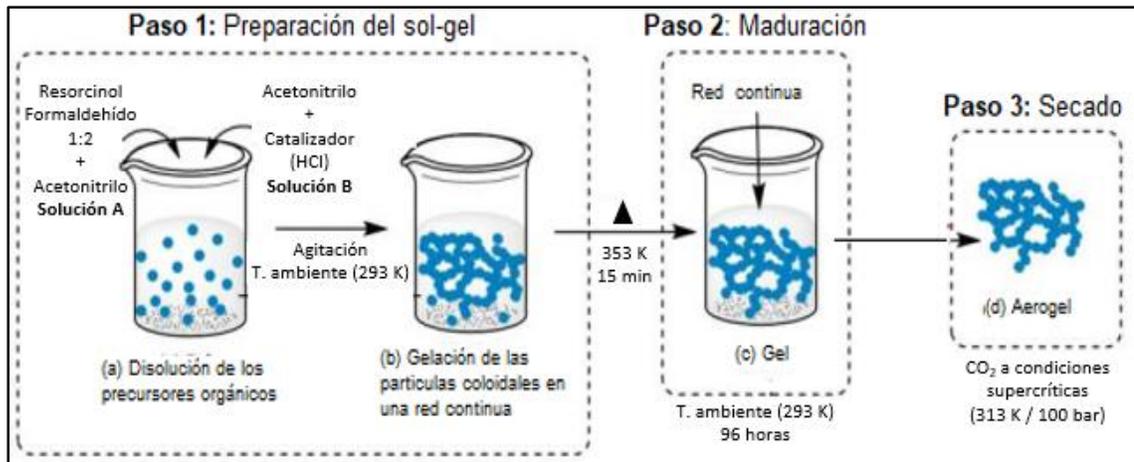
De manera tradicional los aerogeles orgánicos obtenidos mediante la policondensación del resorcinol y el formaldehído han sido sintetizados mediante un catalizador básico, usualmente el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Du et. al., 2013). No obstante, hace una década se desarrolló un método de síntesis basado en el uso de un catalizador ácido (HCl), el cual resultó ser mucho más eficiente en el tiempo comparado con el método tradicional (Mulik, et al., 2007). A pesar de ello, la investigación acerca de las características y aplicaciones de este tipo de sólidos porosos continúa centrada en los aerogeles obtenidos por catálisis básica (Mulik & Sotiriou-Leventis, 2011).

En ese sentido, esta investigación busca realizar un aporte al conocimiento sobre las características y posibles aplicaciones de los aerogeles sintetizados con un catalizador ácido. A continuación, se mencionan las técnicas usadas en el proceso de obtención de los materiales adsorbentes. Así mismo, se describe la metodología empleada durante la caracterización estructural, textural y química de estos sólidos porosos.

#### 3.1. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES

**3.1.1. Aerogel orgánico RF (Ae).** Se realizó la síntesis del aerogel (figura 12) siguiendo el método propuesto por Mulik et. al., (2006), con algunas modificaciones en las cantidades de los reactivos usados durante el proceso. Para obtener el sol-gel se preparó una *solución A*, donde se disolvieron 3,37g de resorcinol en 115mL de acetonitrilo, y posteriormente se adicionaron 4,77mL de formaldehído (relación RF 1:2). Luego se preparó la *solución B*, compuesta por 0,3mL del catalizador, HCl, disuelto en 6,36mL de acetonitrilo.

**Figura 12.** Proceso de síntesis del aerogel orgánico (RF).



Fuente: Autor

Se mezclaron las dos soluciones y se dejaron en agitación a temperatura ambiente durante 30min, hasta que la solución cambió de color (incolore a rosa); ésta se dispuso en viales plásticos debidamente sellados. Para favorecer la rápida gelación del material, las muestras se sometieron a 353 K durante 15 min en un horno. De esta manera se obtuvo un gel de color rojo-naranja, de apariencia húmeda y frágil consistencia (figura 13). De igual manera se realizó la gelación del adsorbente a temperatura ambiente (293 K), la cual tardó aproximadamente 3 h; consiguiendo el mismo resultado que la gelación térmica

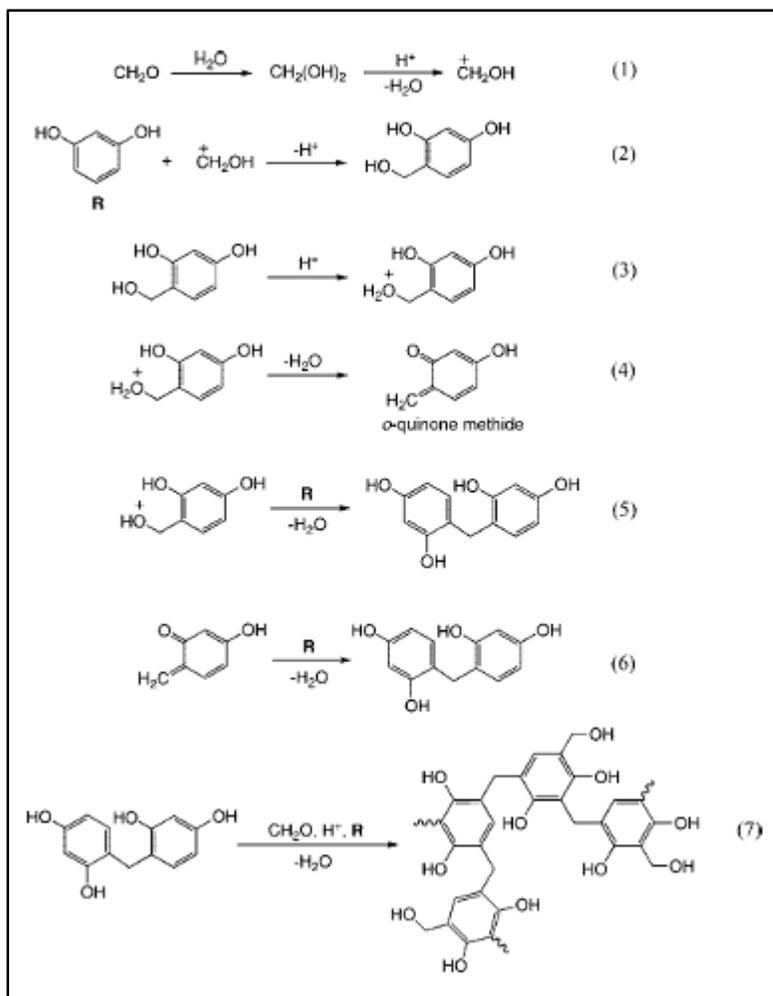
**Figura 13.** Gel RF sintetizado mediante la catálisis ácida de la policondesación de resorcinol y formaldehído.



Fuente: Autor

A diferencia de la síntesis tradicional con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el uso de un catalizador de naturaleza ácida como el  $\text{HCl}$  favorece la rápida gelación del material; pues como se evidenció en esta experiencia, el gel se pudo obtener en un día; mientras que con un catalizador básico la gelación puede tomar 1 semana, incluso más. Esto ocurre porque la adición del formaldehído al resorcinol requiere la activación del anillo aromático mediante una reacción de sustitución electrófila aromática. En contraste, una síntesis con catalizador ácido acelera la reacción de gelación al aumentar la electrofilia del formaldehído (Mulik et al., 2007).

**Figura 14.** Mecanismo de polimerización del gel RF catalizado por  $\text{HCl}$ .

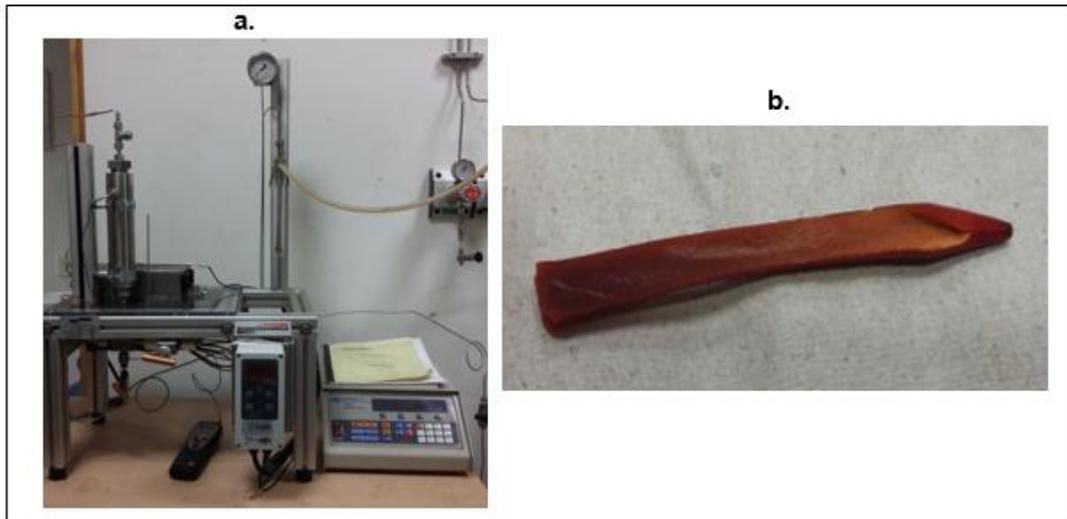


Fuente: Mulik et al., 2007

De manera general, la polimerización del gel RF ocurre como la muestra la figura 14. Primero se da la protonación del formaldehído (1), seguido por el ataque nucleofílico del sistema de electrones  $\pi$  del resorcinol, llevando a la hidroximetilación del mismo (2). Después ocurre una protonación del grupo hidroximetil que forma  $\text{OH}_2^+$  (3), un grupo que puede adherirse de manera unimolecular (4), o bimolecular, luego de un ataque del sistema  $\pi$  de otra molécula de resorcinol al grupo  $\text{CH}_2\text{OH}_2^+$  (5). De manera que se facilita la formación de puentes metileno ( $\text{CH}_2$ ) entre diferentes anillos fenilo en tres posibles posiciones. Así mismo, las moléculas obtenidas durante el paso 4, pueden reaccionar con otros sistemas  $\pi$  del resorcinol, llevando a la formación de los puentes metileno (6). Finalmente, estos pequeños clústeres se irán agrupando entre sí (7), para formar la red tridimensional altamente porosa que caracteriza a los aerogeles RF.

Los geles RF obtenidos pueden ser sometidos a un tratamiento de maduración; un método simple que consiste en dejar en reposo los geles durante un tiempo a temperatura ambiente, lo cual tiende a aumentar el área superficial del material. Pues la combinación de un remanente de especies reactivas y el fenómeno de *maduración de Ostwald*, favorece el crecimiento y engrosamiento de la red polimérica, mejorando notablemente la fuerza mecánica del aerogel (Maleki, 2016). En ese orden de ideas, el material obtenido, aún sellado en los viales, se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 4 días. Previo al proceso de secado supercrítico, se le hizo un intercambio de solvente a la muestra, usando acetona; con el fin de contar con un compuesto miscible en  $\text{CO}_2$  al momento de extraer la fase acuosa del gel.

**Figura 15.** Obtención del aerogel organico



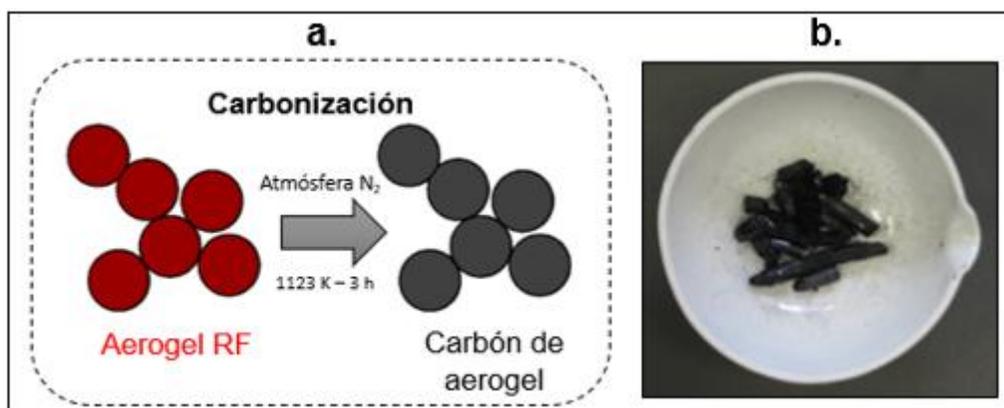
Fuente: Autor

a) Secador supercrítico empleado. b). Aerogel RF (Ae)

Para obtener el aerogel se requiere de una extracción del solvente (acetona) bajo condiciones supercríticas, pues de esta manera las fuerzas capilares generadas por la interfaz líquido-sólido-gas al interior de los poros desaparecen, permitiendo extraer la fase acuosa del gel sin causar rompimientos bruscos de la estructura, para conservar las propiedades texturales obtenidas durante la síntesis (Du et al., 2013). Con este fin, se realizó el secado del material empleando CO<sub>2</sub> bajo condiciones supercríticas (313 K – 100 bar), usando un secador supercrítico fabricado por Eurotechnica (figura 15.a). De esta manera se logró obtener el aerogel orgánico RF un sólido de color rojo que presentó un encogimiento significativo luego del secado (figura 15.b). Este material se etiquetó como **Ae**, y así será referenciado a lo largo del texto.

**3.1.2.** Carbón de aerogel RF (CAe). Una parte del aerogel se sometió a una pirólisis en una atmósfera de N<sub>2</sub>, a una velocidad de calentamiento de 2 K/min hasta alcanzar los 1123 K, la temperatura se mantuvo durante 3 horas. El proceso se realizó en un horno horizontal Thermolyne 79300, y la muestra se ubicó al interior de éste, soportada en un recipiente de cuarzo. El material obtenido (figura 16.b) fue etiquetado como **CAe**, y así será referenciado a lo largo del texto.

**Figura 16.** Obtención del carbón de aerogel



Fuente: Autor

a) Proceso y condiciones. b) Carbón de aerogel (CAe).

De esta manera se sintetizaron los dos materiales adsorbentes que fueron el punto de partida de este estudio. En primer lugar, estos sólidos fueron caracterizados a nivel estructural, textural y químico. Posteriormente fueron empleados en sistemas de adsorción de iones metálicos (Cd (II), Cr (VI) y Ni(II)) en fase acuosa, donde se evaluó la capacidad de remoción de estos iones metálicos por parte del aerogel y el carbón de aerogel, con el fin de determinar el potencial de estos materiales adsorbentes en procesos de descontaminación de fuentes hídricas.

**3.1.3.** Carbon activado granular (CAG). Con el fin de disponer de un material de referencia para comparar el efecto de remoción por parte de los materiales sintetizados (aerogel y carbón de aerogel), se usó un carbón activado granular (CAG) de origen comercial; cuyo precursor lignocelulósico (cáscara de coco) fue activado físicamente.

### **3.2. MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES**

Como se mencionó anteriormente, es importante conocer las características de los materiales adsorbentes para poder relacionar sus parámetros texturales y químicos con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de los iones metálicos. Por esa razón, los materiales sintetizados: aerogel orgánico (**Ae**) y carbón de aerogel (**CAe**), fueron analizados mediante diferentes técnicas (tabla 4). A continuación, se mencionan

las técnicas usadas para cuantificar los parámetros estructurales, texturales y químicos de los materiales adsorbentes. Es importante resaltar que la muestra de CAG también fue caracterizada a nivel textural, estructural y químico, sin embargo, algunas técnicas no fueron aplicadas a este material (SEM, TGA, IR)

**Tabla 4.** Técnicas empleadas para la caracterización de los adsorbentes.

<b>Caracterización</b>	<b>Técnica</b>
<i>Estructural</i>	Microscopía de electrónica de barrido (SEM)
	Difracción de Rayos-X (DRX)
	Análisis Termogravimétrico (TGA)
<i>Textural</i>	Sortimetría N <sub>2</sub> /77K
	Sortimetría CO <sub>2</sub> /273K
<i>Química</i>	pH del Punto de Carga Cero (pH <sub>PCC</sub> )
	Espectroscopía Infrarroja (IR)
	Titulación Boehm
	Calorimetría de inmersión (H <sub>2</sub> O – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )

Fuente: Autor

### 3.2.1. Caracterización Estructural

**3.2.1.1. Microscopia electrónica de barrido:** La microscopía electrónica es una técnica avanzada que permite la observación y caracterización morfológica de un objeto de interés, pues produce imágenes de alta resolución de la superficie de éste, las cuales se obtienen a partir de la interacción entre los electrones y la materia.

Para ello, el microscopio hace uso de un haz de electrones que son acelerados en un campo eléctrico (0,1 kV – 30 kV), de allí se direccionan hacia la muestra a través de lentes condensadoras y objetivas; encargadas de mejorar la resolución de la imagen. Cuando los electrones chocan con la superficie de la muestra, se genera la interacción

que deriva en la emisión de señales (electrones secundarios, rayos X, entre otros), que son recogidas por diferentes detectores que permiten la observación, análisis y caracterización de la superficie del objeto de estudio (Reichenauer, 2011). Es importante resaltar que, en el caso de los materiales adsorbentes, esta técnica únicamente permite determinar la morfología de su estructura.

→ Metodología

Previo a la observación de las muestras, éstas fueron sometidas a un proceso conocido como *metalización*, que consiste en recubrir la superficie del material con oro, aumentando su conductividad. Posteriormente, las muestras de Ae y CAe fueron observadas en un microscopio JEOL JSM-6490LV, y se obtuvieron microfotografías del material en aumentos entre 100 – 50.000 X, usando un voltaje de aceleración entre 15 – 20 kV. Además, el SEM tiene integrado un detector de energía dispersa (EDS) el cual permite determinar la presencia de elementos químicos que componen el material.

**3.2.1.2. Difracción de rayos-X:** Es una técnica no destructiva de alta tecnología, que proporciona información sobre la estructura del material analizado. Este análisis está basado en las interferencias ópticas producidas por la interacción entre las ondas de radiación y la muestra. Debido a que los rayos X tienen valores de longitud de onda ( $\text{\AA}$ ) del mismo orden que las distancias interatómicas de las redes cristalinas, permite reconocer la presencia de éstas en los materiales analizados.

→ Metodología

Las muestras (aerogel y carbón de aerogel) analizadas con este método fueron previamente maceradas y pulverizadas (100 mg aprox.). Posteriormente fueron analizadas usando difractor de rayos X Miniflex, de marca Rigaku. El equipo operó en un rango angular ( $2\theta$ ) entre 5 - 90°, a temperatura ambiente.

**3.2.1.3. Análisis termogravimétrico:** Técnica de análisis térmico que permite estudiar las propiedades físicas de los materiales, en este caso, los polímeros sintetizado Ae y CAe. Durante un TGA, se registran los cambios de peso de la muestra con relación al

tiempo o a la temperatura. El polímero analizado puede ser sometido a diferentes condiciones, como lo son la atmósfera ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ), la temperatura (isotérmico o dinámico), y el tiempo (E. Rodríguez & Villegas, 2012). Esta técnica cuantitativa permite asociar los cambios de peso del material con su composición química y la estabilidad térmica estos componentes.

De este análisis se obtienen termogramas, que consisten en figuras que representan gráficamente las variaciones porcentuales de la masa de la muestra. En este estudio, la técnica fue empleada para conocer los cambios que ocurrieron en la estructura del Ae cuando fue sometido al proceso de pirólisis para obtener el CAe. Adicionalmente, se sometió el CAe a este análisis para confirmar si existen variaciones estructurales de éstos cuando se exponen a altas temperaturas en una atmósfera inerte.

→ Metodología

Para el análisis se usaron 10 mg o menos de cada material, los cuales se ubicaron en un crisol cerámico. El análisis dinámico se realizó usando una rampa de calentamiento de 5 K/min hasta alcanzar los 1123 K, usando una atmósfera de  $N_2$  con un flujo de 100 mL/min; imitando las condiciones usadas durante la pirólisis del Ae. Estas mismas condiciones fueron usadas para el TGA de la muestra CAe. El equipo usado para estos análisis fue un Hitachi Thermal Analysis System STA7200.

**3.2.2. Caracterización Textural.** Es importante conocer las características específicas del material adsorbente, como área superficial, distribución y volumen del tamaño de poro, entre otras; las cuales son determinantes durante la remoción de un compuesto (Worch, 2012). Las propiedades de un adsorbente pueden ser establecidas por métodos gravimétricos, calorimétricos y manométricos, sin embargo, estos últimos suelen ser los más usados para dicho fin. La fisisorción de  $N_2$  a 77 K es la técnica que frecuentemente se usa para obtener detalles de la textura porosa de estos polímeros nanoestructurados (Dong & Dunn, 1998; Eid et al., 2005; Kalebaila et al., 2006; Liu et al., 2009; Reichenauer, 2011; Tokudome et al., 2009; Zhang et al., 2008).

Sin embargo, se ha descubierto que el  $N_2$  no es tan adecuado para evaluar la microporosidad estrecha de los materiales adsorbentes, ya que presenta restricciones cinéticas, en el rango de los ultramicroporos (menor a 0,7 nm), para lo cual se recomienda el uso de otras moléculas sonda como  $CO_2$  (Thommes, 2010). Adicionalmente, los avances teóricos y tecnológicos han permitido mejorar la exactitud de las mediciones del tamaño de los poros, cubriendo completamente el rango de los microporos y los mesoporos.

**3.2.2.1. Isotermas de adsorción de gases  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273 K:** Estas técnicas fueron empleadas para determinar el área superficial, el volumen y la distribución del tamaño de los poros; de los adsorbentes que se usarán en la remoción de los iones metálicos desde fase acuosa. Para ello, los datos de la fisorción de  $N_2$  a 77 K son usados para determinar el área superficial aparente de las muestras, a través de la aplicación del método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller. Asimismo, estos datos son usados para obtener el volumen, y la distribución del tamaño de los poros. La microporosidad estrecha fue evaluada mediante la fisorción de  $CO_2$  a 273 K, cuyos datos fueron analizados usando la ecuación de Dubinin-Raduskevich.

A continuación, se ampliará la información relacionada a los modelos teóricos y ecuaciones aplicadas en la caracterización textural de estos adsorbentes.

→ Modelo B.E.T.

Se trata de uno de los modelos más aplicados para caracterizar el área superficial de los materiales porosos; desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller como un complemento al método propuesto por Langmuir. El método BET tiene diferentes consideraciones como que las fuerzas de van der Waals son las responsables del fenómeno de adsorción, la superficie del adsorbente es uniforme a nivel energético, hay formación de multicapas debido a la interacción entre la capa adsorbida y el adsorbato, pues la primera se comportará como un centro activo para la formación de la siguiente capa, y así sucesivamente (Reichenauer, 2011).

Para determinar el área superficial aparente de un sólido poroso, se requiere aplicar la ecuación B.E.T. (3.1) a los datos de la isoterma de fisisorción. Dicha ecuación está representada de la siguiente manera:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P^0} \right) \quad (3.1)$$

Dónde,  $P$  es la presión de vapor del equilibrio,  $P^0$  es la presión de saturación del adsorbato,  $V$  el volumen adsorbido del gas,  $V_m$  equivale al volumen de la monocapa y por último  $C$ , una constante relacionada con la energía de adsorción en la monocapa (Fairén-Jimenez, 2008). Esta ecuación permite obtener la representación gráfica de la relación entre  $P/V(P^0-P)$  y  $P/P^0$ ; la cual debe ser lineal. A partir de esta gráfica se determinan los valores de  $V_m$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) y del parámetro  $C$ .

Usualmente, el rango de linealidad del gráfico BET, a partir del cual se hacen las determinaciones de  $V_m$  y  $C$ , suele encontrarse a presiones relativas entre 0,05 – 0,30. Sin embargo, este no es el caso de todos los sólidos porosos, especialmente aquellos microporosos, en los que dicho rango suele desplazarse a presiones relativas más bajas. Con el fin de evitar la subjetividad en la elección de este rango, Rouquerol et. al. (2007), propusieron una serie de criterios que fueron tenidos en cuenta en esta investigación. Entre estos criterios se destacan: el parámetro  $C$  debe tener un valor positivo, y la aplicación de la ecuación BET se restringe al rango de presión donde  $n(P^0-P)$  debe aumentar continuamente con  $P/P^0$ . Después de determinar el valor de  $V_m$ , se procede a hallar el *área superficial* aparente del adsorbente. Para ello es necesario tener en cuenta algunas características físicas del adsorbato usado en el análisis de fisisorción (tabla 5).

**Tabla 5.** Propiedades físicas de las moléculas usadas durante la fisisorción.

Molécula	T (K)	M ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g cm}^3^{-1}$ )	$A_m$ ( $\text{nm}^2$ )	$P^0$ (mmHg)
CO <sub>2</sub>	273	44	1,023	0,184	26142
N <sub>2</sub>	77	28	0,808	0,162	760

Fuente: Autor

**T:** Temperatura durante adsorción. **M:** Peso molecular.  **$\rho$ :** Densidad.  **$A_m$ :** Área ocupada por molécula.  **$P^0$ :** Presión de saturación

El área superficial ( $S_{BET}$ ) aparente del sólido poroso está expresada en unidad de masa de la muestra, y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{M} * N_{AV} * A_m * 10^{-20} \quad (3.2)$$

En la cual,  $V_m$  es la capacidad de la monocapa,  $M$  es el peso molecular del adsorbato,  $N_{AV}$  es el número de Avogadro, y  $A_m$  el área ocupada por cada molécula adsorbida. Como se mencionó anteriormente, el  $N_2$  es el adsorbato preferido al momento de calcular el área superficial aparente de un sólido, pues la formación de multicapa no está influenciada por las propiedades del adsorbente. Además, permite hacer inferencias sobre el tamaño y distribución de los poros de la muestra analizada. A pesar de ello, el método con  $N_2$  tiene limitaciones, pues no es adecuado para evaluar la microporosidad estrecha a causa de la restricción cinética que confiere la temperatura empleada durante la fisisorción de este gas (77 K).

Teniendo esto en cuenta, el  $CO_2$  ha sido empleado como adsorbato en los análisis en los que se pretende determinar la microporosidad estrecha ( $\leq 0,7$  nm) (Thommes, 2010). Debido a que la adsorción de este gas se hace a 273 K, temperatura en la que la presión de saturación de esta molécula es muy alta, permitiendo que la presión necesaria para la caracterización de esta clase de poros sea baja. Así, se facilita la difusión de las moléculas de  $CO_2$  en estos pequeños poros; haciéndolo un método idóneo para la caracterización de la microporosidad estrecha presente en los adsorbentes evaluados (Vargas et al., 2009).

→ Ecuación Dubinin-Radushkevich

Este método es usado para determinar el volumen de los microporos presentes en la muestra evaluada. Esta propuesta está basada en la teoría de potencial de Polanyi (Reichenauer, 2011; Vargas et al., 2009), pues tiene en cuenta que se presenta una formación de superficies equipotenciales que delimitan diversos espacios de adsorción, distribuidos según la proximidad del adsorbato a la superficie del sólido. Para que el adsorbato llene estos espacios, se requiere un trabajo que transfiera una molécula de

éstas hasta cierta distancia del adsorbente; conocido como *potencial de adsorción*. En ese sentido, su valor estará determinado por el aumento en la energía libre del adsorbato (teniendo como referencia el valor del mismo parámetro del adsorbato en estado líquido) a unas condiciones (temperatura  $T$ , presión  $P$ ) específicas. Así, la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D.R.) se expresa de la siguiente manera:

$$V = V_0 * \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 * \log^2 \left( \frac{P^0}{P} \right) \right] \quad 3.3$$

Donde  $V_0$  representa el volumen de microporos,  $V$  es el volumen de gas adsorbido como líquido a una presión determinada  $P$ ,  $\beta$  es el coeficiente de afinidad,  $B$  es una constante dependiente del tamaño del poro. Para determinar el valor de  $V_0$  es necesario graficar  $\log V$  frente a  $\log^2(P^0/P)$ , el cual se obtiene a partir del intercepto de la recta. Asimismo, se puede determinar  $E_0$  (energía característica de adsorción) a través de la pendiente de esta recta.

La aplicabilidad de esta teoría está limitada a la linealidad de la ecuación, la cual se presenta a presiones relativas entre  $10^{-5}$  y 0,2, debido a que la adsorción en los microporos ocurre a bajas presiones. Como se mencionó, el llenado de estos ocurre con el adsorbato en un estado similar al líquido, razón por la cual se obtiene una medida de volumen ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ), no de área (Fairén-Jimenez, 2008). Entonces, es importante señalar que el volumen de microporosidad estrecha es un parámetro complementario a otros como el área superficial aparente, la distribución y volumen de poros.

#### → Teoría de la Densidad Funcional

Con los avances en la investigación de los materiales adsorbentes se abrió el paso a la caracterización de nuevas estructuras porosas, las cuales permitieron evidenciar las limitaciones de los modelos tradicionales (BET, BJH) al momento de cuantificar algunas características texturales de estos adsorbentes. Debido a que éstos no tienen en cuenta la existencia de diferentes morfologías de poro o los efectos de la presencia de microporosidad en la muestra (Landers et al., 2013). De manera simultánea, la aparición de materiales nanoestructurados novedosos recalcó la necesidad de desarrollar nuevos

fundamentos teóricos que permitan hacer un análisis adecuado de la estructura de estos adsorbentes.

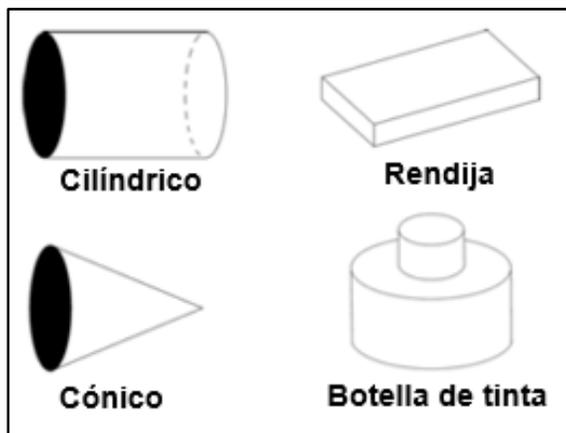
Hace más de dos décadas se propuso la Teoría de la Densidad Funcional (DFT, en inglés), la cual resultó muy útil para el estudio y comprensión del proceso de adsorción; pues está basada en el comportamiento de un fluido confinado. Por lo tanto, ha representado un enfoque versátil y lógico cuando es aplicado en la cuantificación de los parámetros texturales como la distribución del tamaño de poro de una muestra, a través de la fisisorción de gases (Reichenauer, 2011).

La ventaja del DFT radica en que tiene en cuenta fenómenos físicos que puede presentar un fluido confinado, pues en las simulaciones estadísticas que realiza se incluyen los potenciales de interacción sólido-fluido y fluido-fluido. El valor de estos potenciales varía en relación a las características del sistema de adsorción, donde influye naturaleza del adsorbato, la geometría del poro y la composición de las paredes del mismo, entre otros aspectos (Lastoskie & Gubbins, 2000). Por estas razones, el método DFT resulta ser más realista al momento de describir el llenado de los poros, especialmente los microporos. A la fecha, resulta ser uno de los modelos más usados para caracterizar la distribución del tamaño de poro (PSD, en inglés) de materiales novedosos como los polímeros nanoestructurados (Fonseca-Correa et al., 2017; Landers et al., 2013; Lastoskie & Gubbins, 2000; Thommes, 2010). De hecho, fue seleccionado por la IUPAC como uno de los métodos recomendados para evaluar la textura de materiales porosos (Thommes et al., 2015).

A través de los años, se ha presentado una mejora evidente en las consideraciones del modelo DFT aplicado al estudio del fenómeno de la adsorción, gracias a su enfoque en la dinámica molecular del sistema; complementado con los avances en la simulación computacional. Esto ha llevado a que se propongan diferentes modelos basados en esta teoría: NL-DFT (non-local DFT, en inglés) y QS-DFT (quenched solid DFT, en inglés). Se diferencian principalmente por las consideraciones que hacen cada uno de la interacción sólido-líquido y líquido-líquido, pues la primera supone una superficie del adsorbente

plana y homogénea; mientras que el QSDFT asume que el adsorbente posee una superficie heterogénea, rugosa e irregular (Landers et al., 2013).

**Figura 17.** Clasificación de la geometría de poros



Fuente: Zdravkov et al., 2007.

Adicionalmente, se han diseñado referencias teóricas de sistemas de adsorción específicos (adsorbato, adsorbente, rango de tamaño y geometría de poros) conocidos como *kernels*; pues el cálculo del PSD mediante DFT está basado en la correlación de los datos experimentales de la isoterma con las predicciones del modelo teórico empleado (Thommes et al., 2015). De esta manera, se han propuesto kernels de los gases comúnmente usados en fisorción ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar), con geometrías de poro específicas (cilíndricos, esféricos, rendija) o híbridas (ver figura 17), presentes en adsorbentes bien conocidos (carbones activados, zeolitas o redes de sílice). Facilitando la estandarización del método de cuantificación del PSD de los materiales adsorbentes, además de obtener resultados más acertados con base en el sistema de adsorción estudiado.

→ Metodología

Se pesa una cantidad inferior a 100 mg de cada muestra. Las muestras carbonizadas (CAe, CAG) fueron desgasificadas a 523 K durante 3 horas; mientras que la muestra orgánica (Ae) se desgasificó a una temperatura inferior, 383 K durante 3 horas, con base en que a una temperatura mayor a 440 K la estructura de este adsorbente comienza a

degradarse. Posteriormente, fueron sometidas al análisis de fisisorción usando los gases  $N_2$  a 77K y  $CO_2$  a 273 K. El sortómetro usado en esta determinación fue un Autosorb iQ<sub>2</sub> de Quantachrome.

**3.2.3. Caracterización Química.** La capacidad de adsorción de los sólidos porosos siempre se ha relacionado directamente con parámetros como el área superficial y la distribución del tamaño de poros. No obstante, en un proceso de adsorción intervienen fuerzas específicas de interacción, usualmente determinadas por la composición química de la superficie del adsorbente. Por consiguiente, es fundamental estudiar las propiedades superficiales de los materiales porosos, pues permite entender cómo ocurre el proceso de adsorción; además de brindar ideas acerca de la afinidad y selectividad del adsorbente hacia unas moléculas específicas.

En los sistemas de adsorción desde fase acuosa intervienen una serie de aspectos que influyen en el desempeño del material; especialmente cuando el adsorbato está representado por iones. Entre estas características, inherentes al material adsorbente, se pueden mencionar: la naturaleza del adsorbente, los grupos superficiales presentes y su concentración, y el pH del punto de carga cero de la superficie.

Durante el proceso de síntesis y los tratamientos posteriores, un sólido poroso puede integrar en su estructura una serie de heteroátomos (H, O, N, S, entre otros) que dan paso a la formación de grupos superficiales. La presencia o ausencia de éstos, se evaluó de manera cualitativa y cuantitativa con las técnicas descritas a continuación.

**3.2.3.1. Determinación del pH del Punto de Carga Cero (pH<sub>PCC</sub>):** El pH<sub>PCC</sub> se conoce como el valor de pH en el cual la carga neta total de la superficie del adsorbente es neutra (Amaringo-Villa & Hormaza-Anaguano, 2013); en otras palabras, el pH en el que la cantidad de sitios negativos y positivos es igual. La carga superficial que exhibe un sólido poroso cuando está sumergido en una solución, está determinada por los iones disueltos en ésta, la naturaleza del adsorbente y la presencia de grupos superficiales en él; debido a que la interacción interfacial de un fluido con un sólido está definida por las características electroquímicas de ambas superficies (Aranberri & Bismarck, 2007).

La determinación del  $pH_{PCC}$  provee información muy importante acerca de las condiciones ideales para el sistema de adsorción; especialmente cuando el adsorbato está representado por iones. Debido a que, cuando el pH del medio es inferior al  $pH_{PCC}$ , habrá un mayor dominio de las cargas positivas. Por el contrario, cuando el pH del medio es mayor al  $pH_{PCC}$ , se obtendrá una superficie cargada negativamente (Cortés et al., 2008). Lo anterior es muy importante, pues una superficie con una carga neta positiva tendrá mejor desempeño adsorbiendo aniones, mientras que una superficie cargada negativamente es más adecuada para remover cationes del medio, como iones metálicos (Leyva, 2007; Rodríguez-Estupiñan et al., 2014).

→ Metodología

Para esta determinación se empleó el método de titulación de masas, propuesto por Noh & Schwarz (1989). Se utilizaron diferentes cantidades de cada material en un rango de 0,01 a 0,6 g. Las muestras fueron dispuestas en recipientes a los que se les adicionó 10 mL de una solución de NaCl 0,1 M. Posteriormente fueron sellados y sometidos a agitación constante durante 72 h, con el fin de garantizar el equilibrio del sistema. Finalmente se determinó el pH final de cada solución en contacto con el sólido. El  $pH_{PCC}$  estará determinado por el punto en el que la relación gráfica entre los valores de pH y la masa usada del adsorbente se estabiliza (Fiol & Villaescusa, 2009).

**3.2.3.2. Espectroscopia Infrarroja (IR):** Es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de amplia aplicación en la identificación y caracterización de materiales. Ha sido empleada de manera constante en el análisis cualitativo de la composición química de los aerogeles orgánicos (Li et al., 2001; Mulik et al., 2007; Pekala, 1989). Mediante esta técnica se puede determinar el tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la muestra, pues está basada en los cambios vibracionales que presentan las moléculas que constituyen la muestra, cuando la radiación infrarroja incide sobre ella.

Se distinguen tres regiones de la zona del infrarrojo: cercano (NIR, en inglés), medio (MIR, en inglés) y lejano (FIR, en inglés). Dependiendo de la finalidad de la aplicación se selecciona la región para realizar el análisis. La obtención de un espectro IR se puede hacer mediante diferentes métodos: transmisión, reflexión y reflexión total atenuada,

siendo el de transmisión el más usado. En este método se mide la cantidad de energía adsorbida por la muestra cuando es atravesada por radiación IR. Se caracteriza porque la muestra debe diluirse en una pastilla transparente de KBr.

→ Metodología

Se realizó el análisis de espectroscopía infrarroja a las muestras Ae y CAe. Para ello se usaron 0,1 g de muestra, posteriormente fueron pulverizadas y mezcladas con KBr. La mezcla en polvo fue comprimida mecánicamente, obteniendo una pastilla traslúcida adecuada para la interacción con el rayo de luz IR. Se usó un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR. Los espectros se registraron en la zona media del infrarrojo, entre 4000 – 450  $\text{cm}^{-1}$ .

**3.2.3.3. Calorimetrías de inmersión:** Técnica en la que se miden los efectos térmicos de la interacción de un sólido cuando entra en contacto con un líquido con el que no presenta interacciones químicas, usualmente de tipo no polar (Moreno & Giraldo, 2000). En esta técnica se determina la *entalpía de inmersión* ( $\Delta H_{\text{inm}}$ ), definida como el cambio en la energía de un sistema a temperatura y presión constante, en el momento en que el sólido se sumerge totalmente en el líquido de mojado (Rouquerol & Rouquerol, 2013). Este parámetro es dependiente de las características texturales y de la composición química del material analizado (Diana Paola Vargas et al., 2009). Por ello se considera una técnica muy versátil, pues permite evidenciar los cambios químicos y estructurales de una muestra, mediante la comparación del cambio en la energía de inmersión de cada adsorbente (García-Cuello et al., 2011).

Durante la inmersión del sólido en el líquido, se presentan interacciones entre las moléculas de ambas superficies, las cuales pueden ser de naturaleza física o química. Lo anterior estará determinado por la cantidad de energía medida del sistema, por tanto, se puede decir que las interacciones físicas generan menor energía que las interacciones químicas. De esta manera, la técnica de calorimetría de inmersión aporta una idea sobre la naturaleza química del adsorbente evaluado (Denoyel et al., 2008).

La aproximación que brinda este método acerca de la química superficial del sólido analizado, está basada en la afinidad del adsorbente a solventes polares o no polares. Dicha afinidad está influenciada por la polaridad de los grupos superficiales del sólido, la polaridad neta de su superficie y su naturaleza hidrófoba o hidrófila. En ese sentido, una calorimetría de inmersión en agua permitirá determinar la polaridad superficial de un sólido, pues las moléculas de H<sub>2</sub>O van a interactuar con los sitios polares del sólido. De hecho, se ha evidenciado un aumento en la entalpía de inmersión por parte de sólidos con alta concentración de sitios ácidos en su superficie (Stoeckli et al., 2001).

En ese orden de ideas, es posible determinar la naturaleza hidrófila o hidrófoba de la superficie de un adsorbente, mediante la relación de las entalpías de inmersión registradas para un sólido cuando interactúa con un solvente polar y uno no polar (Liliana Giraldo & Moreno-Piraján, 2007), por ejemplo, agua y benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) respectivamente. Entonces, para determinar el *factor de hidrofobicidad* (FH) se aplica la siguiente ecuación:

$$FH = \frac{-\Delta H_{inm} C_6H_6}{-\Delta H_{inm} H_2O} \quad 3.4$$

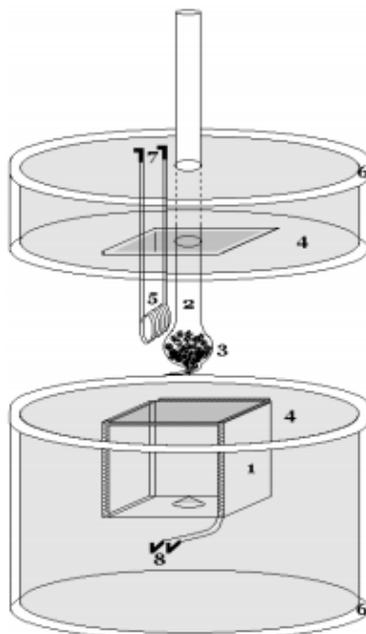
Para cuantificar estos valores se emplean calorímetros de diferentes tipos. Existen los calorímetros que permiten el intercambio de calor entre la muestra y su alrededor (diatérmico) y los que los restringen (adiabático). Otra característica que los distingue es que algunos hacen uso del control electrónico de la temperatura (activo), mientras que otros se basan en la conductividad o aislamiento de sus materiales. En este caso, se usó un calorímetro diatérmico pasivo, que favorece el flujo de calor entre la celda que contiene la muestra y sus alrededores, gracias a una resistencia térmica. El flujo de calor es detectado con un sensor (termopila) el cual induce un potencial eléctrico al presentarse una diferencia de temperatura entre dos materiales metálicos o semiconductores (García-Cuello et al., 2011).

→ Metodología

Para este análisis se emplearon 100 mg de muestra, los cuales se depositaron en una ampollita de vidrio con pico frágil. Por otra parte, se depositaron 8 mL de los

solventes mencionados en una celda de acero inoxidable, que fue ubicada en el interior del calorímetro. Posteriormente se tomó la ampolleta, se fijo a la parte superior del calorímetro y se procedió a sellar el sistema. Se usó un calorímetro de conducción de calor tipo Tian de construcción local (figura 18). Se inició el registro de datos, y se esperó a que el sistema se estabilizara, lo cual se refleja con la aparición de una línea base. Luego de esto, se procedió a realizar la inmersión de la muestra mediante el rompimiento del pico de la ampolleta, permitiendo el contacto entre el líquido y el sólido. El equipo registró los cambios térmicos resultantes de esta interacción, hasta que se estabilizó nuevamente el sistema. Con la aparición de la línea base, se procedió a realizar el pico de calibración eléctrica, luego de esto se concluye el experimento.

**Figura 18.** Esquema del calorímetro de inmersión usado.



Fuente: García-Cuello et. al., 2011

(1) Sistema de sensores; (2) Celda de vidrio; (3) Muestra; (4) Disipador de calor; (5) Resistencia de calor para calibración; (6) Cubierta de aislamiento; (7) Salida de la resistencia a la fuente de energía; (8) Salida del sistema de sensores al multímetro.

El registro de los datos se hace a través de un multímetro enlazado a un computador. Los datos se colectan como energía eléctrica, por lo cual es necesario convertirlos en datos de energía térmica. Este procedimiento requiere que se realice una calibración

eléctrica del equipo a través de la disipación del trabajo eléctrico mediante una resistencia de 100Ω. Entonces, se puede calcular el trabajo eléctrico de la siguiente manera:

$$W_{elec} = \text{Potencial (V)} * \text{Corriente (A)} * \text{Tiempo (s)} \quad 3.5$$

Seguidamente se calcula la constante del calorímetro ( $\epsilon$ ):

$$\epsilon = \frac{W_{elec}}{\text{Área bajo la curva del pico de calibración}} \quad 3.6$$

Al determinar este valor, se procede a calcular la energía de inmersión:

$$E_{inm} = \epsilon * \text{Área bajo la curva del pico de inmersión} \quad 3.7$$

Finalmente, se procede a calcular la entalpía de inmersión del sistema analizado:

$$-\Delta H_{inm} = \frac{E_{inm}(J)}{\text{Peso de la muestra (g)}} \quad 3.8$$

## **4. CARACTERÍSTICAS DE LOS SÓLIDOS POROSOS AE, CAE Y CAG.**

Como se mencionó anteriormente, es importante conocer las propiedades texturales y químicas de los sólidos porosos, ya que estas permiten comprender el funcionamiento de los sistemas de adsorción en fase acuosa en los que están implicados dichos sólidos (Leyva, 2007). Así mismo, conocer las características texturales y químicas de los adsorbentes, permite la implementación de mecanismos que conduzcan a su acondicionamiento para puedan ser empleados en aplicaciones específicas

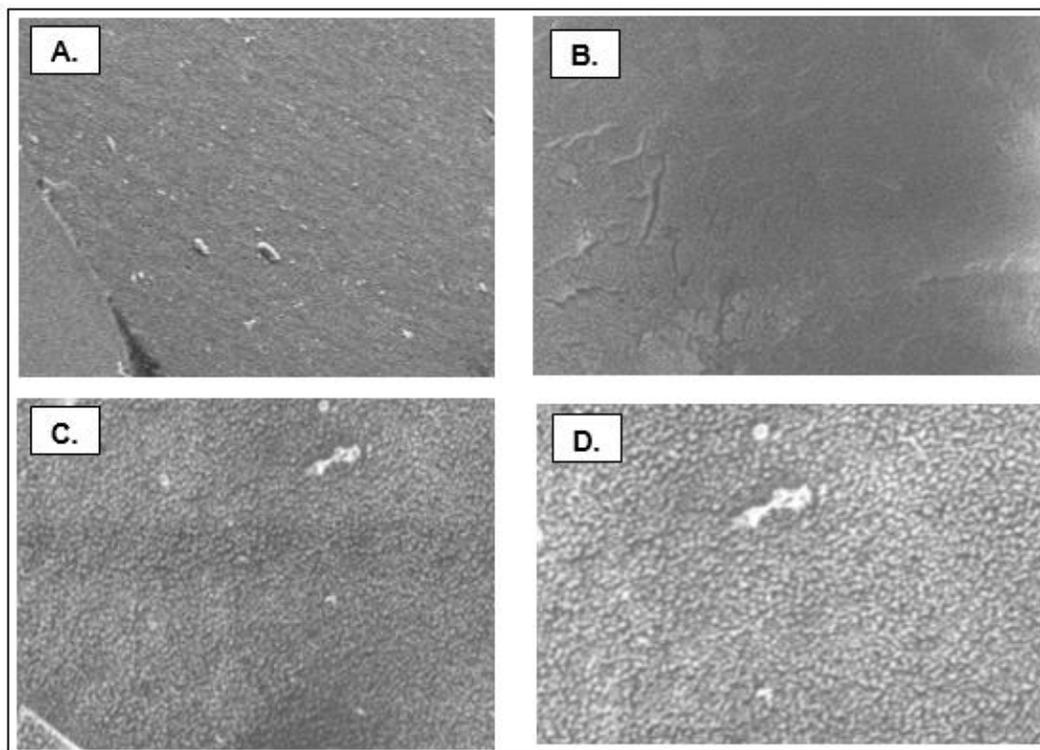
A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los parámetros texturales y químicos de las muestras de aerogel RF (Ae), carbón de aerogel (CAe) y carbón activado granular (CAG).

### **4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

**4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM):** Gracias a la capacidad de resolución y de aumento de este tipo de microscopios, se pueden obtener imágenes detalladas de la textura de los materiales. De esta manera se obtuvieron las imágenes de la superficie del aerogel RF (figura 19) y del carbón del aerogel (figura 21).

En la figura 19 se puede apreciar que el aerogel tiene una superficie irregular, se observan cúmulos de diferentes tamaños, los cuales le dan una apariencia rugosa al aerogel RF. Estos cúmulos son las aglomeraciones entrecruzadas de los pequeños monómeros de resorcinol-formaldehído que se fueron agrupando conforme avanzaba la reacción de síntesis y se agotaban los precursores en el medio; llevando finalmente a la formación de una red tridimensional amorfa y muy porosa (Al-Muhtaseb & Ritter, 2003). La morfología del Ae obtenido es bastante similar a las reportadas en diferentes estudios donde sintetizaron aerogeles orgánicos resorcinol-formaldehído usando un catalizador ácido (Mulik et al., 2007; Reuß & Ratke, 2008). La superficie del aerogel orgánico se caracterizó por tener una forma similar a una cadena de perlas.

**Figura 19.** Imágenes obtenidas por SEM del aerogel orgánico (Ae).



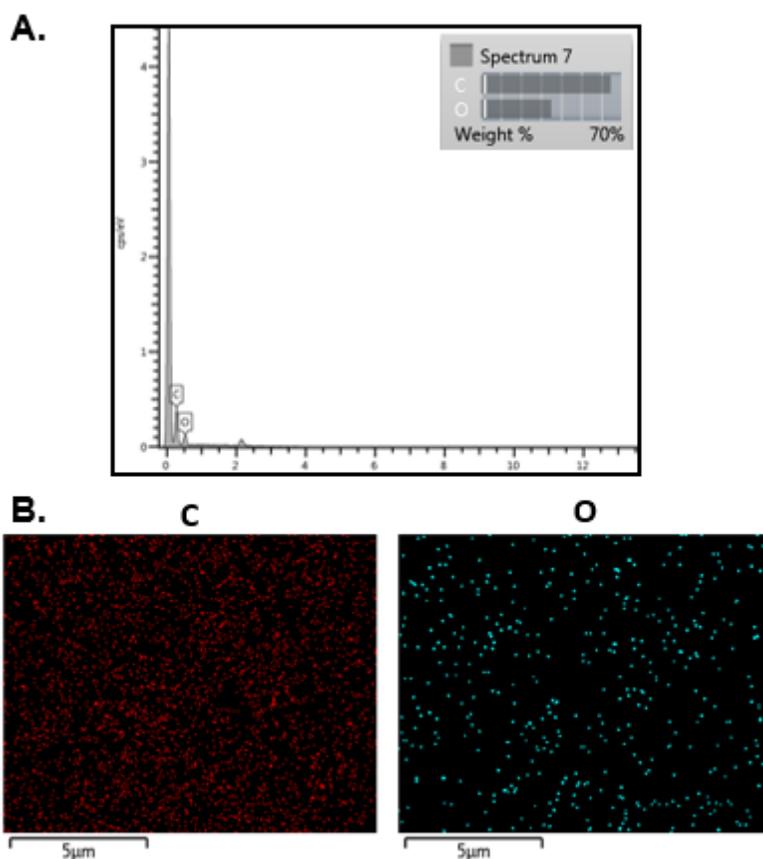
Fuente: Autor

a) 100 x. b) 5.000 x. c) 20.000 x. d) 30.000 x

Esta morfología también ha sido reportada en aerogeles orgánicos sintetizados a través de una catálisis básica (Al-Muhtaseb & Ritter, 2003; Li et al., 2001; Liang et al., 2000; Pekala, 1989); demostrando que el uso de un catalizador ácido no altera la morfología del material. No obstante, sí se demostró que usar un catalizador ácido fuerte, como el HCl, favorece la rápida síntesis del aerogel, pues la gelación del material se consiguió en un día; mientras que con catalizadores básicos puede tardar más tiempo.

Mediante los datos colectados por el detector EDS (figura 20), se pudo determinar que el material se compone principalmente por los elementos C y O. El carbono es más abundante, pues es el componente principal del esqueleto de la estructura, mientras que el oxígeno está disperso en la superficie, enlazado al carbono, formando diferentes grupos funcionales. La tabla 6 muestra la distribución cuantitativa de estos elementos en la zona de la muestra de Ae observada.

**Figura 20.** Datos colectados de la muestra Ae por el detector EDS.



Fuente: Autor.

a) Espectro EDS. b) Presencia de elementos en la muestra.

**Tabla 6.** Distribución cuantitativa de los elementos presentes en Ae determinados por EDS.

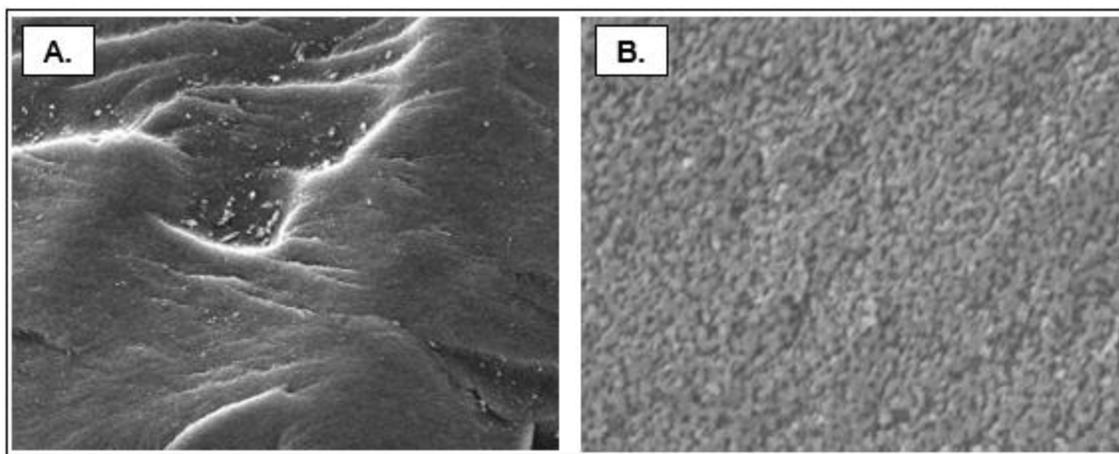
Elemento	% Peso total
<b>C</b>	64,80
<b>O</b>	35,20
<b>Total</b>	100,00

Fuente: Autor

Por su parte, el carbón de aerogel no sufrió mayores cambios en su estructura, ya que el secado supercrítico, a pesar del encogimiento, permite conservar de mejor manera la estructura del gel obtenido, pues durante el proceso de secado las fuerzas capilares

dentro de los poros desaparecen, evitando la fractura y encogimiento del material (Ru et al., 2010). Luego de la pirólisis, el material siguió conservando su estructura de celdas abiertas conformada por cadenas entrelazadas, similar a un collar de perlas. No obstante, sí se pudo evidenciar un aumento en la porosidad del material a pequeña escala, pues hay un mayor espacio entre los cúmulos de los polímeros de resorcinol-formaldehído (figura 21.b). Esto se debe a que el proceso de carbonización favorece el crecimiento de los macroporos y el aumento de los microporos (Job et al., 2005); sin embargo estos últimos no pueden observarse o evaluarse mediante esta técnica.

**Figura 21.** Imágenes obtenidas por SEM del carbón de aerogel (CAe)



Fuente: Autor

a) 400 x b) 50.000 x

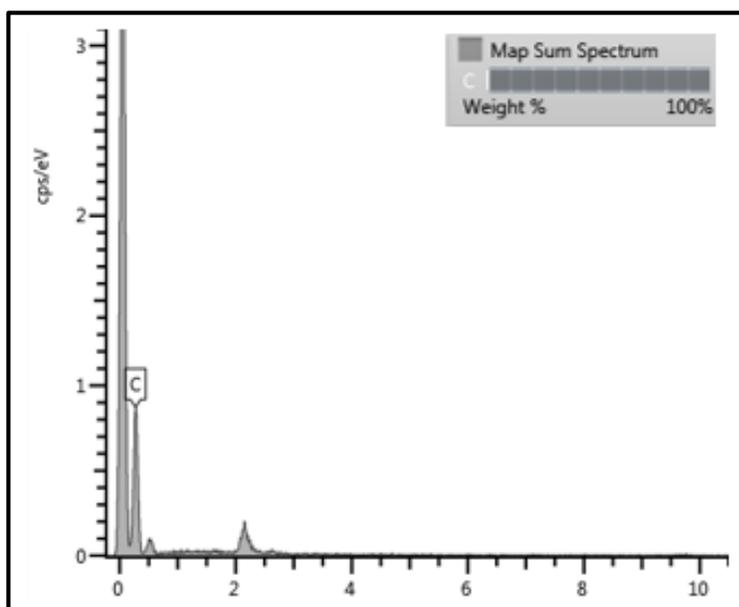
Cuando se analizan los datos obtenidos por el detector EDS de la muestra de carbón de aerogel (figura 22), se puede observar que se trata de un material compuesto exclusivamente por carbono, pues los demás compuestos que estaban presentes en el aerogel fueron descompuestos térmicamente durante la carbonización. Los datos de la tabla 7 confirman que el polímero obtenido se compone principalmente de carbono. Existe la posibilidad que haya presencia de elementos como O en la estructura del carbón de aerogel, pero que el sensor del EDS no las haya registrado, pues el tiempo de detección fue corto.

**Tabla 7.** Distribución cuantitativa de los elementos presentes en CAe determinados por EDS.

Elemento	% Peso total
<b>C</b>	100
<b>Total</b>	100,00

Fuente: Autor

**Figura 22:** Espectro EDS de la muestra CAe



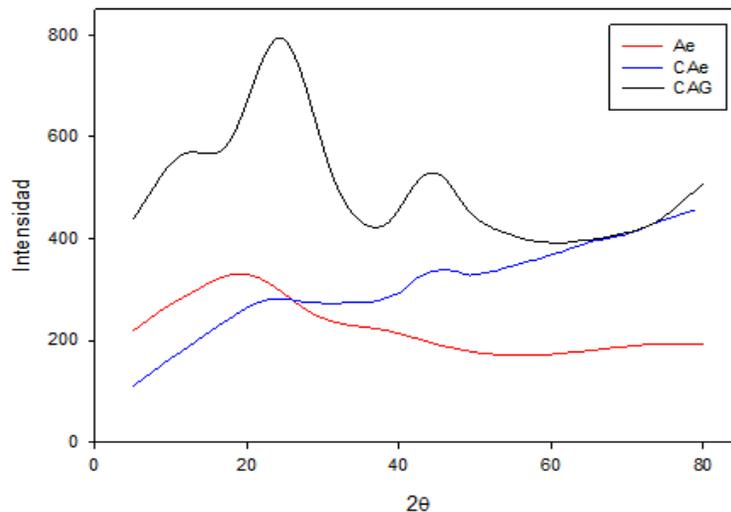
Fuente: Autor

**4.1.2. Difracción de Rayos-X:** Los difractogramas obtenidos de las muestras aerogel y carbón de aerogel se observan en la figura 23. El método de difracción de rayos X, fue usado como una técnica cualitativa de análisis, la cual brinda información acerca de la estructura desarrollada por el material sintetizado. En primer lugar, se puede observar que el aerogel RF tiene una estructura amorfa y desordenada, por lo cual no se obtuvo ningún pico de difracción marcado en el difractograma de la muestra. En el caso del aerogel, sobre los  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) se observa un pico de difracción fuerte; característico de materiales carbonosos desordenados (Shen & Guan, 2011). Esto se debe a que la polimerización de la estructura no obedece a un orden específico, por el contrario, existe una aglomeración de los diferentes monómeros de resorcinol-formaldehído, que se van

uniendo, formando una red tridimensional desordenada (Du et al., 2013; Shen & Guan, 2011; Mulik & Sotiriou-Leventis, 2011).

Se observó el mismo caso para la muestra de carbón de aerogel, la cual presentó dos picos: sobre los 20-23° y los 43°, los cuales son atribuidos a la estructura carbonosa amorfa obtenida durante la síntesis (Shen & Guan, 2011). Otro factor importante observado en este análisis fue el cambio estructural generado por el proceso de pirólisis en la muestra de aerogel. Como se puede apreciar en la figura 23, el difractograma del adsorbente CAe no es similar al Ae, debido a que durante la carbonización los grupos funcionales cuya estabilidad térmica es inferior a los 1120 K se volatilizan (Figueiredo & Pereira, 2010). Dando paso a la creación de nuevos poros y espacios al interior del material, así como la conexión entre poros que antes no estaban unidos.

**Figura 23.** Difractogramas obtenidos de las muestras.



Fuente: Autor.

Ae (rojo), CAe (azul) y CAG (negro).

El encogimiento del material también lleva a un proceso de reestructuración, al cual también se le atribuye el cambio observado en el difractograma del carbón de aerogel, comparado con el obtenido para el aerogel. Finalmente, se puede inferir que el carbón de aerogel comparte características estructurales con el carbón activado granular, debido a que el proceso de pirólisis tiende a generar los mismos efectos sobre los materiales:

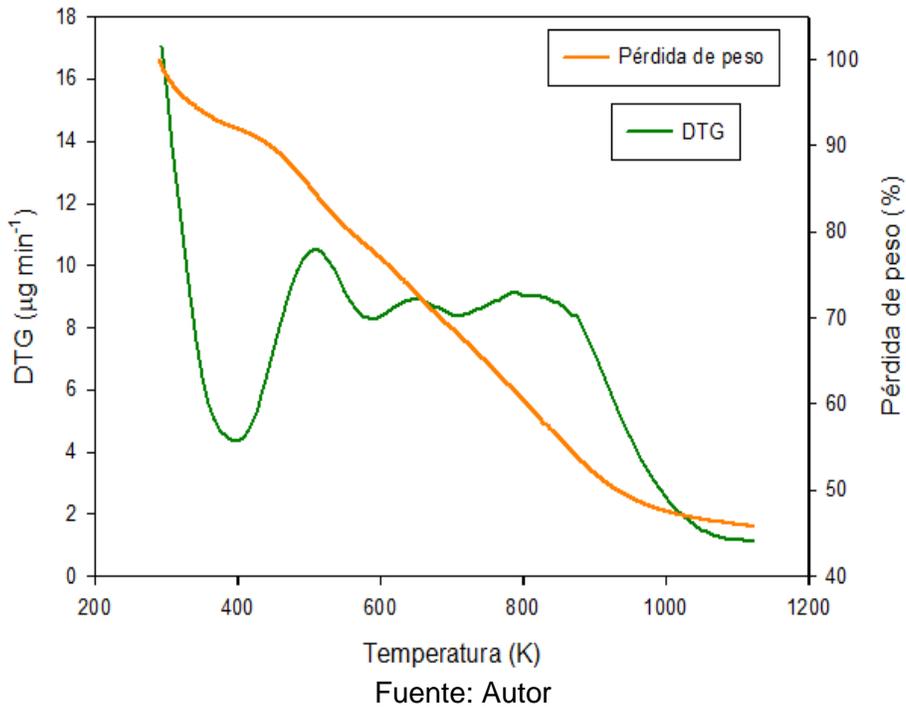
degradación térmica de grupos superficiales; desarrollo de porosidad, especialmente de microporos (Maleki, 2016). Por tanto, se espera que se presenten cambios en las propiedades texturales del carbón de aerogel, con relación al aerogel; lo cual se confirma con análisis posteriores.

**4.1.3. Análisis Termogravimétrico:** Los termogramas obtenidos de los análisis de las muestras de aerogel y carbón de aerogel se presentan en la figura 24 y 25, respectivamente. En el termograma del aerogel se puede observar una pérdida de peso significativa a medida que aumenta la temperatura. La muestra tuvo una reducción de 55% de su peso inicial; acorde con lo reportado en otros análisis termogravimétricos de este tipo de polímeros orgánicos nanoestructurados (Maldonado-Hódar et al., 1999; Shen & Guan, 2011).

Inicialmente se detectó una pérdida de peso, inferior al 10%, entre las temperaturas 350 - 400 K, causada por la desorción de acetona y algunos residuos de los precursores orgánicos. Posteriormente se diferencian tres picos entre los 500 – 900 K, los cuales representan una pérdida de peso continua del 45%, atribuida a la degradación térmica de los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie del material; produciendo gases residuales como metano, hidrógeno, CO y CO<sub>2</sub> (Li et al., 2001).

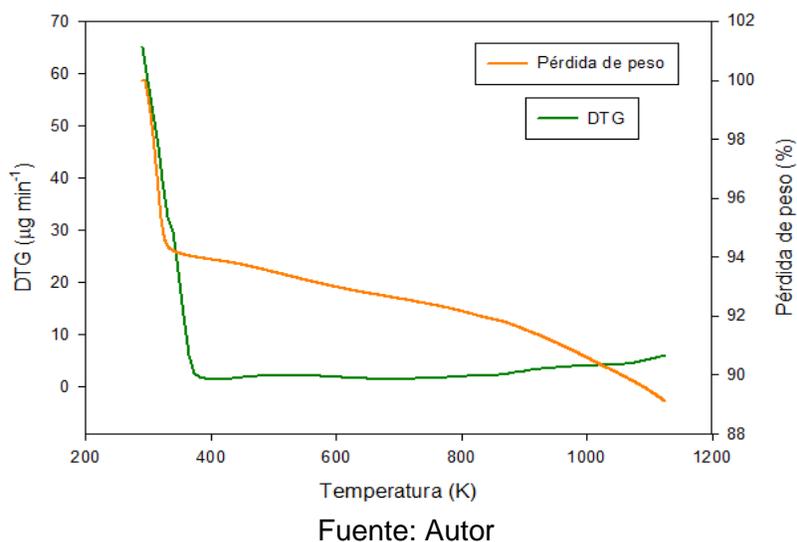
Lo anterior sugiere que durante la carbonización, el aerogel sufre una serie de cambios en su composición química, puesto que los dos primeros picos entre 500 – 650 K se asocian al rompimiento de los enlaces C–O, cuya estabilidad térmica es baja, comparada con la de los enlaces C–H. Es posible que el rompimiento de estos últimos haya sido registrado en el tercer pico, a un mayor rango de temperatura entre los 800 – 870 K (Fairén-Jiménez et al., 2006). Finalmente se observa que por encima de los 900 K decrece gradualmente la pérdida de peso, hasta no percibir ningún cambio cuando se superan los 1000 K.

**Figura 24.** Termograma obtenido de la muestra Ae.



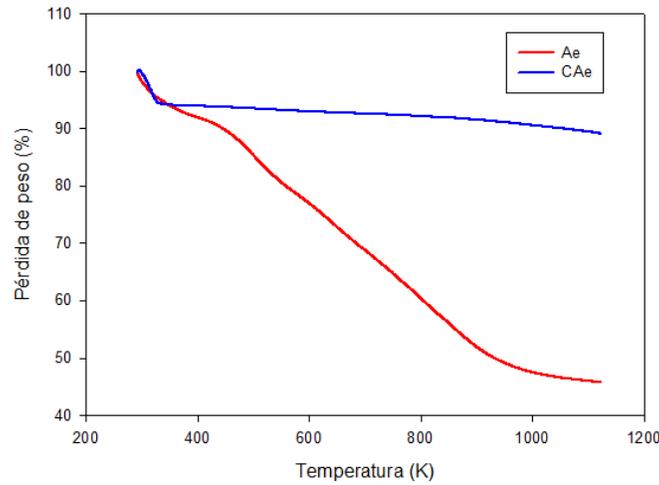
En el caso de la muestra de carbón de aerogel, el termograma (figura 25) evidencia una pequeña pérdida de peso menor a 12%. La pérdida de peso significativa fue registrada entre los 350 – 400 K de temperatura; asociada a la volatilización de gases atmosféricos adsorbidos por el material como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , incluso  $\text{H}_2\text{O}$ . También se puede observar una leve pérdida gradual de peso desde los 400 – 1100 K, atribuida a la descomposición de los grupos superficiales que aún estaban presentes en la superficie del carbón de aerogel luego de la pirólisis.

**Figura 25.** Termograma de la muestra CAe.



Cuando se compara el efecto del tratamiento térmico entre las dos muestras (figura 26), queda en evidencia que el aerogel tuvo una mayor pérdida de peso ocasionada por la mayor cantidad de grupos funcionales termolábiles presentes en su superficie. De hecho, el aerogel está compuesto principalmente por C y O (ver figura 20 y tabla 6), y la mayoría de los grupos superficiales conformados por estos dos elementos, tienen una estabilidad térmica entre 500 – 900 K (Figueiredo & Pereira, 2010); por ende, la mayor pérdida de peso del Ae está asociada con la degradación térmica de los grupos oxigenados durante la carbonización.

**Figura 26.** Comparación del % pérdida de peso de las muestras Ae y CAe.



Fuente: Autor

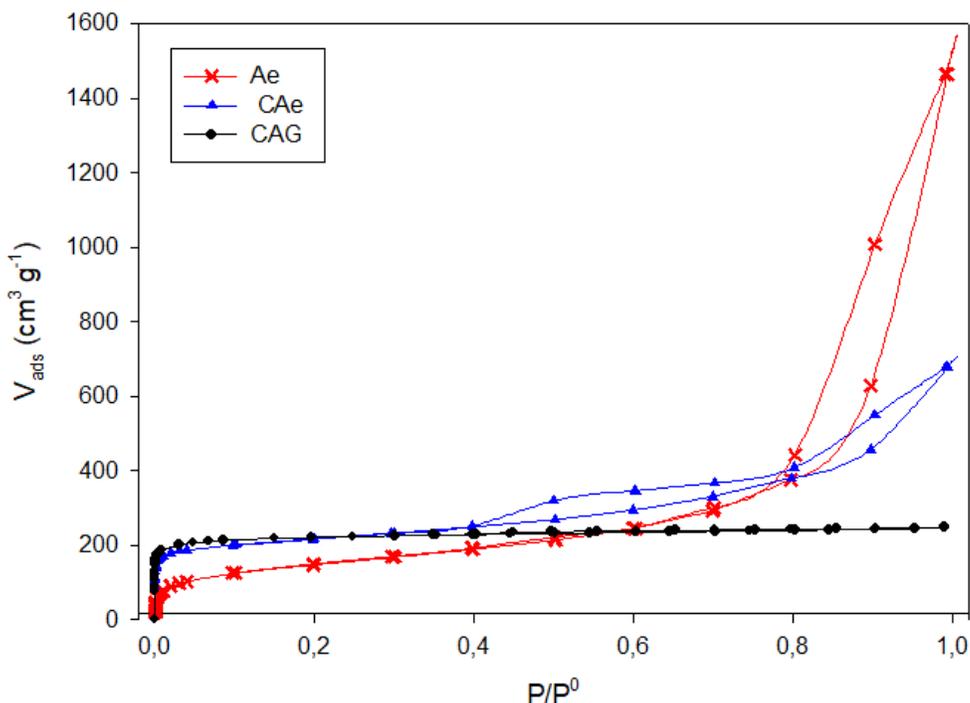
## 4.2. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

**4.2.1.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273 K: Se realizó un análisis de sortometría de nitrógeno y dióxido de carbono con las muestras de aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular, con el fin de evaluar el área superficial aparente, la distribución del tamaño de poros (PSD), entre otras características texturales de los adsorbentes. Las isotermas de adsorción de  $N_2$  se presentan en la figura 27, se evidencia claramente las diferencias entre las isotermas de los materiales porosos estudiados, lo cual permite inferir que cada sólido adsorbente posee características texturales distintas. Acorde con el reporte técnico más actualizado de la IUPAC (Thommes et al., 2015), las isotermas de adsorción del aerogel y el carbón de aerogel son tipo *IV*, características de adsorbentes mesoporosos. Ambas isotermas presentan condensación capilar durante la desorción, son del tipo *IVa*, lo cual sugiere que los poros son de un tamaño superior a 4 nm, de geometría cilíndrica; pues la histéresis se presenta bajo dichas condiciones usando  $N_2$  a 77 K.

Se puede evidenciar el cambio textural inducido por la carbonización sobre el aerogel, pues su isoterma muestra que la adsorción aumenta a valores altos de  $P/P^0$ , indicando una estrecha distribución de los mesoporos y la presencia macroporos; mientras que

para el carbón de aerogel la adsorción aumenta gradualmente desde valores de  $P/P^0$  más bajos, sugiriendo una distribución de mesoporos más amplia. Por otra parte, al observar los valores de  $P/P^0$  más bajos, se registró una mayor adsorción por la parte del carbón de aerogel, en comparación con el aerogel; demostrando que la carbonización favoreció el desarrollo de microporos y mesoporos en la estructura del carbón de aerogel; efecto característico de este tratamiento (Maleki, 2016; Shen & Guan, 2011).

**Figura 27:** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K obtenidas para las muestras de Ae (rojo), CAe (azul) y CAG (negro).



Fuente: Autor

Los ciclos de histéresis registrados para las muestras de aerogel y carbón de aerogel (figura 27) también proveen información importante sobre la estructura, debido a que su forma corresponde a fenómenos que ocurren durante la desorción como: la condensación capilar, la cavitación, el bloqueo de poros entre otros (Thommes, 2010).

Empleando la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015), se determina que el bucle de histéresis del aerogel es del tipo *H1*, confirmando que la distribución de tamaño de mesoporos es estrecha, reflejado en una histéresis empinada y de poca amplitud. La histéresis del carbón de aerogel se identificó como *H4*, la cual se asocia a materiales adsorbentes con presencia de micro- y mesoporos; lo anterior evidencia el cambio estructural que tuvo el aerogel debido a la pirólisis.

Por otra parte, el carbón activado granular, presenta una isoterma tipo *I.b*, la cual corresponde a materiales que poseen una mayor cantidad de microporos con una mínima presencia de mesoporos estrechos, pues hay un incremento significativo del volumen adsorbido a baja  $P/P^0$ . Por el contrario, al aumentar los valores de  $P/P^0$  se observa la formación de una meseta, indicando que hay una adsorción muy baja, casi imperceptible por parte del material, causada por la reducida presencia de mesoporos y macroporos.

Usando estos datos experimentales se logra determinar el área superficial aparente, el volumen de micro-, meso- y macroporos presentes; así como la microporosidad estrecha de las muestras de aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular (tabla 8). El método BET es empleado para determinar el área superficial ( $S$ ), siguiendo la propuesta de la ISO 9277 (ISO, 2010), donde señalan que es un método aplicable a materiales cuyas isotermas sean de tipo II o IV, como en el caso del aerogel y el carbón de aerogel. Por su parte, el método BET se aplicó a la muestra de carbón activado granular, a pesar de ser de tipo I, siguiendo las sugerencias de Rouquerol et. al (2007). El método DR fue aplicado a los datos de fisisorción de  $N_2$  a 77 K y  $CO_2$  a 273 K con el fin de obtener el volumen de microporosidad total ( $V_o$ ), y el volumen de microporosidad estrecha respectivamente ( $V_n$ ).

**Tabla 8.** Características texturales de las muestras analizadas.

	Fisorción N <sub>2</sub> / 77 K				Fisorción CO <sub>2</sub> / 273 K	
	S <sub>BET</sub>	V <sub>o</sub>	V <sub>meso</sub>	V <sub>0.99</sub>	%V <sub>o</sub> vs V <sub>0.99</sub>	V <sub>n</sub>
<b>Muestra</b>	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	%	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
<b>Ae</b>	524	0,170	2,095	2,265	8	0,001
<b>CAe</b>	790	0,302	0,745	1,047	29	0,070
<b>CAG</b>	853	0,323	0,061	0,384	84	0,200

Fuente: Autor.

El aerogel presenta un área superficial de 524 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valor que está acorde con los obtenidos en trabajos previos, en los cuales se prepararon muestras de aerogel resorcinol-formaldehído catalizados con HCl, empleando tratamientos similares como la maduración durante 4 días a temperatura ambiente (Mulik et al., 2007). Se evidencia que el proceso de pirólisis favorece el desarrollo de la red porosa del carbón de aerogel, pues se registra un aumento en el área superficial de esta muestra, la cual fue de 790 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; un área superficial similar a la obtenida en otras investigaciones donde han sintetizado y/o caracterizado carbones de aerogel orgánico (Fairén-Jiménez et al., 2006; Goel et al., 2005; Kadirvelu et al., 2008).

A pesar de que las muestras de aerogel y carbón de aerogel son principalmente mesoporosas (Hanzawa et al., 1998), se puede evidenciar un aumento en la red microporosa en el carbón de aerogel, causada por el proceso de pirólisis. Este hecho puede confirmarse con las características texturales presentadas en la tabla 8, se observa que el *volumen total de microporos* (V<sub>o</sub>) del carbón de aerogel (0,302 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) aumenta considerablemente cuando se compara con el aerogel (0,17 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). La microporosidad del aerogel representa tan sólo 8% de la porosidad total; mientras que, gracias a la carbonización, el carbón de aerogel presentó un aumento del 21% de la microporosidad de su estructura (29%).

La determinación de  $V_n$  realizada a partir de la fisisorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K para el carbón de aerogel, permite establecer que hubo un aumento en los microporos estrechos, de tamaño inferior a 0,7 nm de diámetro (Zdravkov et al., 2007), con respecto al aerogel de partida, confirmando nuevamente que el principal efecto de la pirólisis sobre la textura del carbón de aerogel es favorecer el desarrollo y distribución de los microporos.

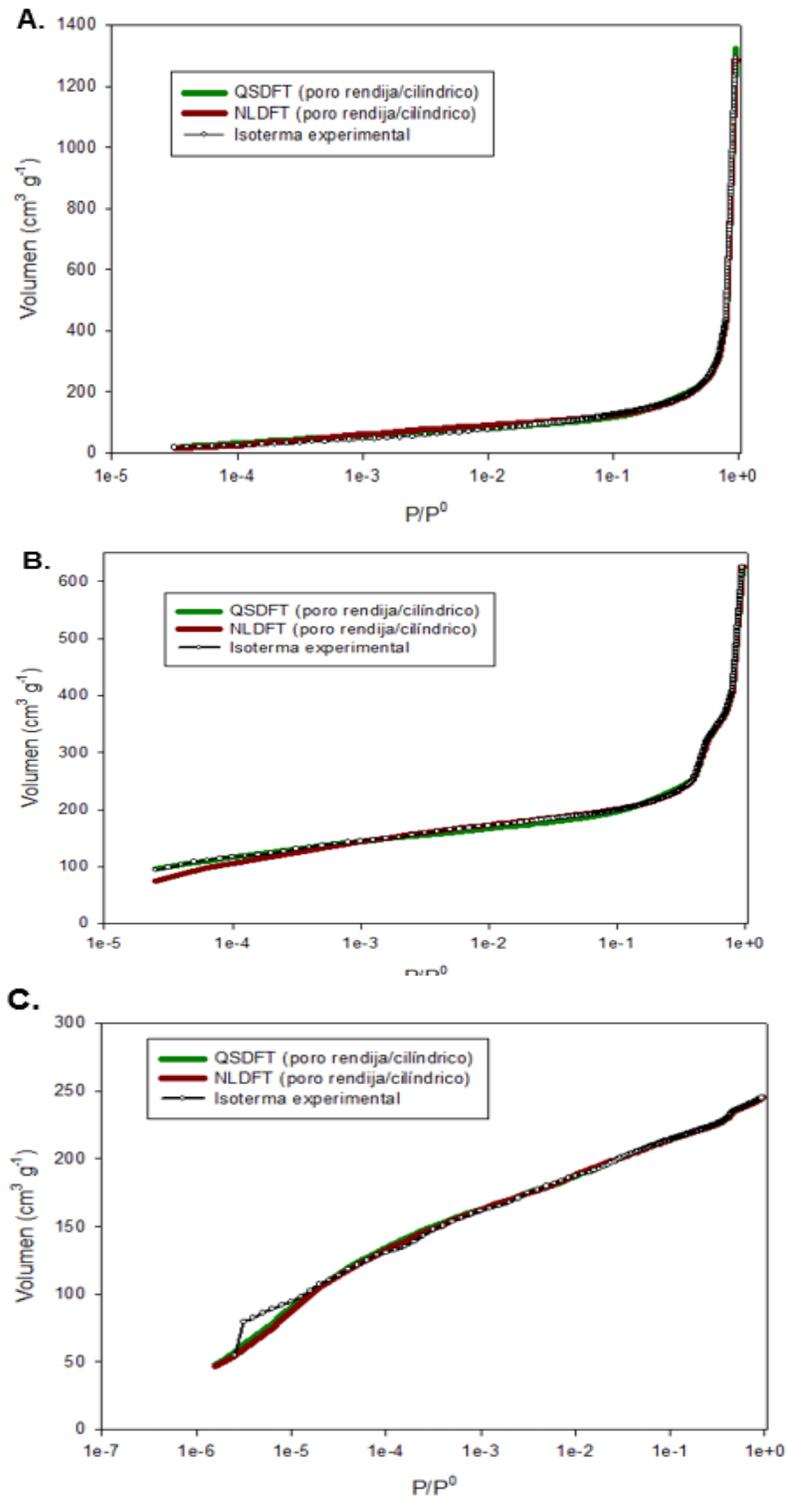
Se observa que el  $V_o$  para las muestras de carbón de aerogel y carbón activado granular es similar, sin embargo, los valores de  $V_n$  muestran que el carbón activado granular tiene una mayor microporosidad estrecha ( $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) en comparación con el carbón de aerogel; demostrando que la distribución de los microporos es muy diferente en cada adsorbente. Lo anterior recalca la importancia de realizar análisis texturales complementarios, pues a pesar de que la fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K es el método preferido, ha demostrado tener ciertas limitaciones al evaluar la microporosidad de los sólidos porosos; especialmente los microporos estrechos. No obstante, este tipo de poros pueden ser evaluados por la fisisorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K (Reichenauer, 2011; Reichenauer et al., 1998; Vargas et al., 2009).

El carbón de aerogel se obtuvo a partir de un aerogel orgánico, cuya catálisis ácida se llevó a cabo usando HCl. A través de esta síntesis se obtuvo un material micro- y mesoporoso descrito por una isoterma de  $\text{N}_2$  tipo IV. A diferencia de los carbones de aerogel sintetizados con catálisis básica, cuyas isotermas de  $\text{N}_2$  a 77 K son de tipo I, características de material microporosos (Fonseca-Correa et al., 2017). Así mismo, se diferencian de otros carbones de aerogeles obtenidos mediante catálisis ácida, los cuales se componen principalmente de microporos, presentando una isoterma tipo I (Fairén-Jiménez et al., 2006). Esta diferencia se atribuye al efecto del solvente, y la relación resorcinol/catalizador (R/C) empleada en esta investigación. Pues, como lo señaló Du et al. (2013), el acetonitrilo facilita la dispersión de las partículas coloidales durante el proceso de gelación, creando poros más grandes; combinado con la baja relación R/C usada (8,4).

Con relación a la distribución del tamaño de poro (PSD), esta fue calculada usando el modelo DFT, en el cual se tuvieron en cuenta los resultados de las isotermas N<sub>2</sub> a 77 K. Como se mencionó anteriormente, los ciclos de histéresis que presentan (figura 27) las isotermas del aerogel y del carbón de aerogel, son representativos de materiales con poros cilíndricos (Thommes et al., 2015). Además, se tomó en consideración los resultados obtenidos en otros estudios con aerogeles y carbones de aerogel, los cuales indican que estos materiales poseen un sistema de poros combinado rendija-cilíndrico (Rafael A. Fonseca-Correa et al., 2017). Adicionalmente, se tuvo en cuenta los resultados obtenidos por el DRX (ver figura 23) que muestran que el aerogel y el carbón de aerogel poseen una estructura desorganizada originada durante la polimerización del gel, y acentuada durante la pirólisis de esta estructura.

En ese orden de ideas, para determinar el PSD de los materiales aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular se usa el kernel que considera la existencia de una geometría de poro combinada (rendija-cilíndrico) en un modelo de equilibrio. A los datos experimentales de adsorción, de N<sub>2</sub> a 77 K se les aplicaron los dos modelos de DFT: NLDFT (Non-local) y QSDFT (Quenched solid), observando el ajuste para determinar cuál de los dos modelos describe mejor la estructura de los adsorbentes (figura 28).

**Figura 28.** Comparación del ajuste de los modelos NLDFT y QSDFT con los datos experimentales de las isothermas de los adsorbentes, en escala semilogarítmica



Fuente: Autor

a) Ae. b) CAe. c) CAG

Como se puede evidenciar, el ajuste de los modelos NLDFT y QSDFT a los datos experimentales de las muestras es muy similar; mediante los gráficos es difícil determinar cuál es el mejor. Por ello, en la tabla 9 se comparan los valores porcentuales del error de ajuste de cada modelo, con lo cual se evidenció que el modelo QSDFT tiene un mejor ajuste a los datos experimentales de las tres muestras analizadas. Esto tiene sentido, pues algunos trabajos han señalado un mejor ajuste de QSDFT cuando se analizan muestras carbonosas, con una estructura desordenada compuesta por micro- y mesoporos (Gor et al., 2012; Neimark et al., 2009).

Así mismo, el modelo QSDFT con geometría combinada de poro es sugerido en las especificaciones de los fabricantes del sortómetro en el cual se realizaron las medidas de fisisorción de N<sub>2</sub>, como un método adecuado y confiable para evaluar la distribución del tamaño de poro de adsorbentes micro- mesoporosos que además exhiben un bucle de histéresis H4 (Quantachrome Instruments, 2010; 2013); como es el caso específico del carbón de aerogel.

**Tabla 9.** Determinación de características texturales de las muestras Ae, CAe y CAG, mediante la aplicación de los modelos NLDFT y QSDFT usando kernel de geometría de poro combinada.

Muestra	NLDFT			QSDFT		
	<i>V rend-cil [cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>]</i>	<i>L [nm]</i>	<i>E [%]</i>	<i>V rend-cil [cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>]</i>	<i>L [nm]</i>	<i>E [%]</i>
Ae	1,99	7,50	2,28	2,02	6,57	1,19
CAe	0,95	0,35	1,17	0,95	2,42	0,86
CAG	0,31	0,29	1,55	0,35	0,30	1,23

Fuente: Autor

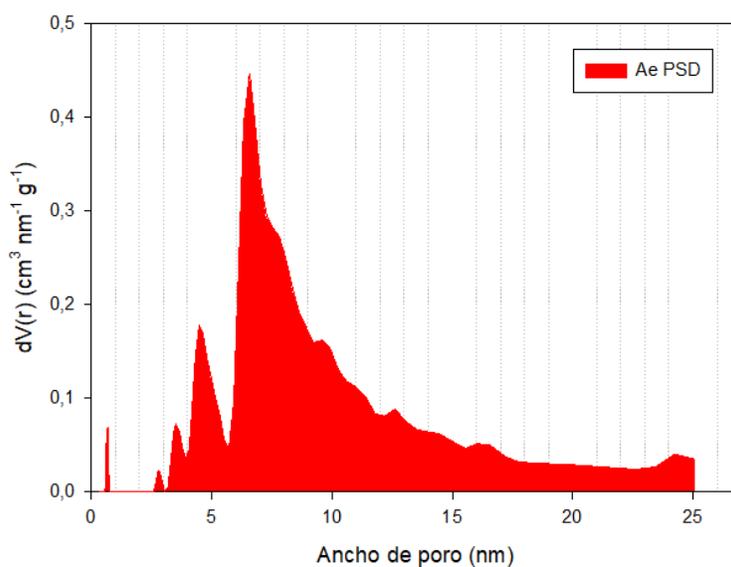
*V*: volumen adsorbido, *L*: ancho promedio de poro, *E*: Error de ajuste.

Las determinaciones texturales realizadas por el modelo QSDFT (tabla 9), guardan una relación estrecha con las características texturales que se muestran en la tabla 8; pues se puede apreciar la disminución del ancho promedio de poro del carbón de aerogel, en comparación con el aerogel; efecto causado por el proceso de carbonización.

Confirmando nuevamente que este tratamiento induce a un aumento en la cantidad de microporos presentes en el material (Al-Muhtaseb & Ritter, 2003; Li et al., 2001; Maldonado-Hódar et al., 1999). En concordancia al ajuste obtenido anteriormente, se usó el modelo QSDFT, para calcular las PSD de los tres adsorbentes: aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular (figura 29, 30 y 31, respectivamente).

La figura 29 muestra que el aerogel tiene una estructura compuesta principalmente por mesoporos, que en su mayoría tiene un tamaño entre 4 – 7 nm de ancho. Además, se registró una muy baja presencia de microporos, específicamente ultramicroporos, pues se sitúan entre 0,5 y 0,7 nm (Zdravkov et al., 2007). Por otra parte, la presencia de mesoporos de mayor tamaño (10 – 25 nm) a pesar de ser baja, demuestra que el aerogel tiene una estructura porosa bien distribuida que favorece la accesibilidad y conectividad entre los microporos y los macroporos del adsorbente.

**Figura 29.** PSD de Ae, calculado con QSDFT.

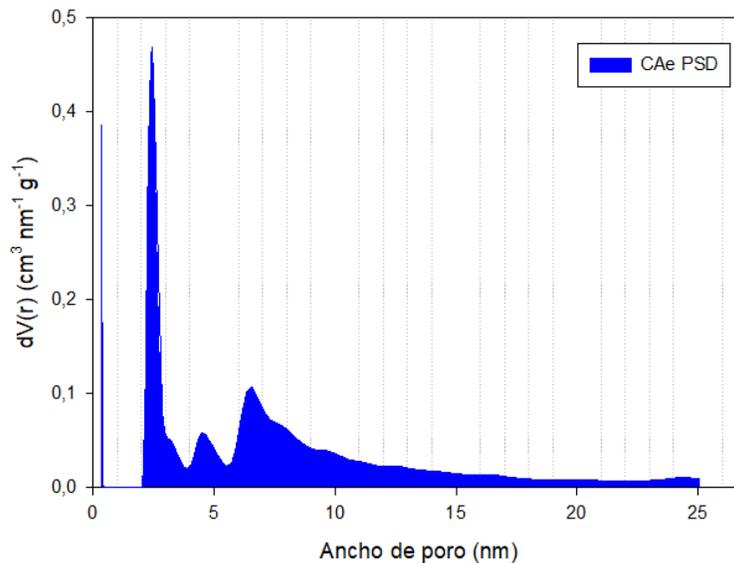


Fuente: Autor

En el caso del carbón de aerogel, se obtuvo una PSD que confirma el cambio estructural producido por el tratamiento de pirólisis al cual fue sometido el material (figura 30). La gran cantidad de mesoporos del aerogel de tamaño aproximado entre 4- 7 nm, redujeron su tamaño hasta alcanzar un promedio de 2 y 3 nm de ancho; causando una gran

presencia de mesoporos estrechos en la estructura. También se pudo evidenciar el aumento de la microporosidad causado por la carbonización (Al-Muhtaseb & Ritter, 2003), pues se registró una mayor cantidad de microporos en la región inferior a los 0,4 nm de ancho; por cual fueron identificados como submicroporos (Zdravkov et al., 2007). Esto también confirma el incremento en  $V_o$  y  $V_n$  reportado para el carbón de aerogel en la tabla 8. En este material los mesoporos entre 5 – 25 nm se reducen de manera importante; sin embargo, su baja presencia beneficia la conectividad de los sitios de adsorción internos con la superficie externa del adsorbente que está en continuo contacto con el adsorbato.

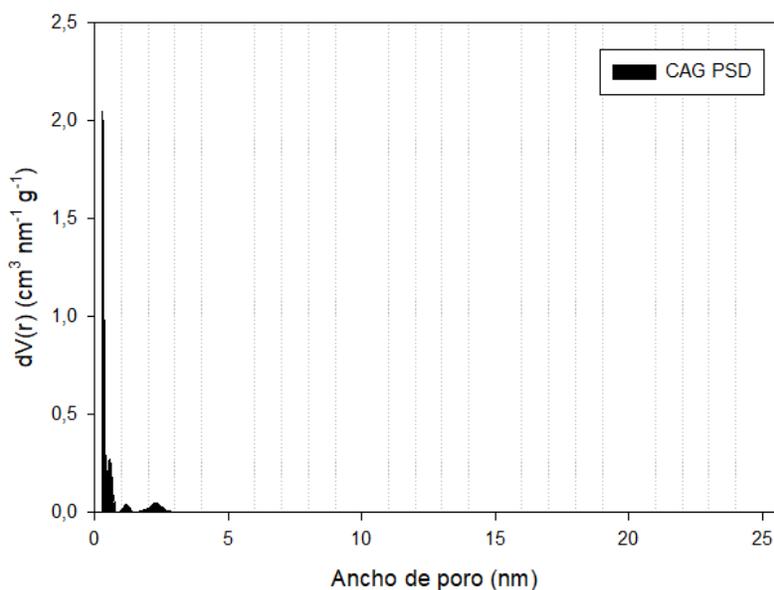
**Figura 30.** PSD del CAe, calculado con QSDFT.



Fuente: Autor

Por el contrario, el PSD obtenido para la muestra de carbón activado granular (figura 31) difiere fuertemente del PSD del aerogel y del carbón de aerogel; y al mismo tiempo respalda las determinaciones texturales del carbón activado granular que se muestran en la tabla 8. Este adsorbente es principalmente microporoso. Se observa una gran presencia de supermicroporos ( $< 0,4$  nm), ultramicroporos (0,4 – 0,7 nm) y supermicroporos (0,7 – 2 nm); mientras que los mesoporos están presentes en tamaños entre 2 – 3 nm. Además, no se registró la presencia de mesoporos con un tamaño mayor a 5 nm.

**Figura 31.** PSD del CAG, calculado con QSDFT



Fuente: Autor

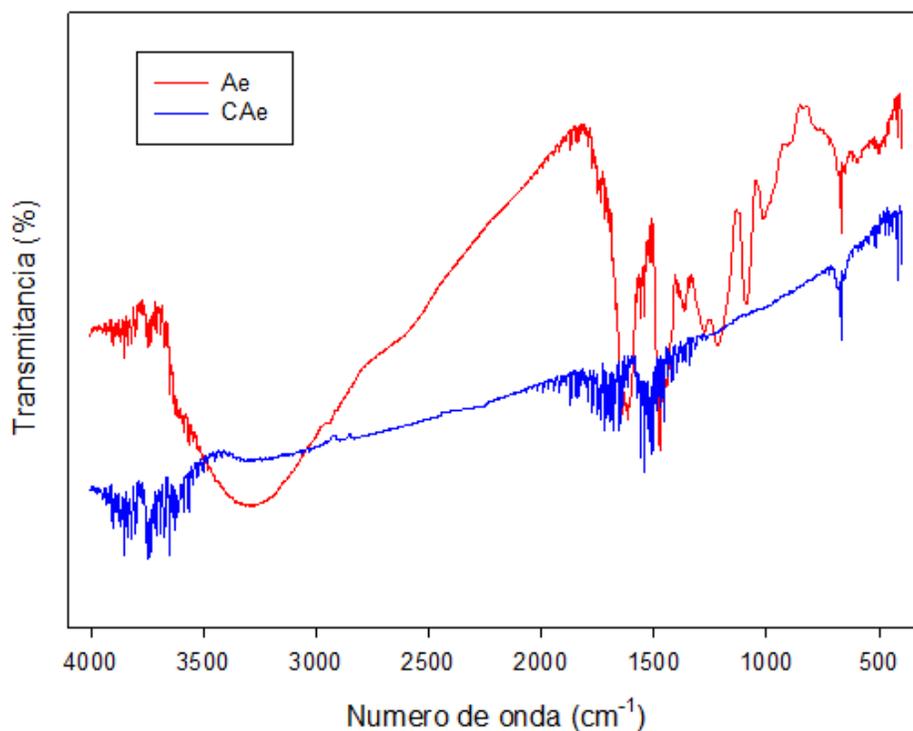
Como se mencionó anteriormente, el modelo QSDFT con geometría de poro combinada (rendija-cilíndrico) es el que mejor ajuste tiene a los datos experimentales de la fisisorción de  $N_2$  a 77 K de las muestras de aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular. Esto indica que la superficie de las paredes de los poros es heterogénea, posiblemente causado por la composición química superficial; y por la rugosidad geométrica generada por la presencia de poros de tipo cilíndrico y rendija (Gor et al., 2012; Landers et al., 2013; Thommes, 2010).

### 4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

En un proceso de adsorción influyen diferentes factores como la estructura del adsorbente, la distribución y tamaño de su red porosa y la afinidad por el adsorbato. Este último aspecto está determinado por la composición química de la superficie del material, la cual puede favorecer o afectar la capacidad de adsorción del sólido poroso; especialmente cuando el adsorbato es un ion metálico disuelto en fase acuosa (Rodríguez-Estupiñan et al., 2014; Worch, 2012). En ese orden de ideas, se evaluó la química superficial de los materiales adsorbentes de manera cualitativa y cuantitativa; los resultados de estos análisis se muestran a continuación.

**4.3.1. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR):** Esta técnica de espectroscopia fue usada para realizar un análisis cualitativo acerca de la composición química de los adsorbentes aerogel y carbón de aerogel. Los resultados obtenidos se pueden ver en la figura 32. Se observa claramente el efecto de la carbonización en la composición química del material, causada por la degradación térmica de algunos grupos superficiales cuya estabilidad térmica es inferior a 1123 K. (Figueiredo & Pereira, 2010).

**Figura 32.** Espectros IR de las muestras Ae y CAe.



Fuente: Autor.

En el espectro del aerogel se puede identificar la presencia de enlaces éter en la región entre 1000 – 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Inicialmente se detectó la señal del estiramiento del enlace éter (C-O) a 1090  $\text{cm}^{-1}$ . Por su parte, la presencia de los puentes dimetil-éter (-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-) entre los anillos aromáticos se registró en el pico 1222  $\text{cm}^{-1}$ . Por el contrario, las señales de la región 1000 – 1250  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen en el espectro del carbón de aerogel a causa del proceso de carbonización. Lo cual indica que una gran cantidad de puentes dimetil-éter entre moléculas de resorcinol se degradaron, dando paso a un cambio estructural

que favorece el desarrollo de la porosidad, y por tanto, el aumento en el área superficial aparente del CAe (Li et al., 2001).

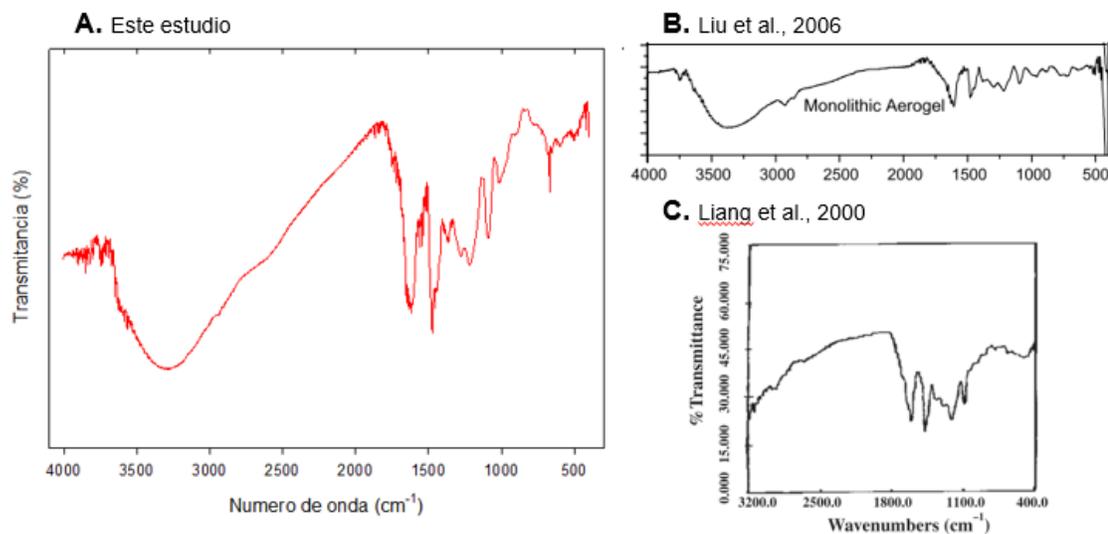
Otra señal fue detectada para el aerogel a  $1470\text{ cm}^{-1}$ , identificada como la vibración de tijera de  $-\text{CH}_2-$  y la vibración de flexión del enlace  $-\text{CH}_3$ . El primero es un enlace formado entre moléculas durante la reticulación de la estructura porosa; cuya presencia también fue asociada con un pequeño pico detectado a  $2940\text{ cm}^{-1}$  representativo del estiramiento del enlace  $\text{CH}_2$  (Mulik et al., 2007). Por su parte, el espectro del carbón de aerogel no registró ninguna señal en esas regiones, indicando nuevamente que la carbonización tuvo una fuerte incidencia sobre la composición química del adsorbente.

Se registró la presencia del enlace  $-\text{OH}$  en el aerogel, identificado con una banda amplia que se extiende en un rango de  $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$ , y por un pico detectado a  $1365\text{ cm}^{-1}$ ; señales características del estiramiento de los enlaces  $-\text{OH}$ , reportadas en otras investigaciones realizadas sobre aerogeles orgánicos (Motahari et al., 2015). En la figura 32 se puede observar que el carbón de aerogel carece de estas señales, indicando la remoción de estos grupos funcionales de la superficie del material carbonoso. Adicionalmente, se registró una señal común para los espectros del aerogel y del carbón de aerogel, característica del estiramiento de los anillos aromáticos ( $1550 - 1610\text{ cm}^{-1}$ ) presentes en este tipo de redes poliméricas (Liang et al., 2000).

Los resultados del análisis del FTIR revelan que la carbonización del aerogel genera cambios sobre la composición química de la superficie del material. A su vez, la degradación térmica de estos enlaces se asocia con los cambios texturales del carbón de aerogel, evidenciados previamente mediante la determinación de las características texturales como PSD,  $S_{\text{BET}}$ ,  $V_o$ ,  $V_{\text{meso}}$ , entre otras (ver tabla 9). Por otra parte, los resultados del FTIR también respaldan los resultados obtenidos por el EDS del aerogel y del carbón de aerogel (tabla 6 y 7, respectivamente); demostrando que el aerogel posee grupos funcionales oxigenados, ausentes en el carbón de aerogel a causa de la degradación térmica que sufren durante la carbonización (Figueiredo & Pereira, 2010).

Al comparar el espectro IR del aerogel obtenido mediante catálisis ácida (figura 32) con el espectro de aerogeles resorcinol-formaldehído sintetizados con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Pekala, 1989), se encontró que, desde un enfoque cualitativo, la composición química de ambos aerogeles es muy similar. Esta evidencia respalda la propuesta de Mulik & Sotiriou-Leventis (2011) acerca de la baja influencia del catalizador, sea ácido o básico, sobre la química superficial del aerogel obtenido. También se pudo evidenciar que el compuesto empleado en el método de secado supercrítico no afecta en gran medida las características químicas del aerogel, pues se comparó con espectros IR de aerogeles orgánicos secados con acetona (Liang et al., 2000) y alcohol (Liu et al., 2006), y se encontró que en todos los espectros se detectaron los mismos grupos funcionales oxigenados (figura 33).

**Figura 33.** Comparación de espectros FT-IR de diferentes aerogeles



Fuente: Autor.

**4.3.2. Titulación Boehm,  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  y Calorimetrías de Inmersión:** Como se ha evidenciado en los resultados de las diferentes técnicas como IR (figura 32) y EDS (figura 20), el aerogel posee en su estructura grupos funcionales que contienen Oxígeno, mientras que el carbón de aerogel presentó una reducción de éstos (figura 22). Para cuantificar la cantidad total de grupos básicos y ácidos presentes en la estructura de los adsorbentes, se empleó la titulación Boehm (Boehm, 2002); mientras que el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  y el factor

hidrofóbico (FH), fueron determinados para obtener información acerca de las posibles interacciones entre el adsorbente, el adsorbato y el medio en el que se encuentran (Fiol & Villaescusa, 2009).

Los resultados obtenidos de la determinación de la acidez y basicidad total del aerogel, el carbón de aerogel y el carbón activado granular, son presentados como cantidad de grupos funcionales por unidad de área (moléculas nm<sup>2</sup><sup>-1</sup>). La conversión de estos datos se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{moléculas}}{\text{nm}^2} = \frac{\text{Concentración de grupos} \left( \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right) * \frac{1,0 * 10^{-6} \text{ mol}}{1 \mu\text{mol}} * N_A \frac{6,023 * 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}}}{S_{BET} \left( \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) * \frac{1,0 * 10^{18} \text{ nm}^2}{1,0 \text{ m}^2}} \quad (4.1)$$

Los resultados obtenidos por la titulación Boehm y el pH<sub>PCC</sub> se muestran en la tabla 10. El aerogel fue el material que presentó mayor cantidad de grupos funcionales de naturaleza ácida en su superficie (0,721 nm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), los cuales están representados por grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos, entre otros (Yang, 2003). Esto se deduce teniendo en cuenta el espectro EDS obtenido del aerogel (figura 20), en el que se muestra que el Oxígeno es un componente químico importante de la muestra. Los heteroátomos de O están dispersos por la superficie del sólido, favoreciendo la presencia de grupos funcionales ácidos, los cuales adquieren un papel importante en la adsorción en soluciones acuosas (Leyva, 2007)

**Tabla 10.** Cuantificación de grupos superficiales y pH<sub>PCC</sub>

<b>Muestra</b>	<b>Grupos funcionales (nm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>		<b>pH<sub>PCC</sub></b>
	Basicidad total	Acidez total	
<b>Ae</b>	0,037	0,721	4,3
<b>CAe</b>	0,031	0	9,8
<b>CAG</b>	0,065	0,141	5,4

Fuente: Autor

Otra evidencia que sustenta la presencia de los grupos funcionales oxigenados es el termograma obtenido del aerogel (figura 24). Allí se puede observar que las pérdidas de

peso registradas entre 450 – 600 K y 750 – 900 K, coinciden con los rangos de estabilidad térmica de los grupos funcionales carboxilo, fenólico, lactónico y anhídrido. (Figueiredo & Pereira, 2010). Así mismo, se infiere que la acidez total está representada en mayor proporción por grupos carboxilo, pues la mayor pérdida de peso se registró entre 450 – 550 K, temperatura a la cual se degrada este grupo. Adicionalmente, el espectro IR del aerogel (figura 32) permite confirmar la presencia de grupos fenólicos, pues registró la banda ancha representativa del enlace -OH ( $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ).

A pesar de que el origen del carácter básico de un adsorbente aún está en discusión, Boehm (2002), relacionó la presencia de grupos funcionales del tipo pirona y cromeno con la naturaleza básica de un sólido poroso. Igualmente se ha aceptado que el sistema  $\pi$ , presente en los anillos aromáticos, contribuye en la basicidad total de una muestra. Al comparar la basicidad total del aerogel y el carbón de aerogel, se puede observar que el proceso de carbonización no generó una variación significativa de este parámetro.

Nuevamente los resultados obtenidos confirman que la carbonización indujo importantes cambios texturales y químicos en el aerogel; pues la mayoría de los grupos funcionales oxigenados de naturaleza ácida fueron removidos de la superficie del adsorbente (tabla 10). Lo anterior se respalda con la pérdida de peso superior a 50% que registró el aerogel al final del proceso de pirólisis (figura 24), y con los resultados del análisis EDS realizado al carbón de aerogel (figura 22 y tabla 7), los cuales muestran que se trata de una estructura compuesta en su totalidad de C.

Así mismo, el espectro IR del carbón de aerogel (figura 32) muestra la ausencia de señales relacionadas con grupos funcionales carboxilo e hidroxilo; conocidos por brindar un carácter ácido a las superficies. Adicionalmente, se detectó la vibración de estiramiento de los anillos aromáticos, los cuales están asociados con el carácter básico de la superficie otorgado por su sistema de electrones  $\pi$ . A pesar de que la basicidad total en los materiales carbonosos tiene una naturaleza compleja (Navarrete et al., 2006), en el carbón de aerogel se pudo evidenciar una relación directa entre su carácter básico

y el  $pH_{PCC}$  básico (9,8) obtenido para este adsorbente; atribuido a la ausencia de los heteroátomos de O.

Con relación al carbón activado granular, la evaluación química de su superficie revela que hay una mayor concentración de grupos superficiales ácidos en comparación con los básicos, causando que el  $pH_{PCC}$  de esta muestra sea ligeramente ácido (tabla 10). Estos resultados guardan estrecha relación con trabajos previos donde se obtuvieron carbones activados físicamente a partir de precursores lignocelulósicos (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008; Rodríguez et al., 2010; Vargas et al., 2010), los cuales fueron de naturaleza ácida, al igual que su  $pH_{PCC}$ . A diferencia del carbón de aerogel, este carbón activado granular fue sometido a altas temperaturas durante su activación ( $> 1100$  K), y aun así posee una mayor cantidad de grupos superficiales ácidos. Esto se debe a que sus precursores (cáscara de coco, cuesco de palma africana) tienen una mayor diversidad de grupos funcionales, que no son degradados en su totalidad durante la carbonización.

Por otro lado, la evaluación calorimétrica de los adsorbentes, mediante las inmersiones en agua y benceno (tabla 11), permitieron establecer comparaciones y relaciones entre diferentes características químicas de los sólidos porosos; pues la intensidad del efecto del calor se relaciona directamente con las interacciones específicas que se presentan entre la superficie del sólido y los diferentes líquidos de inmersión (Vargas et al., 2009). En este caso, la técnica de calorimetría es empleada para determinar la naturaleza hidrofóbica de los tres materiales: aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular, mediante la evaluación de los cambios de entalpía que se presentan cuando los sólidos son sumergidos en una sustancia polar ( $H_2O$ ) y una no polar ( $C_6H_6$ ) (García-Cuello et al., 2011). Los resultados del factor hidrofóbico (F.H.) se muestran en la tabla 11. Allí, se puede observar que la hidrofobicidad de los materiales obedece el siguiente orden carbón de aerogel  $>$  carbón activado granular  $>$  aerogel. Conocer este parámetro es muy importante, puesto que influye fuertemente en los procesos de adsorción de compuestos disueltos en fase líquida (Leyva, 2007).

**Tabla 11.** Entalpías de inmersión en H<sub>2</sub>O y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> de los adsorbentes Ae, CAe y CAG.

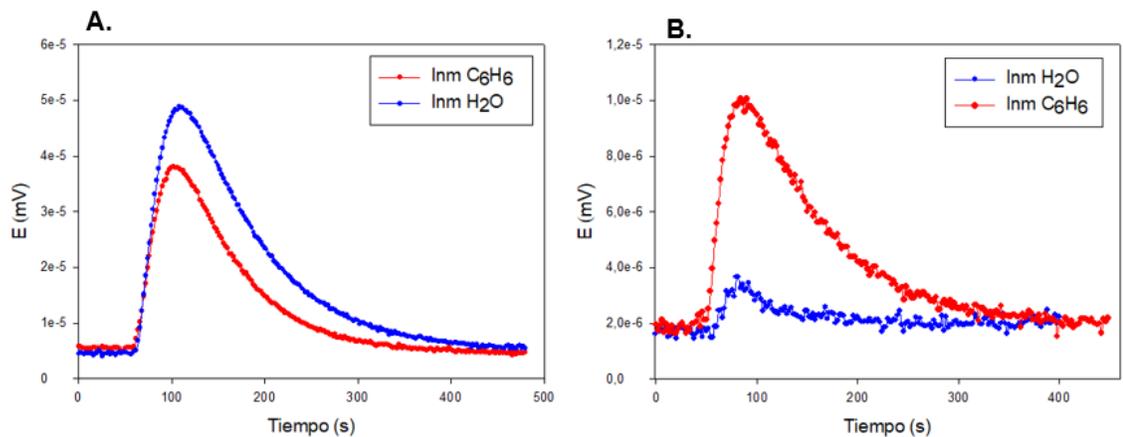
Muestra	Entalpías de inmersión (J g <sup>-1</sup> )		F.H.
	$-\Delta H_{inm} H_2O$	$-\Delta H_{inm} C_6H_6$	$\frac{-\Delta H_{inm} C_6H_6}{-\Delta H_{inm} H_2O}$
Ae	53,74	33,21	0,62
CAe	2,15	42,03	19,55
CAG	49,63	106,41	2,14

Fuente: Autor.

En ese orden de ideas, se infiere que el aerogel es el adsorbente más adecuado para los sistemas de adsorción desde fase acuosa, debido a su leve hidrofobicidad, lo que permite que interactúe con el agua y por tanto, con los iones metálicos disueltos en ella. Por el contrario, la capacidad de adsorción por parte del carbón de aerogel y el carbón activado granular pueden verse afectada, debido a la hidrofobicidad determinada para estos adsorbentes.

Las interacciones registradas entre los solventes de mojado y los adsorbentes aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular son atribuidas a la presencia de heteroátomos de oxígeno presentes en la superficie de los materiales (Navarrete et al., 2006). Estos grupos oxigenados pueden ser de naturaleza básica o ácida, y pueden actuar como centros de interacción con el agua, por tanto, tienen un rol importante en la inmersión de adsorbentes en líquidos polares. Como resultado, se observa que el aerogel, quien posee mayor cantidad de grupos superficiales ácidos, presenta una mayor interacción con el H<sub>2</sub>O durante la inmersión (figura 34.a). En el caso del carbón de aerogel, cuya superficie está desprovista de estos grupos oxigenados a causa de la carbonización, su baja interacción con el H<sub>2</sub>O (figura 34.b), es atribuida a la presencia de los grupos básicos libres de oxígeno como los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos; así como fue sido evidenciado previamente por Stoeckli & Lavanchy (2000).

**Figura 34.** Termograma de la inmersión en H<sub>2</sub>O y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.



Fuente: Autor.

a) Ae. b) CAe.

Por otra parte, se puede establecer que el  $pH_{PCC}$  se relaciona con el F.H., pues se observa que a un  $pH_{PCC}$  cercano a 7, la F.H. aumenta, como es el caso del carbón activado granular. Dicha tendencia ha sido reportada en trabajos previos (Giraldo & Moreno-Piraján, 2007; Rodríguez-Estupiñán et al., 2011), donde los adsorbentes con cantidades similares de grupos básicos y ácidos, cuyo  $pH_{PCC}$  es casi neutro, presentan un carácter muy hidrofóbico. De esta manera, se observa que la presencia y cantidad de grupos superficiales ácidos y básicos es muy importante durante la interacción del adsorbente y el medio acuoso del sistema de adsorción (Giraldo & Moreno-Piraján, 2007; Giraldo & Moreno, 2009).

Adicionalmente se observa una tendencia que relaciona la entalpía de inmersión en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> con el área superficial de los adsorbentes. Pues la entalpía de inmersión en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> aumenta a medida que el área superficial de los sólidos porosos es mayor. En consecuencia, se tiene que el carbón activado granular presenta la mayor interacción con el C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, mientras que el aerogel, con una menor área superficial, presenta la interacción sólido-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> más baja. Esto se debe a que el C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> es una sustancia no polar que no presenta interacciones específicas con los grupos superficiales del adsorbente, por tanto, logra difundirse con mayor facilidad a través de la red porosa. De esta manera, la inmersión en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> permite hacer inferencias acerca del área superficial de los sólidos

porosos estudiados bajo este método (Fonseca-Correa et al., 2017). En este caso, los resultados de las calorimetrías de inmersión respaldan los datos obtenidos de la caracterización textural de los tres adsorbentes, específicamente del área superficial (tabla 8).

En resumen, los métodos de síntesis de los adsorbentes y los tratamientos a los que posteriormente son sometidos, traen efectos significativos sobre las características texturales y químicas de estos sólidos porosos. Causando que cada uno presente un comportamiento distinto cuando son empleados en la adsorción de iones metálicos disueltos en fase acuosa. Teniendo en cuenta estas propiedades, se puede hacer una evaluación más acertada y detallada sobre los sistemas de adsorción donde serán empleados los sólidos porosos de este estudio.

## **5. REMOCIÓN DE LOS IONES METÁLICOS Cd (II), Cr (VI) Y Ni (II) DISUELTOS EN SOLUCIÓN ACUOSA**

El agua es un recurso fundamental para el desarrollo social y económico de las comunidades. El impacto antrópico sobre el recurso hídrico se ha hecho más evidente a medida que pasa el tiempo, pues el aprovechamiento insostenible, intensivo y poco regulado de éste, ha desencadenado problemas de contaminación ambiental causados por la acumulación de iones metálicos en ecosistemas acuáticos en diferentes partes del mundo (Abida-Begum et al., 2009; Cavallet et al., 2013; Golekar et al., 2013; Silva-Busso & Santa Cruz, 2005; Aktar et al., 2010; Zafra et al., 2007; Zhelev et al., 2015), incluso en Colombia (Campos, 1990; Marrugo-Negrete et al., 2008a; Marrugo-Negrete et al., 2008b). Otros procesos naturales como el cambio climático y la desertización han agudizado esta problemática a nivel mundial (Arnell et al., 1999; Hanjra & Qureshi, 2010; Vörösmarty et al., 2007).

Esta situación representa una seria amenaza para el desarrollo y sostenimiento de las comunidades, la estabilidad ecológica de los ecosistemas, la biodiversidad y los recursos naturales. (Duruibe & Ogwuegbu, 2007; Schwarzenbach et al., 2010; Vörösmarty et al., 2010). De hecho, algunas investigaciones han reportado los efectos negativos en la salud de las personas expuestas a los ambientes con elevada concentración de iones metálicos (Gracia et al., 2010; Kasuya et al., 1992; Mesquidaz et al., 2013). Se recomienda revisar el capítulo 1 de este documento, en caso de querer profundizar acerca de la problemática actual de la contaminación del recurso hídrico causada por la elevada concentración de iones metálicos en los ecosistemas acuáticos.

Ante este panorama, el tratamiento del agua afectada por la acumulación de iones metálicos se ha vuelto una prioridad. Para dicho fin se han empleado numerosas técnicas, entre las que se destaca la adsorción, pues ha demostrado ser una alternativa efectiva, de bajo costo y versátil (Fu & Wang, 2011); la cual ha sido estudiada de manera

intensiva, y por tanto se disponen de herramientas teóricas y prácticas que permiten evaluar su desempeño en diferentes sistemas (Worch, 2012).

Se han utilizado diferentes tipos de materiales adsorbentes con el fin de reducir las concentraciones de los iones metálicos presentes en el agua, siendo el carbón activado uno de los materiales ampliamente estudiados (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008; Rodríguez-Estupiñan et al., 2014; Rodríguez et al., 2010; Wahid et al., 2017). Así mismo, adsorbentes naturales como zeolitas (Shaheen et al., 2012), residuos agrícolas (Kumar & Bandyopadhyay, 2006; Sarin & Pant, 2006; Srivastava et al., 2009), e incluso organismos vivos como macrófitas, microalgas y bacterias han sido empleadas en la remoción de los iones metálicos disueltos en el agua (Ballén-Segura et al, 2016; De Philippis et al, 2011; Maine et al., 2001). Para conocer más acerca de esta alternativa para el tratamiento del agua contaminada por la acumulación de iones metálicos, se recomienda revisar el capítulo 2 de este documento.

Por otra parte, la innovación en la síntesis de materiales ha llevado a la producción de redes poliméricas nanoestructuradas, como los aerogeles; los cuales poseen características texturales y químicas favorables para la adsorción de los iones metálicos desde solución acuosa (Maleki, 2016). Por esta razón, se hace indispensable evaluar la capacidad de adsorción de estos materiales, y así, determinar su potencial aplicación en diferentes sistemas de remediación del recurso hídrico afectado por la acumulación de iones metálicos.

## **5.1. CONTAMINACIÓN HÍDRICA POR IONES METÁLICOS EN COLOMBIA.**

Como se mencionó en el capítulo 2, en diferentes regiones del país se están observando los efectos adversos causados por la acumulación de iones metálicos en los ecosistemas acuáticos. Desde hace más de dos décadas se ha reportado la acumulación de iones metálicos en el suelo y en organismos acuáticos como bivalvos y peces presentes en ecosistemas estratégicos como la ciénaga de Santa Marta y el río Bogotá (Campos, 1990; Gonzáles & Vargas, 1997). Esta situación ha sido causada por las malas prácticas

productivas realizadas en la industria, la minería, la agronomía; en combinación con la poca vigilancia e intervención de las entidades gubernamentales en estas problemáticas de dimensión social, económica y ambiental.

Colombia se ha caracterizado por ser uno de los países con mayores emisiones de Hg al ambiente (Gossaín, 2017), por lo cual ha sido uno de los metales a los que más seguimiento se le ha hecho a través de diferentes estudios. Estas investigaciones han demostrado que la continua llegada de residuos con mercurio a los ecosistemas acuáticos, han desencadenado problemas de bioacumulación en peces y biomagnificación en humanos (Gracia et al., 2010; Olivero-Verbel et al., 2016).

Sin embargo, el Hg no es el único metal que genera preocupación en el contexto ambiental y de salud pública del país; pues existen otros metales como el Cd, Cr y Ni que son liberados al ambiente y son potencialmente tóxicos cuando se acumulan en grandes cantidades. En la tabla 12 se muestran las actividades antrópicas responsables de las emisiones de estos metales al ambiente. Con base en ello, fueron elegidos para evaluar la capacidad de adsorción del aerogel sintetizado bajo condiciones acidas (Ae), y su respectivo carbón (CAe). A continuación, se profundiza en las propiedades de estos metales, su toxicidad, y los efectos negativos de éstos reportados hasta la fecha.

**Tabla 12.** Fuentes antrópicas de emisión de los metales Cadmio, Cromo y Níquel

Fuente de emisión	METAL		
	Cd	Cr	Ni
Automóviles	X	X	X
Refinería de petróleo		X	X
Fabricación de papel		X	X
Textilería		X	
Fabricación de acero	X	X	X
Químicos orgánicos	X	X	
Químicos inorgánicos	X	X	
Fertilizantes	X	X	X

Fuente de emisión	METAL		
	Cd	Cr	Ni
Industria de curtiembres		X	
Industria metalúrgica		X	X
Minería	X	X	
Industria de galvanoplastia	X	X	X

Fuente: (Mohan & Pittman, 2006).

**5.1.1. Cadmio (Cd):** Metal presente en la corteza terrestre; a pesar de su poca abundancia, puede encontrarse de manera natural en menas de azufre junto con Zn y Pb. Es un metal de transición de color blanco y tonos azulados; de consistencia blanda por lo que es muy dúctil y maleable. Es considerado un metal de alta toxicidad, debido a su persistencia en el ambiente, su fácil dispersión en agua o aire, su capacidad de bioacumularse y generar efectos desfavorables en el ambiente y los seres vivos (WHO, 2011).

El Cd se usa principalmente en la fabricación de baterías de Ni-Cd; mientras que otra parte más pequeña es empleada en la industria en procesos de recubrimiento de superficies y galvanoplastia. Adicionalmente, algunos compuestos de Cd son usados como pigmentos en plásticos (Martins et al., 2004). Debido a la capacidad del Cd de absorber neutrones, este metal es usado como componente en barreras que ayudan a controlar la fisión nuclear en reactores atómicos.

La llega del ion Cd (II) a los ecosistemas acuáticos se puede dar por procesos naturales como incendios forestales, actividad volcánica, y sedimentación de rocas compuestas por este metal. Por otra parte, la actividad antrópica contribuye a las emisiones de Cd mediante la quema de combustibles fósiles, los vertimientos de residuos líquidos de industrias como la galvánica, metalúrgica, minera y de curtiembre; además del aporte realizado por la escorrentía urbana (WHO, 2011).

Los procesos de bioacumulación y biomagnificación de Cd, representan una seria amenaza para la estabilidad, pues se ha reportado el cambio en la distribución espacial de algunos macroinvertebrados acuáticos que habitan ambientes contaminados por este ion metálico (Cain et al., 2004). En el caso de los peces, éstos tienden a incorporar el Cd (II) a través de su dieta, llegando a exceder los límites permitidos por entes reguladores; como sucede con el pez “capitán” (*Eremophilus mutisii*) que habita en el río Bogotá (Rodríguez-Forero et al., 2009). Otro factor de riesgo importante se genera a causa de la afinidad del Cd a la materia orgánica, y por ende al suelo, facilitando su llegada a las plantas usadas en cultivos. Esta situación se ha evidenciado en cultivos de arroz irrigados con el agua del río Bogotá, en los que la concentración del Cd excedía los límites permisibles en este alimento (Montenegro & Mejía, 2001).

Lo anterior señala el riesgo al que están expuestas las personas, pues la dieta representa el principal medio de ingreso de Cd en el organismo. La exposición continua al Cd genera problemas de salud como disfunción renal, defectos óseos, daños genéticos y nerviosos, diarrea, dolor de estómago, entre otros (Duruibe et al., 2007). Incluso se ha podido documentar un caso de la aparición de una enfermedad causada por la contaminación ambiental con Cd, generada por la minería de Zn en territorio japonés; dicha enfermedad denominada “itai-itai” se caracterizaba por la disfunción renal y osteoporosis que presentaban los afectados (Kasuya et al., 1992).

**5.1.2. Cromo (Cr):** Metal de transición ampliamente distribuido en la litosfera terrestre. No se encuentra en su forma elemental, pues usualmente está unido a otros compuestos formando diferentes minerales como la cromita. Es un metal de color blanco-plateado de consistencia dura, el cual cuenta con una gran resistencia frente a la corrosión (WHO, 2003). El Cr presenta diferentes estados de oxidación (II, III y IV), permitiéndole asociarse y formar diferentes compuestos, los cuales adquieren diversas tonalidades de color según el estado de oxidación en el que se encuentra el metal; de allí se deriva su nombre (*color*, en griego).

El Cr tiene diversas aplicaciones gracias a sus propiedades. En la industria metalúrgica se usa principalmente para aportar resistencia a la corrosión y un acabado brillante a las superficies donde se electrodeposita. También es usado en aleaciones de acero inoxidable, debido a su propiedad antioxidante. Gracias a los diversos colores que pueden adquirir los compuestos de cromo, éstos son usados como colorantes en pinturas, y en el curtido del cuero (Gupta & Rastogi, 2009).

Como se puede apreciar, el Cr es ampliamente usado en diferentes sectores de la industria, por lo que el mal manejo y disposición de los residuos de estas actividades productivas, facilita la llegada y acumulación del ion Cr (VI) en ecosistemas acuáticos. En Colombia, específicamente en Bogotá, se ha reportado la producción de residuos líquidos altamente tóxicos por la concentración de Cr total, derivado de la actividad de la industria de galvanizado (Rodríguez-Miranda, 2011), y de la industria de curtiembre (Chávez-Porras, 2010); que suelen incorporarse al sistema hídrico debido a los malos procesos de producción empleados, la infraestructura inadecuada y la poca capacitación de los operarios.

La problemática ambiental generada por los residuos industriales que contienen Cr (VI) ha sido evidenciada por diferentes investigadores en la cuenca del río Bogotá. La bioacumulación de este ion metálico en seres vivos como líquenes (Rodríguez et al., 2016) y peces de interés gastronómico como *Eremophilus mutisii* (Rodríguez Forero et al., 2009), demuestra el alto riesgo que corren las comunidades que están expuestas a este ambiente contaminado por Cr (VI). Dos décadas atrás, Agudelo & Duarte (1994), alertaban sobre el riesgo toxicológico por la exposición laboral de los trabajadores de las industrias de curtiembre y galvanoplastia. Sin embargo, a la fecha este panorama no ha mejorado, pues un estudio reciente encontró que personas con exposición laboral y personas con exposición ambiental, tenían niveles similares de Cr en sangre; un indicador de la contaminación ambiental por este metal (Cuberos et al., 2009).

La toxicidad del Cr para los seres vivos depende de su estado de oxidación, pues se ha encontrado que el Cr(VI) presenta una mayor toxicidad con relación al Cr(III). De hecho,

un estudio realizado con *Artemia franciscana* reveló que el Cr(VI) puede ser muy tóxico, incluso letal, a bajas concentraciones (Hadjispyrou et al., 2001). Por su parte, el Cr(III) es considerado un oligoelemento esencial para el hombre y los animales; quienes lo adquieren a través de la dieta. No obstante, incorporar cantidades elevadas de Cr(III) puede desencadenar problemas de salud. La contaminación ambiental por Cr ha sido asociada a efectos negativos en la salud de las personas como erupciones cutáneas, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño a órganos vitales como riñones e hígado. Mientras que los efectos carcinogénicos y genotóxicos han sido atribuidos principalmente a la exposición a Cr(VI) (WHO, 2003).

**5.1.3. Níquel (Ni):** Es un metal de transición ampliamente distribuido en el planeta. Se puede encontrar en la litosfera, haciendo parte de diferentes minerales de los cuales se puede extraer. El Ni es de color blanco-plateado, de consistencia dura pero dúctil y maleable; además se caracteriza por ser un buen conductor del calor y la electricidad. Usualmente se encuentra en su estado de oxidación Ni(II), aunque puede tener otros menos comunes (I y III). La emisión de Ni al ambiente se puede dar por procesos naturales como erupciones volcánicas y erosión de minerales. Sin embargo, los procesos antrópicos liberan al ambiente una mayor cantidad de Ni (II), a través de actividades como la minería, el uso de combustibles fósiles y la industria metalúrgica (WHO, 2005). Este metal tiene diversas aplicaciones industriales. Principalmente se usa en la preparación de aleaciones de acero inoxidable, pues les confiere dureza, ductilidad y resistencia al calor y la corrosión. Otra parte del Ni es usada en procesos de galvanoplastia, en la fabricación de baterías de Ni-Cd y monedas; mientras que una pequeña proporción es empleada como pigmento y componente de equipos electrónicos (WHO, 2005).

A pesar de que el Ni se considera un oligoelemento, debido al importante rol que cumple en la actividad de enzimas como las hidrogenasas, puede generar efectos tóxicos en los seres vivos cuando se exponen a elevadas concentraciones de este metal. En los seres humanos se ha evidenciado la aparición de fallas respiratorias, reacciones dérmicas por alergia, daños cardiovasculares. Adicionalmente, se ha encontrado que algunos

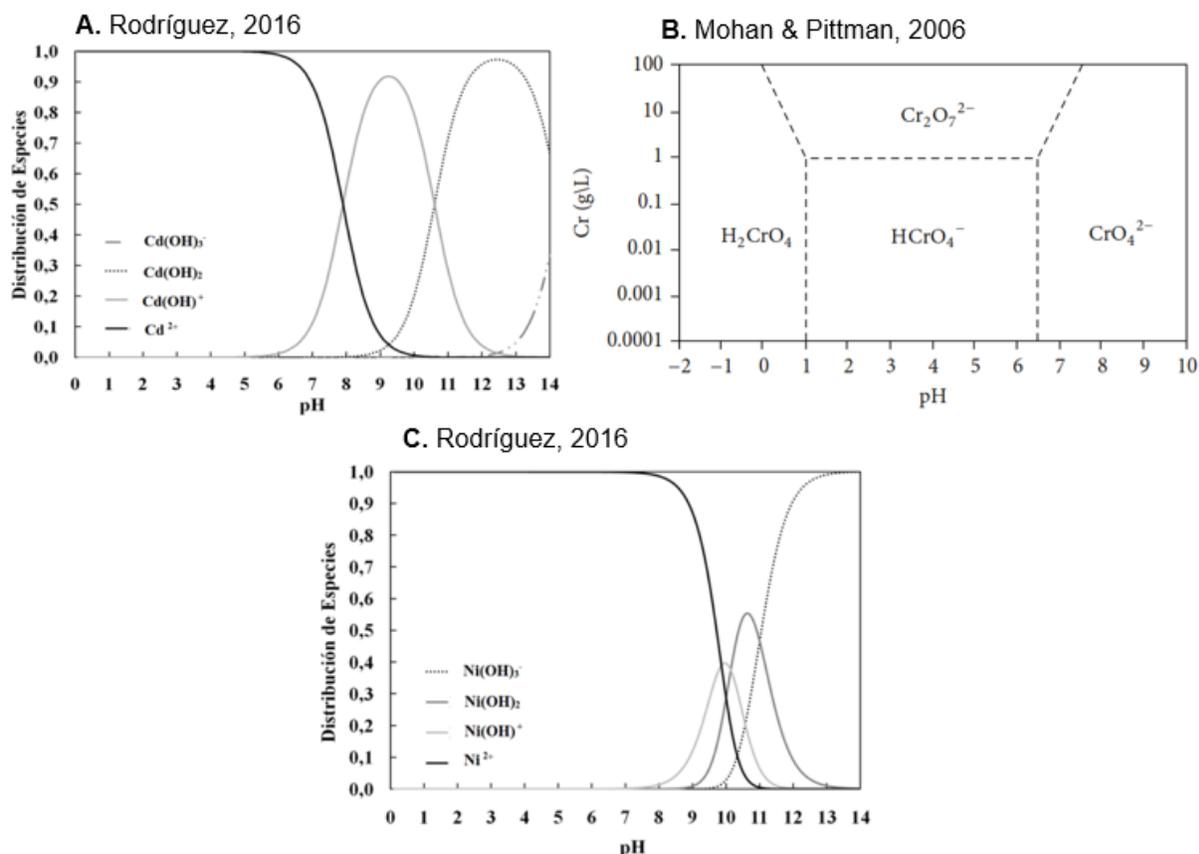
compuestos de Ni pueden ser carcinogénicos (WHO, 2005). Un factor de riesgo en la salud de las personas que habitan cerca del río Bogotá, ya que en éste se vierten residuos líquidos con elevada concentración de Ni (II), provenientes de la industria galvánica (Chávez-Porras et al., 2009).

Bajo este contexto, surge el interés por disminuir la concentración de los iones metálicos presentes en el agua, y así reducir el riesgo de que se presenten efectos adversos en el ambiente y en la salud humana. Lo anterior tiene relación con la necesidad de desarrollar y evaluar la capacidad de adsorción de materiales novedosos, con el fin de implementar estrategias más efectivas en la remediación del recurso hídrico contaminado con iones metálicos. Por estas razones, en este estudio se realizó la síntesis de un aerogel orgánico bajo catálisis ácida y su respectivo carbonizado; para ser empleados en la remoción de los iones metálicos Ni (II), Cd (II) y Cr (VI) disueltos en fase acuosa, y así evaluar su capacidad de adsorción en solución simple y competitiva; con el fin de determinar la efectividad de esta propuesta alternativa para el tratamiento del recurso hídrico contaminado por iones metálicos.

## **5.2. METODOLOGÍA DE LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN.**

Para los experimentos de adsorción se prepararon las soluciones de los iones Cd (II), Cr (VI) y Ni (II) usando reactivos de grado analítico ( $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  respectivamente), adquiridos con las casas comerciales Sigma Aldrich y Merck; empleando agua destilada como solvente. El pH de las soluciones preparadas fue ajustado a un valor de 6 usando soluciones de 0,1 M de NaOH y HCl; con el fin de asegurar la disponibilidad de los iones metálicos con base en la especiación química inducida por el pH (figura 35), la cual ha sido reportada en estudios previos (Mohan & Pittman, 2006; Rodríguez, 2016). Durante la determinación de la concentración de las soluciones para las curvas de calibración y adsorción se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAAnalyst 300.

**Figura 35.** Diagramas de especiación de los metales en función del pH.



Fuente: Mohan & Pittman, 2006; Rodríguez, 2016.

a) Cadmio. b) Cromo. c) Níquel.

**5.2.1. Sistemas de adsorción simple:** Los sistemas de adsorción fueron establecidos con base en lo propuesto por Fonseca-Correa et al, (Fonseca-Correa et al., 2016), para este tipo de adsorbentes, con algunas modificaciones. Se prepararon las soluciones simples de los iones metálicos Ni (II), Cd (II) y Cr (VI), en un rango de concentración entre 10 – 200 mg L<sup>-1</sup>. En recipientes ámbar separados se pusieron en contacto 25 mL de cada solución con 50 mg del material adsorbente (aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular), durante 72 h, a temperatura ambiente y en constante agitación. Posteriormente se filtraron las soluciones con papel filtro Whatman No. 1 para remover el material adsorbente. Finalmente se hizo la lectura espectrofotométrica de la concentración final en equilibrio de la solución ( $C_e$ ). Teniendo en cuenta este valor, se procedió a determinar la *capacidad de adsorción* ( $q_e$ ) de cada sistema de adsorción mediante la siguiente ecuación:

$$q_e(\text{mg g}^{-1}) = \frac{V(C_i - C_e)}{W} \quad (5.1)$$

Dónde,  $V$  es el volumen de la solución (L),  $C_i$  es la concentración inicial del ion metálico en esa solución ( $\text{mg L}^{-1}$ ), y  $W$  es la masa del adsorbente (g). Con los valores obtenidos de  $q_e$  se procedió a determinar las isotermas de adsorción ( $C_e$  vs  $q_e$ ) de cada uno de los sistemas evaluados. Adicionalmente, se calculó el *porcentaje de remoción* del ion metálico de cada sistema simple de adsorción, usando la siguiente ecuación (Meena et al., 2005):

$$\text{Remoción de ión metálico (\%)} = (C_i - C_e) \times \frac{100}{C_i} \quad (5.2)$$

**5.2.2. Sistemas de adsorción competitiva:** En este caso, se prepararon soluciones que contenían los tres iones metálicos (Cd (II), Ni (II) y Cr (VI)) disueltos en un rango de concentración entre 16 – 56  $\text{mg L}^{-1}$  cada uno. Se depositaron 25 mL de estas soluciones en recipientes ámbar, y se pusieron en contacto con 50 mg del adsorbente (aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular); se ajustó el pH a 6 y posteriormente se dejó en agitación durante 72 h, a temperatura ambiente. Luego de esto, se filtró la solución para retirar el adsorbente, y se procedió a determinar la concentración final en equilibrio ( $C_e$ ) de cada uno de los iones metálicos mediante espectroscopía de absorción atómica. Finalmente, se calculó el *porcentaje de remoción* y la *capacidad de adsorción* de cada sistema de adsorción usando las ecuaciones 5.1 y 5.2, respectivamente.

**5.2.3. Modelos de adsorción:** Una isoterma de adsorción es la representación gráfica de la relación entre la cantidad de adsorbato retenida por una unidad peso de adsorbente y la cantidad de adsorbato restante en el sistema de adsorción, a temperatura constante y en condición de equilibrio. A partir de estas relaciones establecidas durante el equilibrio de adsorción, se pueden determinar las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Conocer estas características es muy importante, pues facilita el diseño y mejoramiento de los sistemas de adsorción evaluados (Foo & Hameed, 2010).

Para lograr cuantificar la magnitud de estas interacciones presentes durante la adsorción se han propuesto diferentes modelos matemáticos basados en tres enfoques

fundamentales: cinética, termodinámica y la teoría de potencial (Rangabhashiyam et al., 2014). Entre los modelos de dos parámetros más empleados, y de mejor ajuste, se destacan el modelo de Freundlich y el modelo de Langmuir. A continuación, se abordarán los dos modelos matemáticos usados para realizar la comparación cuantitativa del comportamiento de los sistemas de adsorción simple evaluados:

→ Modelo de Langmuir

Se trata de un modelo de adsorción que describe cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, asumiendo que la adsorción sólo ocurrirá en sitios específicos de cantidad limitada (Rangabhashiyam et al., 2014).

Otras hipótesis consideradas en este modelo de adsorción son:

- i) La adsorción ocurre en sitios homogéneos
- ii) Una vez que ocurre la adsorción en un sitio, no vuelve a presentarse el fenómeno en ese mismo lugar
- iii) La energía de adsorción es constante
- iv) La intensidad de las fuerzas atractivas intermoleculares disminuye rápidamente con la distancia
- v) Todos los sitios de adsorción son energéticamente iguales
- vi) Todos los sitios exhiben la misma afinidad por el adsorbato
- vii) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios espacialmente cercanos.

Teniendo en cuenta estas suposiciones, el modelo de adsorción de Langmuir está representado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.3)$$

Donde  $q_e$  representa la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo del adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_0$  representa la capacidad de adsorción de la monocapa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y  $K_L$  es la constante de la isoterma de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ), relacionada con la energía de adsorción. Usando este último parámetro es posible cuantificar el parámetro de *equilibrio* ( $R_L$ ) del sistema analizado mediante este modelo, usando la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (5.4)$$

Esta es una medida adimensional que permite conocer la favorabilidad de la adsorción del adsorbato en un sistema bajo condiciones específicas; donde los valores de  $R_L$  entre

0 y 1 indican la favorabilidad de la adsorción. Por el contrario,  $R_L > 1$  es señal de una baja o nula favorabilidad de la adsorción (Kadirvelu et al., 2008).

→ Modelo de Freundlich

Es un modelo aplicado a las isothermas de equilibrio, el cual describe un proceso de adsorción en capas múltiples donde hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Este modelo empírico puede ser aplicado a los sistemas donde se presenta una adsorción en multicapa, con una distribución irregular de la energía de adsorción, y por tanto, de la afinidad del adsorbato sobre una superficie heterogénea (Foo & Hameed, 2010).

En ese orden de ideas, el proceso de adsorción empezará en los sitios de unión más fuertes, hasta ocupar los más débiles. Así, la cantidad adsorbida estará representada por la totalidad de adsorbato acumulado en los sitios de adsorción. La ecuación que representa el modelo de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5.5)$$

Donde  $K_F$  es una de las constantes del modelo de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1-n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) relacionada con la capacidad de adsorción del sistema, mientras que  $n$  representa la intensidad de la adsorción;  $C_e$  representa la concentración del adsorbato en el equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), y  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbida por gramo del adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Con el fin de optimizar la caracterización y análisis de los sistemas simples de adsorción de los iones metálicos, se aplicaron estos modelos de dos parámetros a los datos experimentales de las isothermas de adsorción obtenidas para cada sistema. El cálculo de los parámetros de ajuste de los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich se hizo mediante el software STATISTICA, usando el método de optimización Rosenbrock-Quasi Newton.

### 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

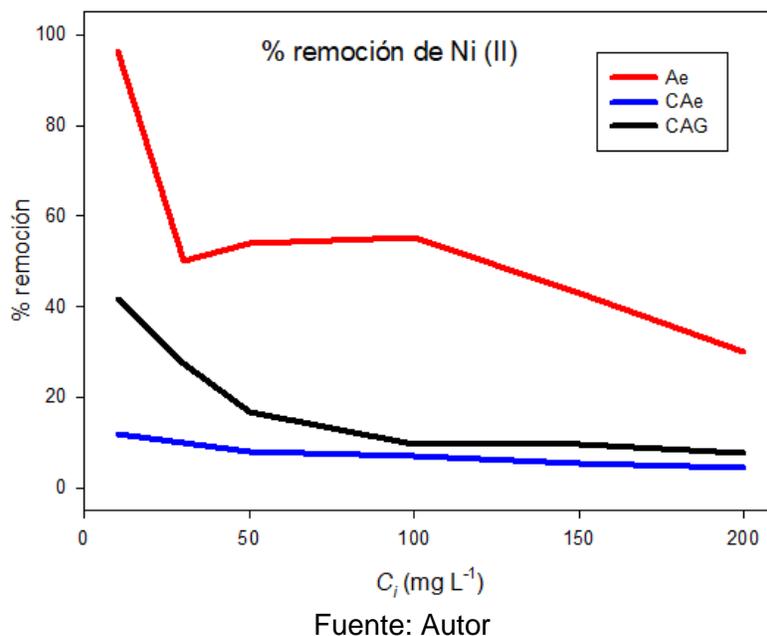
#### 5.3.1. Sistemas de adsorción simple:

→ Adsorción de Ni (II) desde fase acuosa

Usando los datos experimentales obtenidos a partir de los sistemas de adsorción simple, se determinó la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción de cada uno de los sistemas de adsorción simple del ion metálico Ni (II). De manera general se evidenció, a partir del *porcentaje de remoción*, que ocurre una disminución en la adsorción del Ni (II) a medida que aumenta la concentración inicial de éste en la solución acuosa.

En la figura 36 se establece la relación gráfica entre el porcentaje de remoción y la concentración inicial de los sistemas de adsorción de Ni (II). Allí se puede evidenciar que el aerogel es el adsorbente que remueve mayor cantidad del ion metálico. Por el contrario, se registró una menor adsorción de Ni (II) por parte de los materiales carbón de aerogel y carbón activado granular.

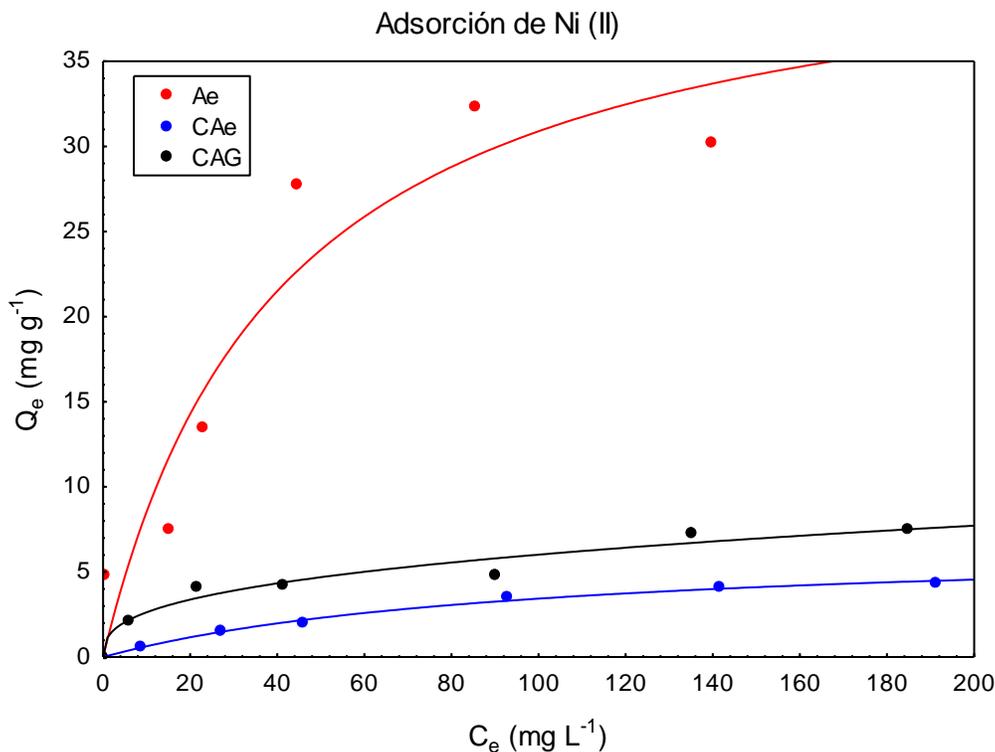
**Figura 36.** Porcentaje de remoción de Ni (II) en sistemas de adsorción simple.



Lo anterior fue confirmado con las isothermas de adsorción de Ni (II) (figura 37), donde los datos experimentales demuestran que la remoción del ion metálico desde fase acuosa obedeció el siguiente orden: aerogel ( $32,2 \text{ mg g}^{-1}$ ) > carbón activado granular ( $7,5 \text{ mg g}^{-1}$ ) > carbón de aerogel ( $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich a los datos experimentales de la adsorción de Ni (II), se lograron cuantificar los valores de los parámetros de cada uno (tabla 13). En primera medida se observa que ambos modelos presentan un buen ajuste a los datos experimentales ( $R^2 > 0,9$ ); sin embargo, el modelo Langmuir fue el que presentó el mejor ajuste a los sistemas de adsorción evaluados; sugiriendo que el adsorbato interactuó con una superficie homogénea.

**Figura 37:** Isothermas de adsorción de Ni (II) desde fase acuosa.



Fuente: Autor

Las líneas representan el modelo de mejor ajuste (Langmuir: continua, Freundlich: discontinua).

**Tabla 13.** Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de Ni (II).

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	N	$R^2$
<b>Ae</b>	43,58	0,024	0,958	4,27	2,368	0,939
<b>CAe</b>	6,73	0,01	0,997	0,24	1,783	0,991
<b>CAG</b>	8,02	0,036	0,985	1,15	2,785	0,958

Fuente: Autor

Mediante el modelo de Langmuir fue posible estimar la *capacidad máxima de adsorción* ( $Q_0$ ) (tabla 13). En el caso del sistema de adsorción simple de Ni (II), el aerogel registra la  $Q_0$  más alta 43,5 mg g<sup>-1</sup>. De esta manera, el aerogel es capaz de remover 7 y 5 veces más cantidad de Ni (II), que el carbón de aerogel y el carbón activado granular, respectivamente. Lo anterior puede ser atribuido a diferentes factores que influyen sobre los procesos de adsorción desde fase acuosa. Entre ellos se incluyen las características texturales del adsorbente y las características químicas del adsorbato, del adsorbente y de la solución.

En ese sentido, se debe tener en cuenta que el pH de los sistemas de adsorción fue ajustado a 6 inicialmente. Entonces, como lo estableció Rodríguez (2016) la especie química disponible es el catión Ni<sup>2+</sup>. Adicionalmente el pH inicial de 6 favorece la afinidad de los iones Ni (II) por el aerogel y el carbón activado granular, pues el pH<sub>PCC</sub> de éstos (tabla 10) es inferior al pH de la solución, por tanto, la superficie se carga negativamente aumentando la afinidad por los cationes Ni<sup>2+</sup> disueltos en la solución. Por el contrario, el carbón de aerogel con un pH<sub>PCC</sub> > 6 puede verse afectado por este pH inicial, pues su superficie está cargada positivamente lo cual genera fuerzas de repulsión entre la superficie y los cationes metálicos disueltos en solución.

Por otra parte, la composición química de la superficie de cada material fue determinante en el proceso de adsorción. Pues previamente se ha reportado que la presencia de grupos superficiales oxigenados de naturaleza ácida son importantes en la interacción entre los cationes Ni<sup>2+</sup> y la superficie del adsorbato (Rodríguez-Estupiñán et al., 2011);

ya que se presentan reacciones donor-aceptor de electrones ó se pueden establecer complejos metálicos COOH-M. En ese orden de ideas, tiene sentido que el aerogel presente una mayor capacidad de adsorción de Ni (II), pues posee una mayor cantidad de grupos superficiales ácidos que el carbón activado granular ( $0,721 \text{ nm}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,141 \text{ nm}^2 \text{ g}^{-1}$ ; respectivamente).

Adicionalmente, la afinidad de los iones metálicos de Ni (II) por las superficies del aerogel y el carbón activado granular puede evidenciarse mediante la cuantificación de los parámetros  $K_L$  y  $n$  (tabla 13); constantes relacionadas con la energía e intensidad de la adsorción de Ni (II), respectivamente. Los valores obtenidos para el aerogel y el carbón activado granular son superiores a los obtenidos por el carbón de aerogel, confirmando que la remoción del ion metálico Ni (II) depende fuertemente de la afinidad entre éste y la superficie del adsorbente. El parámetro de *equilibrio* ( $R_L$ ), asociado con la naturaleza de la adsorción, también confirmó que la adsorción de Ni (II) es más favorable sobre el carbón activado granular y el aerogel, pues estos sistemas de adsorción presentaron un  $R_L$  entre 0 y 1 (0,122 y 0,172, respectivamente) (Meena et al., 2005).

Finalmente se comparó la capacidad de adsorción de Ni (II) desde fase acuosa, registrada para los dos materiales sintetizados en este estudio, el aerogel y el carbón de aerogel, con la capacidad de adsorción determinada para otros materiales porosos (tabla 14). En primera instancia se observa que el pH de la solución acuosa ligeramente ácido, entre 5 – 6 favorece la adsorción del ion metálico.

**Tabla 14.** Comparación entre Ae, CAe y otros adsorbentes basada en la capacidad máxima de adsorción de Ni (II) desde fase acuosa.

Adsorbente	Remoción Ni (II)		Referencia
	$Q_o$	Condiciones	
Ae (catálisis ácida)	<b>43,5</b>	pH 6	Este estudio
CAe (catálisis ácida)	<b>6,7</b>	Ci $200 \text{ mg L}^{-1}$	
Carbón de aerogel (catálisis básica)	<b>7,6</b>	pH 5 Ci $500 \text{ mg L}^{-1}$	Fonseca-Correa et al, 2016

Adsorbente	Remoción Ni (II)		Referencia
	Q <sub>o</sub>	Condiciones	
Carbón de aerogel (catálisis básica)	2,8	pH 4,5 Ci 70 mg L <sup>-1</sup>	Goel et al, 2005
Carbón de aerogel (catálisis básica)	12,8	pH 6 Ci 5 mg mg L <sup>-1</sup>	Meena et al, 2005
Carbón activado de piedra de albaricoque	27,2	pH 6	Kobyta et al, 2005
Carbón activado	29,7		
Carbón activado tratado con NaClO	32,7	pH 6 Ci 500 mg L <sup>-1</sup>	Sánchez et al, 2015
Carbón activado tratado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64,9		
Carbón activado tratado con HNO <sub>3</sub>	50,9	pH 6 Ci 500 mg L <sup>-1</sup>	Rodríguez-Estupiñán et al, 2011
Carbón activado de fibra vegetal	62,5	pH 5 Ci 40 mg L <sup>-1</sup>	Kadirvelu et al, 2001a

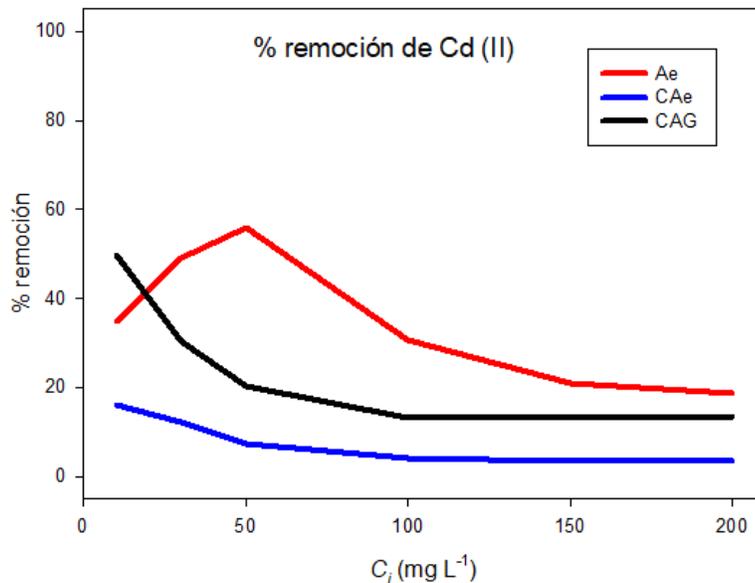
Fuente: Autor

Mediante esta comparación se puede apreciar el importante rol que tienen los grupos superficiales oxigenados en la remoción de Ni (II) disuelto en fase acuosa. Debido a que los adsorbentes con mayor cantidad de estos grupos funcionales de naturaleza ácida, como el aerogel, y los carbones activados modificados con NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub>, presentan mayor capacidad de adsorción de Ni (II). Por el contrario, materiales como el carbón de aerogel sintetizado en este estudio y otros carbones de aerogel similares, presentan una baja q<sub>e</sub>, debido a que durante el proceso de carbonización estos grupos funcionales se volatilizan a causa de su baja termoestabilidad (Figueiredo & Pereira, 2010). Esto demuestra que, en la adsorción de iones metálicos disueltos en agua como Ni (II), las características químicas de los componentes del sistema (adsorbato, adsorbente y medio), ejercen una influencia más fuerte que las características texturales del adsorbente.

→ Adsorción de Cd (II) desde fase acuosa

Luego de obtener los datos experimentales de la adsorción de Cd (II) desde fase acuosa por parte del aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular, se procede a determinar el *porcentaje de remoción* de Cd (II) (figura 38). Se observa que el aerogel y el carbón activado granular registran la mayor remoción de Cd (II), 56% y 49%, respectivamente. Al igual que sucede con el Ni (II), el carbón de aerogel presenta un bajo porcentaje de remoción de Cd (II), inferior a 16%. Se aprecia una disminución en la remoción de Cd (II) por parte de los tres materiales conforme aumenta la concentración inicial de este ion metálico en la solución acuosa. Se observa que, a una  $C_i$  de 200 mg L<sup>-1</sup>, la remoción de Cd (II) disminuye a 20% en el aerogel y 15% en el carbón activado granular; mientras que en el carbón de aerogel se reduce hasta el 5%. Así, los porcentajes de remoción determinados permiten inferir que la adsorción de Cd (II) presenta el siguiente orden: aerogel > carbón activado granular > carbón de aerogel.

**Figura 38.** Porcentaje de remoción de Cd (II) en sistemas de adsorción simple

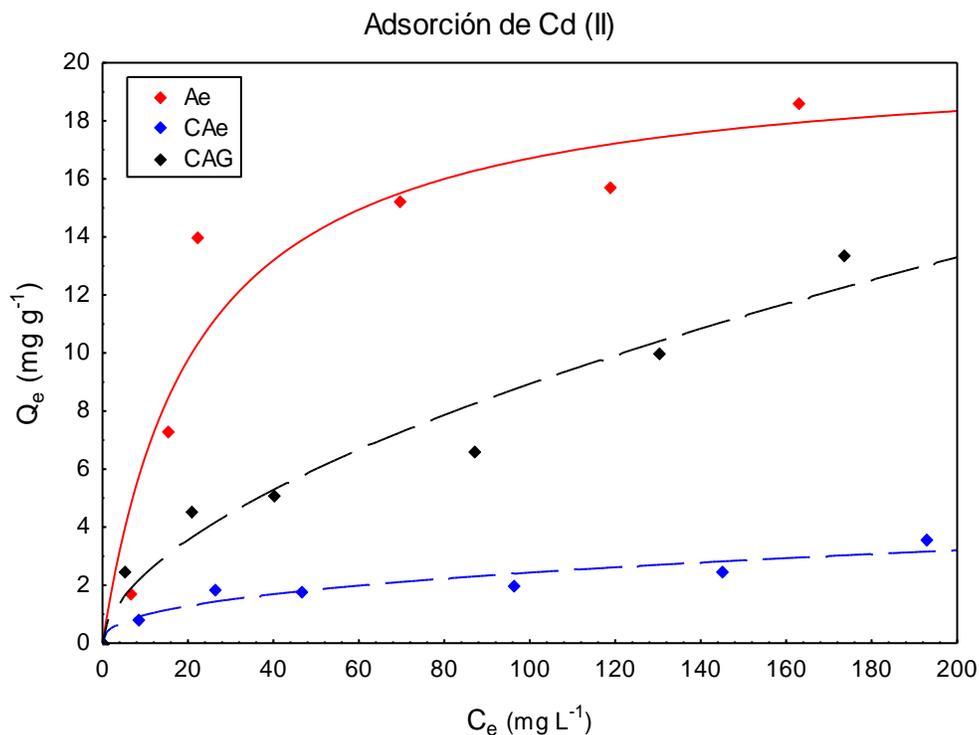


Fuente: Autor

Los datos experimentales de los sistemas de adsorción de Cd (II) (figura 39), confirman lo anterior, pues se observa que la  $q_e$  del aerogel (18,6 mg g<sup>-1</sup>) es mayor que la del carbón activado granular (13,4 mg g<sup>-1</sup>) y el carbón de aerogel (7,1 mg g<sup>-1</sup>). Los modelos de

Langmuir y Freundlich presentan un buen ajuste a los datos experimentales, confirmado por su valor  $R^2$  cercano a 1 (tabla 15).

**Figura 39:** Isotermas de adsorción de Cd (II) desde fase acuosa.



Fuente: Autor.

Las líneas representan el modelo de mejor ajuste (Langmuir: continua, Freundlich: discontinua).

**Tabla 15:** Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de Cd (II).

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
<b>Ae</b>	20,32	0,040	0,958	3,03	2,769	0,929
<b>CAe</b>	3,46	0,028	0,938	0,39	2,519	0,961
<b>CAG</b>	22,17	0,007	0,953	0,63	1,744	0,975

Fuente: Autor

Similar a lo observado con el Ni (II), la adsorción de Cd (II) está representada principalmente por la retención superficial de los cationes  $\text{Cd}^{2+}$ , pues es la especie

química de Cd (II) disponible a un pH 6 (Srivastava et al., 2009). De esta manera, el sistema de adsorción de Cd (II) usando aerogel o carbón activado granular, presenta unas condiciones más favorables para la remoción del  $\text{Cd}^{2+}$ , debido a que las superficies de estos adsorbentes se cargan negativamente (con base en su  $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ; tabla 10); favoreciendo la atracción electrostática entre los cationes Cd (II) y la superficie de estos materiales.

Se infiere que la capacidad de adsorción de Cd (II) por parte de estos adsorbentes está relacionada con la presencia de grupos superficiales de naturaleza ácida, pues el aerogel, quien posee mayor cantidad de grupos ácidos es el que mayor  $q_e$  presenta. Esta afinidad entre la superficie del aerogel y el Cd (II) puede ser comprobada con los parámetros  $K_L$  y  $n$  determinados (tabla 15). Previamente, en otros trabajos se ha reportado la afinidad de los cationes  $\text{Cd}^{2+}$  a los grupos superficiales oxigenados de carácter ácido en diferentes sistemas de adsorción (Sánchez et al., 2015; Srivastava et al., 2009; Vocciante et al., 2014). Adicionalmente, otros investigadores han registrado la interacción entre iones Cd (II) con grupos superficiales básicos durante el proceso de remoción de Cd desde fase acuosa (Rodríguez-Estupiñan et al., 2014)

En ese orden de ideas, es posible que, debido a la mayor concentración de grupos funcionales de naturaleza básica en el carbón activado granular, la  $Q_{0\text{CAG}} > Q_{0\text{Ae}}$  (22,1 y 20,3  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente). Esta hipótesis es apoyada por el ajuste de los modelos de adsorción a los datos experimentales, pues como se observa en la figura 39, la adsorción de Cd (II) sobre el carbón activado granular se ajusta mejor al modelo Freundlich, el cual describe la adsorción sobre una superficie heterogénea, cuyos grupos superficiales ácidos y básicos poseen diferentes energías de adsorción. Por el contrario, la adsorción de Cd (II) sobre el aerogel presenta un mejor ajuste al modelo Langmuir, característico de una superficie homogénea, en la que la adsorción ocurre principalmente a través de la interacción superficial entre los iones Cd (II) y los grupos oxigenados de naturaleza ácida.

En el caso del carbón de aerogel, la adsorción de Cd (II) no se ve favorecida por las condiciones experimentales, pues  $pH_{sin} < pH_{PCC CAe}$ , por lo que la superficie del adsorbente se carga positivamente, aumentando la repulsión electrostática entre el catión  $Cd^{2+}$  disuelto en la solución y la superficie. Otro factor que afecta la adsorción de Cd (II) en este material fue la ausencia de grupos superficiales de naturaleza ácida. No obstante, los grupos funcionales básicos presentes en la superficie del carbón de aerogel (tabla 10), probablemente son los encargados de posibilitar la remoción del  $Cd^{2+}$  disuelto en solución acuosa.

La tabla 16 compara la  $Q_o$  de los materiales sintetizados en este estudio con otros adsorbentes reportados en la literatura. Se observa que los materiales modificados con agentes oxidantes muestran una mayor  $q_e$  comparado con el aerogel. Asimismo, se observa que a pesar de que el carbón de aerogel tiene mejores parámetros texturales como área superficial y microporosidad (tabla 8), en comparación con el aerogel y otros adsorbentes; presenta la capacidad de adsorción de Cd (II) desde fase acuosa más baja. Lo anterior ha sido relacionado con la composición química de la superficie de este adsorbente (tabla 10). Por tanto, la adsorción de Cd (II) depende fuertemente de las características químicas del sistema de adsorción. En ese sentido, se puede observar que los adsorbentes, cascarilla de arroz y carbón activado, aumentan su capacidad de adsorción de Cd (II) cuando su superficie es enriquecida con grupos funcionales, como los oxigenados.

**Tabla 16.** Comparación entre Ae, CAe y otros adsorbentes basada en la capacidad máxima de adsorción de Cd (II) desde fase acuosa

Adsorbente	Remoción Cd (II)		Referencia
	$Q_o$	Condiciones	
Ae (catálisis ácida)	<b>20,3</b>	pH 6,	Este estudio
CAe (catálisis ácida)	<b>3,4</b>	$C_i$ 200 mg L <sup>-1</sup>	
Carbón activado	<b>19</b>	pH 6	Rodríguez-
Carbón activado tratado con HNO <sub>3</sub>	<b>22</b>	$C_i$ 500 mg L <sup>-1</sup>	Estupiñan et al, 2014

Adsorbente	Remoción Cd (II)		Referencia
	Q <sub>o</sub>	Condiciones	
Carbón activado tratado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30		
Carbón activado de piedra de albaricoque	33,5	pH 6	Kobyta et al., 2005
Carbón activado tratado con NaClO	55,2	pH 6	Sánchez et al., 2015
Carbón activado tratado con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	40,6	C <sub>i</sub> 500 mg L <sup>-1</sup>	
Musgo <i>Fontinalis antipyretica</i>	28	pH 5	Martins et al., 2004
Cascarilla de arroz	8,5		Kumar & Bandyopadhyay, 2006
Cascarilla de arroz tratada con NaOH	20,2	pH 6	
Cascarilla de arroz tratada con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16,1	C <sub>i</sub> 50 mg L <sup>-1</sup>	

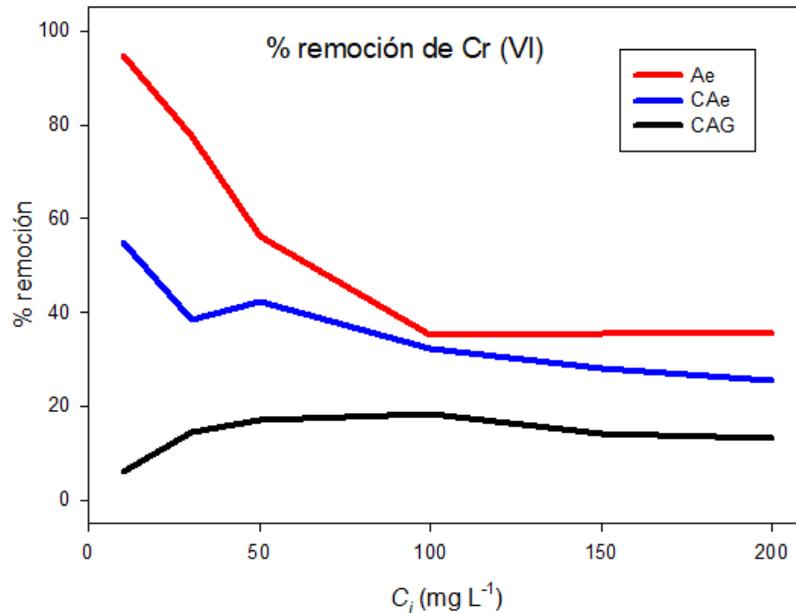
Fuente: Autor

→ Adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa

Los sistemas de adsorción de Cr (VI) evaluados, presentan un comportamiento más complejo con relación a los de Ni (II) y Cd (II). Debido a que posiblemente el proceso de adsorción del Cr (VI) que se llevó a cabo en los adsorbentes, haya incluido la reducción del ion metálico a Cr (III) y su posterior adsorción; como ha sido reportado por otros investigadores (Mohan & Pittman, 2006). Sin embargo, los métodos y procedimientos usados no permitieron identificar bajo qué forma se adsorbió el Cr (VI) en los sistemas evaluados. No obstante, los resultados sí permiten hacer inferencias sobre los posibles procesos de adsorción presentados.

En la figura 40 se puede observar el porcentaje de remoción determinado para cada sistema de adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa. Nuevamente el aerogel fue el material que mayor porcentaje de remoción presentó (95 %), seguido por el carbón de aerogel (58 %) y el carbón activado granular (20 %).

**Figura 40.** Porcentaje de remoción de Cr (VI) en sistemas de adsorción simple.



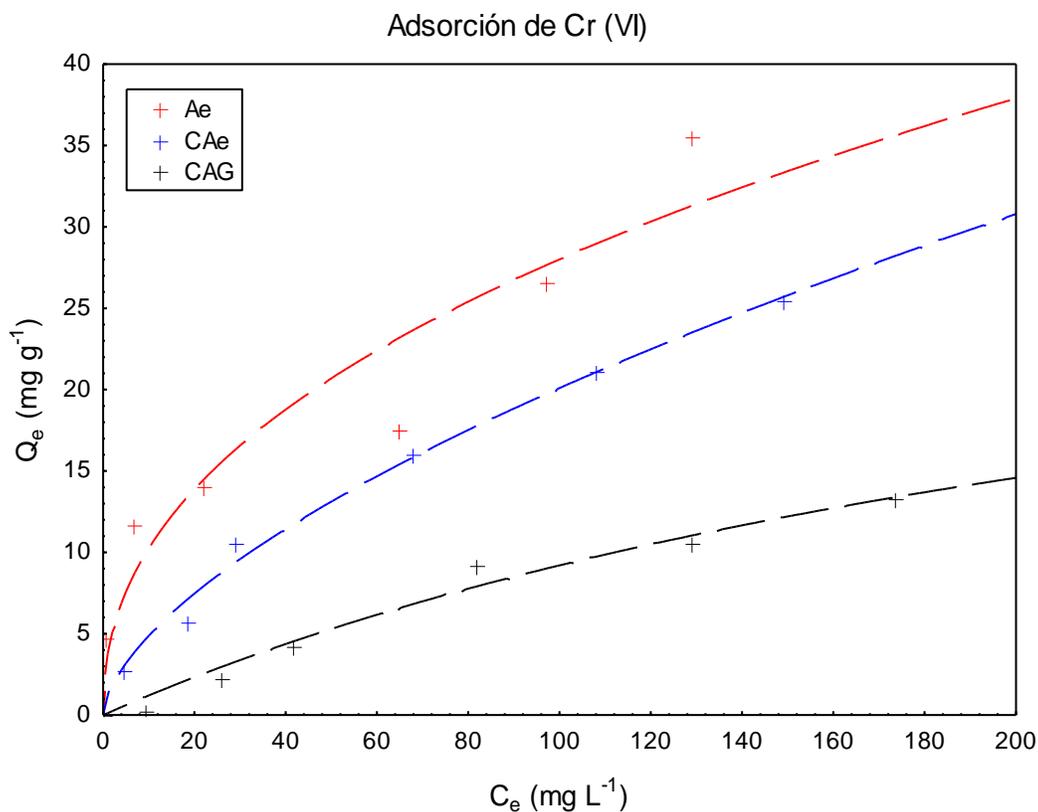
Fuente: Autor

Para comprender los fenómenos ocurridos durante la remoción de Cr (VI) en los sistemas de adsorción desde fase acuosa evaluados, se debe tener en cuenta el comportamiento del ion Cr (VI) y su especiación química de acuerdo con el pH solución (figura 35.b). Acorde a Mohan & Pittman, (2006), la especie de Cr (VI) presente en la solución con un pH 6 y una concentración de Cr (VI) inferior a 1 g L<sup>-1</sup>, es el anión HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Mientras que a un pH > 6, el anión disponible es CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> También es importante resaltar que el Cr (VI) puede ser reducido a Cr (III) en condiciones ácidas, cuando hay mayor disponibilidad de H<sup>+</sup> en la solución (Di Natale et al., 2015).

Bajo este contexto se interpretaron los datos experimentales de adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa (ver figura 41). Se observa que el aerogel es el material que presenta una mayor adsorción de Cr (VI), registrando una  $q_e$  de 35,5 mg g<sup>-1</sup>. Por su parte, los adsorbentes carbón de aerogel y carbón activado granular también fueron capaces de adsorber Cr (VI) disuelto (25,8 mg g<sup>-1</sup> y 13,6 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente), pero en una menor cantidad que el aerogel. Lo anterior también es confirmado por los parámetros determinados por los modelos Langmuir y Freundlich, específicamente  $Q_0$  y  $K_F$  (tabla

17), relacionados con la capacidad de adsorción de los sistemas evaluados; los cuales muestran el siguiente orden: aerogel > carbón de aerogel > carbón activado granular. Cabe resaltar que el modelo Freundlich fue el que mejor ajuste presentó en los tres sistemas de adsorción simple de Cr (VI) evaluados..

**Figura 41.** Isotermas de adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa.



Fuente: Autor

Las líneas representan el modelo de mejor ajuste (Langmuir: continua, Freundlich: discontinua).

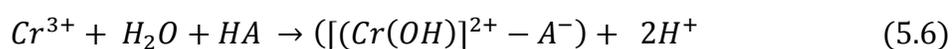
**Tabla 17.** Parámetros de los modelos aplicados a la adsorción de Cr (VI).

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>0</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
<b>Ae</b>	41,95	0,020	0,924	3,75	2,291	0,964
<b>CAe</b>	41,64	0,009	0,992	1,18	1,624	0,996
<b>CAG</b>	35,12	0,003	0,986	0,21	1,242	0,991

Fuente: Autor

Como se mencionó anteriormente, la adsorción del Cr (VI) es más compleja. Pues las condiciones experimentales usadas y las características químicas de los sistemas de adsorción evaluados (adsorbato, adsorbente y solución), hacen posible que el Cr (VI) y el Cr (III), hayan estado presentes de manera simultánea en la solución con sus diferentes especies químicas. Implicando diferentes formas de adsorción de Cr para cada material. Según Di Natale et al., (2015), en una solución de Cr (VI) preparada a partir de  $K_2Cr_2O_7$  y ajustada a un pH de 6, se puede presentar la reducción del Cr (VI) a Cr (III), en una proporción muy baja (7 %), la cual aumenta considerablemente a medida que disminuye el pH (90% a  $pH < 4$ ).

En el caso del aerogel, se debe tener en cuenta que es el adsorbente que posee mayor cantidad de grupos superficiales ácidos (tabla 10), el cual presenta una superficie cargada negativamente en el sistema evaluado ( $pH_{sln} > pH_{PCC Ae}$ ); generando unas condiciones favorables para la interacción con cationes metálicos disueltos ( $M^+$ ). Entonces, se infiere que, en un primer momento el aerogel adsorbe la pequeña fracción disponible de Cr (III), promoviendo la liberación de  $H^+$  al medio acuoso, lo cual favorece la reducción de Cr (VI). Entonces, a medida que disminuye el pH, aumenta la disponibilidad de las especies químicas de Cr (III), las cuales son fijadas a la superficie del adsorbente de la siguiente manera:



Los cambios evidenciados en el pH de las soluciones de Cr (VI), los cuales se determinaron al finalizar el proceso de adsorción (datos no incluidos), apoyaron este posible mecanismo de adsorción propuesto; pues el pH disminuye en los sistemas de adsorción de Cr (VI) donde se emplea el aerogel.

Por otra parte, es posible que los grupos superficiales básicos del aerogel y el carbón activado granular generen un aporte en la remoción de Cr (VI), mediante la interacción entre las nubes de electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos del aerogel y los cationes de Cr (III) disueltos en la solución acuosa. Este posible mecanismo de adsorción ha sido

reportado previamente (Rivera-Utrilla & Sánchez-Polo, 2003), y está basado en la capacidad que tienen los electrones  $\pi$  de actuar como bases de Lewis. Así, es posible que tanto los grupos superficiales ácidos, como los básicos del aerogel y el carbón activado granular; sean capaces de remover el Cr (VI) disuelto, y que por esta razón los datos experimentales de la adsorción de Cr (VI) presenten un mejor ajuste al modelo Freundlich, característico de adsorbentes con superficies heterogéneas.

La adsorción de Cr (VI) desde solución acuosa por parte del carbón de aerogel es atribuida principalmente a la fijación de especies aniónicas de Cr (VI), como  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; pues bajo las condiciones experimentales empleadas,  $\text{pH}_{\text{sln}} < \text{pH}_{\text{PCC CAe}}$ , la superficie del sólido se carga positivamente; aumentando las fuerzas de atracción electrostáticas entre los aniones de Cr (VI) y el adsorbente. Se descarta la posibilidad de la reducción del Cr (VI) a Cr (III) con base en el pH final de las soluciones de Cr (VI); pues se encontró que el pH aumentó hasta un valor cercano a 7 en todos los sistemas en los que se usa el carbón de aerogel como adsorbente.

Este aumento en el pH es causado por la adsorción del anión  $\text{HCrO}_4^-$ , pues la fijación de este anión de Cr (VI) a la superficie del carbón de aerogel implica la liberación de iones  $\text{OH}^-$  a la solución (Sarin & Pant, 2006). De esta manera, es posible que también se ocurra la adsorción del anión  $\text{CrO}_4^{2-}$ , el cual tiende a estar disponible en un rango de pH entre 6,5 – 14 (Mohan & Pittman, 2006). Además, el  $\text{CrO}_4^{2-}$  tiene una mayor carga neta que los otros aniones de Cr (VI), por lo cual su adsorción se ve favorecida, especialmente porque el  $\text{pH}_{\text{sln}} < \text{pH}_{\text{PCC CAe}}$  (Di Natale et al., 2015).

Teniendo en cuenta la presencia de los grupos básicos en la superficie del carbón de aerogel, es probable que se presente una interacción entre las nubes de electrones  $\pi$  y los cationes Cr (III) que estén disponibles al inicio de la adsorción cuando el pH es 6. Pues previamente se ha reportado este mecanismo en otros adsorbentes con superficie básica bajo condiciones poco favorables, por ejemplo  $\text{pH}_{\text{sln}} < \text{pH}_{\text{PCC}}$  (Rivera-Utrilla & Sánchez-Polo, 2003). Entonces, a pesar de que hay repulsión electrostática entre la superficie del carbón de aerogel de carga positiva, y la pequeña fracción inicial de Cr (III),

es posible que la adsorción de estos iones metálicos se presente a través de la interacción con los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos del sólido poroso. No obstante, se considera que esta interacción puede ser baja, teniendo en cuenta que el pH final de las soluciones de Cr (VI) aumenta casi hasta 7 y por ende, no permite la reducción de Cr (VI). El modelo de Freundlich tiene un mejor ajuste a estos sistemas de adsorción de Cr (VI) usando carbón de aerogel; lo cual apoya la propuesta acerca de que la adsorción de Cr (VI) ocurre en una superficie heterogénea cuyos sitios de adsorción presentan una distribución irregular de energía (Foo & Hameed, 2010).

En la figura 41 se puede apreciar que el carbón activado granular es el adsorbente que registra menor capacidad de adsorción de Cr (VI) disuelto en fase acuosa. Teniendo en cuenta las condiciones experimentales usadas y la especiación química del Cr (VI) (figura 35.b), se infiere que la remoción de este ion metálico por parte del carbón activado granular se da principalmente, mediante la adsorción de los aniones  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; a pesar de la repulsión electrostática generada por la carga negativa de la superficie del carbón activado granular ( $\text{pH}_{\text{sln}} > \text{pH}_{\text{PCC CAG}}$ ). De igual manera, se consideró que una pequeña fracción de Cr (III) disponible al inicio del proceso ( $\text{pH} = 6$ ) pudo haber sido adsorbida, debido a la afinidad por especies catiónicas que exhibe la superficie con carga negativa del carbón activado granular. Asimismo se descartó un aumento en las especies de Cr (III), pues el pH final de estos sistemas de adsorción fue cercano a 7,5 (datos no incluidos). Lo anterior, también sugiere que es muy probable que el carbón activado granular remueva aniones  $\text{CrO}_4^{2-}$  de la solución, pues éstos se encuentran disponibles a un pH cercano a 7 y además, se adsorben más fácilmente que los otros aniones de Cr (VI) (Di Natale et al., 2015).

En ese orden de ideas, se consideró que estas condiciones experimentales ( $\text{pH}_{\text{sln}} > \text{pH}_{\text{PCC CAG}}$ ) pueden afectar la capacidad de adsorción del carbón activado granular; demostrando que los iones  $\text{H}^+$  presentes en la solución tienen un rol decisivo en la adsorción de Cr (VI) (Di Natale et al., 2015; Mohan & Pittman, 2006)

En la tabla 18 se comparan las capacidades de adsorción de los materiales sintetizados en este trabajo (aerogel y carbón de aerogel), con otros adsorbentes usados en la remoción del Cr (VI) disuelto en agua. Se observa que todos los estudios de los sistemas de adsorción fueron ejecutados bajo condiciones ácidas (pH < 7). Evidenciando la fuerte influencia que tiene el pH en los sistemas de adsorción en los que se incluye este ion metálico.

**Tabla 18.** Comparación entre Ae, CAe y otros adsorbentes basada en la capacidad máxima de adsorción de Cr (VI) desde fase acuosa

Adsorbente	Remoción Cr (VI)		Referencia
	Q <sub>o</sub>	Condiciones	
Ae (catálisis ácida)	<b>41,9</b>	pH 6	Este estudio
CAe (catálisis ácida)	<b>41,6</b>	Ci 200 mg L <sup>-1</sup>	
Carbón activado sin modificar	<b>13,2</b>	pH 4	AL-Othman et al., 2012
Carbón activado tratado con KOH	<b>16,2</b>	Ci 100 mg L <sup>-1</sup>	
Carbón activado granular	<b>11</b>	pH 6 Ci 50 mg L <sup>-1</sup>	Di Natale et al., 2015
Alga <i>Oedogonium hatei</i>	<b>28,9</b>	pH 2	Gupta & Rastogi, 2009
Alga <i>Oedogonium hatei</i> tratada con HCl	<b>30,3</b>	Ci 100 mg L <sup>-1</sup>	
Corteza de eucalipto	<b>45</b>	pH 2 Ci 250 mg L <sup>-1</sup>	Sarin & Pant, 2006

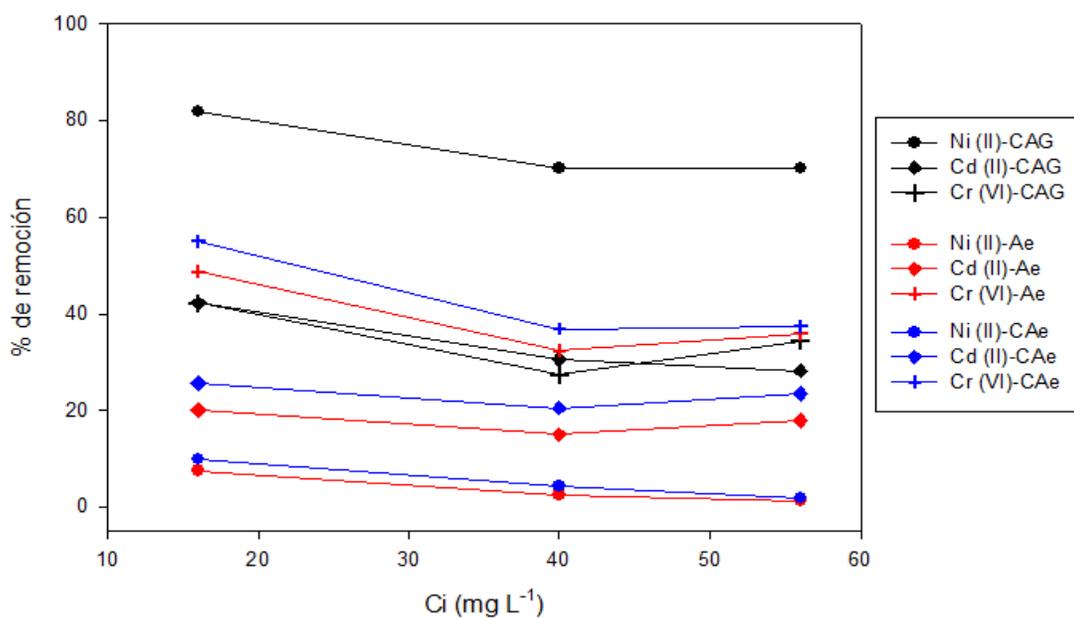
Fuente: Autor

Los valores de  $q_e$  obtenidos por diferentes tipos de materiales adsorbentes indican que el aerogel es un material poroso prometedor para ser incluido en procesos de remoción de Cr (VI) disuelto en fase acuosa. Al mismo tiempo, el carbón de aerogel presenta una  $q_e$  mayor que los carbones activados antes y después de ser tratados con agentes químicos. Adicionalmente, el cuadro permite deducir que el enriquecimiento de las superficies de los adsorbentes con grupos funcionales mejora su capacidad de fijar Cr

(VI). Esto también es confirmado al comparar el aerogel y el carbón de aerogel; puesto que el primero posee mayor cantidad de grupos superficiales ácidos y básicos, y tiene un mejor desempeño en la remoción de Cr (VI). En ese sentido, se infiere que la adsorción de Cr (VI) desde solución acuosa es un proceso que depende principalmente de las características químicas del sistema, lo cual va a determinar las interacciones de afinidad o repulsión entre el adsorbato y el adsorbente.

**5.3.2. Sistemas de adsorción competitiva:** Para evaluar los sistemas de adsorción competitiva de los iones metálicos Ni (II), Cd (II) y Cr (VI) se emplean las ecuaciones 5.1 y 5.2 con los datos experimentales. Así, se logra determinar el *porcentaje de remoción* (figura 42) y la *capacidad de adsorción* (tabla 19) de los sistemas de adsorción competitiva evaluados. Con base en las variaciones en la  $q_e$  y el porcentaje de remoción, se logra evidenciar que hay competencia entre los iones metálicos por lo sitios de adsorción. Para comprender de manera adecuada la afinidad establecida entre los adsorbatos y los adsorbentes, se toman en consideración algunas propiedades de los metales incluidos en los sistemas de adsorción competitiva (tabla 20).

**Figura 42.** Porcentaje de remoción determinado para los sistemas de adsorción competitiva usando Ae, CAe y CAG.



Fuente: Autor

**Tabla 19.** Capacidad de adsorción ( $q_e$ ) determinada para los sistemas de adsorción competitiva de usando Ae, CAe y CAG.

		$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )			
		<b>Muestra</b>	<b>Ae</b>	<b>CAe</b>	<b>CAG</b>
<b>Ion metálico</b>	Ni (II)		0,37	0,48	19,59
	Cr (VI)		10,04	10,48	9,61
	Cd (II)		5	6,55	7,9

Fuente: Autor

**Tabla 20.** Propiedades de los metales usados en los sistemas de adsorción competitiva.

		<b>METAL</b>		
<b>Propiedades</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cd</b>	
Electronegatividad	1,6	1,8	1,7	
Radio iónico (nm)	0,069	0,078	0,097	
Peso atómico (g mol <sup>-1</sup> )	51,9	58,7	112,4	

Teniendo en cuenta las propiedades de cada metal, se puede esperar que aquel que posea el radio iónico más pequeño (Cr) sea fijado en la superficie del adsorbente en mayor proporción; con base en que este metal tendría más fácil acceso al área interna del adsorbente y en especial, a los poros más pequeños del material (Srivastava et al., 2009). No obstante, el PSD de los tres adsorbentes determinado mediante los modelos DFT, demuestra que el diámetro promedio de los poros es superior a 0,1 nm (tabla 9). Así que, en teoría, los tres iones metálicos tienen la posibilidad de ingresar a los poros de los adsorbentes.

Así mismo, se puede esperar que el metal con mayor electronegatividad, Ni, sea capaz de generar mayor interacción con los grupos superficiales, y por consiguiente, presentar una mayor remoción. Sin embargo, como se evidencia en esta investigación, las interacciones superficiales son complejas pues dependen de diversos factores del sistema; especialmente de las características químicas del adsorbente, el adsorbato y la solución.

En ese sentido, se observa que en el sistema de adsorción competitiva usando aerogel, hubo una mayor afinidad por el Cr (VI), pues el porcentaje de remoción de este ion metálico fue de 50%, y la capacidad de adsorción registrada fue  $10 \text{ mg g}^{-1}$ . Es muy probable que el Cr (VI) disuelto en la solución haya sido reducido a Cr (III) y posteriormente adsorbido, pues se registra una disminución en el pH final de la solución; así como sucede en el sistema de adsorción simple de Cr (VI) usando el aerogel. Entonces, con un  $\text{pH}_{\text{sln}} > \text{pH}_{\text{PCC Ae}}$ , la superficie del adsorbente desarrolla mayor atracción electrostática por los cationes metálicos, especialmente por las especies de Cr (III); pues al tener un radio iónico más pequeño que Ni (II) y Cd (II), ingresa con mayor facilidad a los poros del adsorbente. La drástica disminución en la adsorción de Ni (II) (tabla 20), demuestra que el Cr (VI) y el Cd (II) generan una fuerte competencia por los sitios de adsorción, representados por grupos funcionales oxigenados de naturaleza ácida con los cuales tienen afinidad (Mohan & Pittman, 2006).

La adsorción del Cd (II) sobre el aerogel desde solución competitiva también se ve afectada por la competencia del Cr (VI), pues previamente se ha reportado que los sitios de adsorción del Cd (II) son los grupos oxigenados de naturaleza ácida, con especial afinidad hacia los grupos fenólicos (Sánchez et al., 2015). No obstante, el efecto competitivo del Cr (VI) puede verse atenuado por la adsorción de Cd (II) a través de grupos superficiales de naturaleza básica presentes en la superficie del aerogel (Rodríguez-Estupiñan et al., 2014) Así mismo, es posible que los grupos básicos del aerogel favorezcan la adsorción de Cr (VI), teniendo en cuenta la posible reducción a Cr (III) y su posterior adsorción a través del mecanismo de interacción entre cationes de Cr (III) y los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos (Rivera-Utrilla & Sánchez-Polo, 2003).

El carbón de aerogel presenta un comportamiento similar al aerogel, pues en solución competitiva remueve los iones metálicos en el siguiente orden: Cr (VI) > Cd (II) > Ni (II). Sin embargo, es importante resaltar que en este sistema de adsorción el Cr (VI) no se reduce, pues se observa que el pH de las soluciones múltiples aumenta a 7 al final de la adsorción. De esta manera, los aniones de Cr (VI) son adsorbidos en mayor proporción ( $10,48 \text{ mg g}^{-1}$ ) que el Cd (II) y el Ni (II) ( $6,55$  y  $0,48$  respectivamente). La mayor afinidad

por estos iones se debe a que la superficie del carbón de aerogel se carga positivamente durante el proceso de adsorción ( $\text{pH}_{\text{sln}} < \text{pH}_{\text{PCC CAe}}$ ), favoreciendo la atracción electrostática entre los aniones de Cr (VI) disueltos y la superficie del adsorbente. Por el contrario, estas condiciones aumentan la repulsión entre la superficie y los cationes de Ni (II) y Cd (II), afectando directamente la adsorción de éstos.

Adicionalmente, la ausencia de grupos oxigenados de naturaleza ácida en el carbón de aerogel, dificulta aún más la adsorción de Ni (II); y al mismo tiempo permite evidenciar que la remoción está limitada por la presencia de este tipo de grupos superficiales (Rodríguez-Estupiñán et al., 2011). Los datos indican que el Cd (II) es adsorbido por el carbón de aerogel mediante la interacción con los grupos superficiales de naturaleza básica. También se infiere que en este sistema de adsorción no se presenta competencia entre los aniones de Cr (VI) y los cationes de Cd (II) por los sitios de adsorción básicos, con base en que el carbón de aerogel adsorbe mayor cantidad de Cd (II) en solución competitiva ( $6,55 \text{ mg g}^{-1}$ ) que el aerogel ( $5 \text{ mg g}^{-1}$ ), a pesar de que ambos tienen un contenido de grupos superficiales básicos bastante similar (tabla 10).

En el caso del carbón activado granular, se puede evidenciar una fuerte competencia entre los iones Ni (II) y Cd (II) por los sitios de adsorción, compuestos principalmente por los grupos oxigenados de carácter ácido. Al igual que en otras investigaciones, la adsorción del Ni (II) es mayor a la del Cd (II) (Sánchez et al., 2015; Vocciante et al., 2014). Esto es atribuido a las propiedades del Ni, pues su radio iónico es más pequeño comparado con el Cd (tabla 20); favoreciendo la interacción del Ni (II) con los sitios de adsorción (Sharma et al., 2007).

Por otra parte, el Cr (VI) no es considerado en dicha competencia, pues en este sistema de adsorción múltiple el pH final aumenta a 7, impidiendo la reducción del Cr (VI). Por tanto, las especies químicas de Cr (VI) disponibles son los aniones  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; los cuales no compiten por los sitios de adsorción de carácter ácido. El carbón activado granular presenta un buen desempeño en la remoción de Cr (VI), a pesar de que se

presenten fuerzas de repulsión entre la superficie del adsorbente cargada negativamente y los aniones de Cr (VI).

En ese orden de ideas, esta investigación acerca de la adsorción de los iones metálicos Ni (II), Cd (II) y Cr (VI) sobre los tres adsorbentes: aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular revela que el proceso de remoción de los iones metálicos depende en primera medida de las características químicas de los componentes del sistema, es decir, del adsorbato, el adsorbente y la solución. Los sistemas de adsorción simple comprueban esto, pues el carbón de aerogel con menor cantidad de grupos superficiales retiene menor cantidad de los iones metálicos Ni (II) y Cd (II). Por el contrario, los sólidos porosos aerogel y carbón activado granular, quienes poseen superficies con mayor cantidad de grupos superficiales básicos y ácidos, demuestran un mejor desempeño en la adsorción de Ni (II), Cd (II) y Cr (VI).

El pH de la solución es otro factor importante durante la adsorción de los iones metálicos, pues la disponibilidad de las especies químicas de Cr (VI), Cd (II) y Ni (II) varían según el valor de este parámetro. Así mismo, el pH de la solución incide fuertemente en la presencia las fuerzas electrostáticas de atracción o repulsión entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

Bajo las condiciones experimentales usadas, el aerogel se muestra como un adsorbente promisorio para la remoción de los iones metálicos Cr (VI) y Ni (II) en soluciones simples. Sin embargo, en soluciones múltiples su desempeño se ve reducido por la competencia entre los tres iones metálicos por los sitios de adsorción, representados especialmente por grupos superficiales oxigenados de naturaleza ácida.

Por el contrario, en los sistemas de adsorción competitiva usando carbón de aerogel y carbón activado granular, la competencia entre los tres iones metálicos por los sitios de adsorción ácidos disminuye, pues el Cr (VI) está presente como aniones. Por tanto, la competencia por estos grupos oxigenados superficiales se da entre los cationes de Ni (II) y Cd (II). A pesar de esto, se infiere que la adsorción del Cd (II) no se ve muy afectada,

pues éste también es capaz de interactuar con sitios de adsorción de naturaleza básica (Rodríguez-Estupiñán et al., 2014).

En ese orden de ideas, los materiales sintetizados en este trabajo: aerogel y carbón de aerogel, son adsorbentes prometedores para ser incluidos en procesos de remoción de iones metálicos disueltos en agua. No obstante, aún quedan algunos aspectos por aclarar, por ejemplo, la distribución de los grupos oxigenados de naturaleza ácida (carboxílicos, lactónicos, fenólicos) en la superficie de estos sólidos porosos. Los resultados de este estudio representan un aporte que permite comprender, profundizar y mejorar los sistemas de adsorción de los iones metálicos Ni (II), Cr (VI) y Cd (II) cuando se emplean aerogeles y carbones de aerogel como adsorbentes.

## 6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación representan una contribución al estudio y desarrollo de materiales adsorbentes con una potencial aplicación en los procesos de descontaminación del agua afectada por la acumulación de iones metálicos como Ni (II), Cd (II) y Cr (VI). Durante este estudio fue posible realizar una síntesis eficiente en el tiempo de un aerogel orgánico, mediante el uso de un catalizador ácido fuerte como el HCl. Este catalizador favorece la rápida polimerización de la estructura al aumentar la electrofilia del formaldehído.

Por otra parte, se logra determinar que los tres adsorbentes estudiados: aerogel, carbón de aerogel y carbón activado granular, poseen características texturales adecuadas para ser empleados en procesos de remoción de iones metálicos, pues presentan buena área superficial ( $500 - 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), y una distribución de tamaño de poro que permite el acceso y difusión del adsorbato al interior de los adsorbentes.

Los materiales obtenidos se describen como sólidos meso- y microporosos (aerogel y carbón de aerogel), y principalmente microporosos (carbón activado granular). El aumento en la microporosidad de los adsorbentes es asociado al proceso de carbonización. Adicionalmente, este proceso es responsable de inducir cambios importantes en las características químicas del carbón de aerogel, pues éste pierde sus grupos oxigenados de naturaleza ácida durante este tratamiento, a causa de la estabilidad térmica de los grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos, carbonilo y quinona (entre  $470 \text{ K} - 1100 \text{ K}$ ). Lo anterior se confirma con los resultados de los análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja, titulación Boehm y calorimetrías de inmersión.

Durante la adsorción de los iones metálicos Ni (II), Cd (II) y Cr (VI) se observa que unas buenas características texturales no son suficientes para presentar una buena capacidad de adsorción de estos compuestos químicos. Se demuestra que dicha capacidad de

adsorción depende principalmente de las características químicas de los componentes del sistema de adsorción: adsorbato, adsorbente y medio acuoso.

De esta manera, se asocia la presencia y cantidad de grupos oxigenados en la superficie de los adsorbentes, con su capacidad de adsorber de iones metálicos. Esta capacidad es atribuida especialmente a los grupos superficiales de naturaleza ácida, pues se puede apreciar que cuando el carbón de aerogel pierde este tipo de grupos a causa de la carbonización, su capacidad de adsorción de los iones Ni (II) y Cd (II) se reduce. Asimismo, se logra evidenciar que los grupos superficiales de naturaleza básica generan un aporte en la capacidad de adsorción de iones metálicos por parte de los sólidos porosos estudiados.

Otra característica química del sistema de adsorción que influye fuertemente durante el proceso es el pH de la solución; pues con base en este pueden estar o no disponibles, diferentes especies químicas de los iones metálicos; en especial de Cr, pues éste tiene una especiación más compleja que Ni y Cd. En este sentido, el  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  de los adsorbentes adquiere mucha importancia, pues puede favorecer o afectar la afinidad entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Debido al establecimiento de interacciones electrostáticas en el sistema de adsorción según el pH del medio acuoso.

Finalmente, los datos experimentales de los sistemas de adsorción simples demuestran que el aerogel es un adsorbente promisorio para ser empleado en la remoción de los iones metálicos Ni (II) y Cr (VI) disueltos en agua. Por su parte, el carbón de aerogel demuestra ser muy útil para la remoción Cr (VI) desde fase acuosa. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los sistemas de adsorción competitiva revelaron que los tres iones metálicos compiten por los mismos sitios de adsorción.

A pesar de que en la literatura se han reportado otros adsorbentes con mayor capacidad de adsorción de estos iones metálicos, p. ej., carbones activados modificados con agentes oxidantes; la capacidad de adsorción de los iones Ni (II) y Cr (VI) por parte del aerogel, y de Cr (VI) por parte del carbón de aerogel, son superiores a la de otros sólidos

porosos sintetizados. Adicionalmente, estos datos experimentales son útiles como punto de partida para el diseño y mejora de sistemas de adsorción de iones metálicos donde se incluyen este tipo de materiales. Además, representan uno de los escasos aportes relacionados con la aplicación ambiental de los aerogeles y carbones de aerogel sintetizados mediante catálisis ácida.

## RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y la necesidad por desarrollar sistemas de remoción de iones metálicos disueltos en agua que sean eficientes, se plantean las siguientes recomendaciones:

- Emplear otras técnicas de caracterización química que permitan cuantificar los tipos de grupos superficiales oxigenados presentes en la superficie de los adsorbentes. Con el fin de establecer de manera específica, que grupos superficiales están implicados en la adsorción de cada ion metálico.
- Realizar estudios de regeneración de los adsorbentes aerogel y carbón de aerogel y evaluar el porcentaje de recuperación de estos sólidos, con el fin de establecer si es posible usarlos en ciclos consecutivos de adsorción de iones metálicos.
- Evaluar una metodología que permita recuperar los iones metálicos adsorbidos, para que puedan ser empleados nuevamente en procesos productivos e industriales.
- Efectuar modificaciones en la química superficial del aerogel y el carbón de aerogel, usando compuestos químicos que permitan aumentar la cantidad de grupos superficiales, y así promover la interacción adsorbente-ion metálico. Para dicho fin se recomienda anclar grupos oxigenados, amino o quelantes en la superficie de estos sólidos porosos.

## REFERENCIAS

- Abida-Begum, A.; Ramaiah, M.; Khan, I. & Veena, K. (2009). Heavy metal pollution and chemical profile of Cauvery river water. *E-Journal of Chemistry*, 6(1): 47-52.
- Aggarwal, D.; Goyal, M. & Bansal, R.C. (1999). Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon*, 37(12): 1989–1997.
- Agudelo, S. & Duarte, M. (1994). Chromium evaluation in work atmospheres in and industry of tanneries and one of galvanoplasty. *Revista Colombiana de Química*, 23(2): 69–79.
- Aktar, M.; Paramasivam, M.; Ganguly, M.; Purkait, S. & Sengupta, D. (2010). Assessment and occurrence of various heavy metals in surface water of Ganga river around Kolkata: a study for toxicity and ecological impact. *Environ Monit Assess*, 160(1-4): 207-213.
- Alcamo, J.; Döll, P.; Henrichs, T.; Kaspar, F.; Lehner, B.; Rösch, T. & Siebert, S. (2003) Global estimates of water withdrawals and availability under current and future “business-as-usual” conditions. *Hydrological Sciences Journal*, 48(3): 339-348.
- Alcamo, J.; Flörke, M. & Märker, M. (2007). Future long-term changes in global water resources driven by socio-economic and climatic changes. *Hydrological Sciences Journal*, 52(2): 247-275.
- Ali, I. & Gupta, V.K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc*, 1(6): 2661-2667.
- Al-Muhtaseb, B.S. & Ritter, J. (2003). Preparation and properties of resorcinol ± formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 2: 101–114.
- AL-Othman, Z.A.; Ali, R. & Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 184: 238–247.
- Amaringo-Villa, F. A. & Hormaza-Anaguano, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria Y Ambiental*, 4(2): 27–36.

- Aranberri, I. & Bismarck, A. (2007). Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo. *Anales de Química*, 103(2): 23–27.
- Arnell, N.W. (1999). Climate change and global water resources. *Global Environmental Change*, 9: S31-S49.
- Arnell, N.W.; Lindberg, F. & Grimmond, C.S.B. (1999). Climate change and global water resources. *Global Environmental Change*, 9(June): S31–S49.
- Azizullah, A.; Khattak, M. N.; Richter, P. & Hader, D. P. (2011). Water pollution in Pakistan and its impact on public health--a review. *Environ Int*, 37(2): 479-497.
- Ballén-Segura, M.; Rodríguez, L.H.; Ospina, D.P.; Bolaños, A.V. & Pérez, K. (2016). Using *Scenedesmus* sp. for the phycoremediation of tannery wastewater. *Tecciencia*, 12(21): 69–75.
- Berner, K. E. & Berner, R.A. (2012). Introduction to the global environment: The water and energy cycles and atmospheric and oceanic circulation, en Berner, E. & Berner, R.A. Editores, *Global environment: water, air and geochemical cycles*. Princeton University Press: New Jersey, USA.
- Boehm, H.P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2):145–149.
- Brandt, R. & Fricke, J. (2004). Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350: 131-135.
- Cain, D.J.; Luoma, S.N. & Wallace, W.G. (2004). Linking metal bioaccumulation of aquatic insects to their distribution patterns in a mining-impacted river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(6): 1463–1473.
- Campos, N.H. (1990). La contaminación por metales pesados en la Ciénaga Grande de Santa Marta, Caribe Colombiano. *Caldasia*, 16(77): 231–243.
- Cavallet, L.E.; de Carvalho, S. & Fortes-Neto, P. (2013). Metais pesados no rejeito e na água em área de descarte de resíduos sólidos urbanos. *Revista Ambiente E Agua*, 8(3): 229–238.

- Chandra, P. & Kulshreshtha, K. (2004). Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. *The Botanical Review*, 70(3): 313-327.
- Chávez-Porras, Á. (2010). Descripción de la nocividad del Cromo proveniente de la industria curtiembre y las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17): 41–50.
- Chávez-Porras, Á.; Cristancho-Montenegro, D.L., & Ospina-Granados, É.A. (2009). Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 8(14): 39–50.
- Chuah, T.G.; Jumariah, A.; Azni, I.; Katayon, S.; Thomas-Choong, S.Y. (2005). Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175(3): 305-316.
- Cortés, J.C.; Giraldo, L.; García, A.A.; García, C. & Moreno-Piraján, J.C. (2008). Oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales. *Revista Colombiana de Química*, 37(1): 55-65.
- Cuberos, E., Rodríguez, A.I. & Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de cuertiembres en Bogotá, Colombia. *Revista de Salud Pública*, 11(2): 278–289.
- De Philippis, R.; Colica, G. & Micheletti, E. (2011). Exopolysaccharide-producing cyanobacteria in heavy metal removal from water: Molecular basis and practical applicability of the biosorption process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 92(4): 697–708.
- Denoyel, R.; Rouquerol, F. & Rouquerol, J. (2008). Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution, en Bottani, E.J. & Tascón, J.M. Editores, *Adsorption by Carbons*. Elsevier.
- Di Natale, F.; Erto, A.; Lancia, A. & Musmarra, D. (2015). Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 281: 47–55.
- Dong, W. & Dunn, B. (1998). Sol–gel synthesis and characterization of molybdenum oxide gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225: 135–140.

- Dos Santos I. N.; Horbe, A.M.; da Silva, M. S. & Miranda, S. A. (2006). Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do rio Taruma e afluentes. *Acta Amazonica*, 36(2): 229-236
- Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z. & Shen, J. (2013). A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, 6: 941-968.
- Duruibe, J.O.; Ogwuegbu, M.O.C. & Egwurugwu, J. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5): 112-118.
- Eid, J.; Pierre, A.C. & Baret, G. (2005). Preparation and characterization of transparent Eu doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel monoliths, for application in luminescence. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(3): 218–227.
- Fairén-Jimenez, D. (2008). *Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)* (Tesis Doctoral). Universidad de Granada, Granada, España.
- Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marín, F. & Moreno-Castilla, C. (2006) Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon*, 44(11): 2301-2307.
- Figueiredo, J.L. & Pereira, M.F.R. (2010). The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 150: 2–7.
- Fiol, N. & Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, 7(1): 79–84.
- Fonseca-Correa, R.; Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2017). Comparison of PSD of carbon aerogels obtained by QSDFT and immersion calorimetry at different resorcinol/catalyst ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248: 164-172.
- Fonseca-Correa, R.A.; Murillo-Acevedo, Y.S.; Giraldo-Gutiérrez, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2016). Microporous and mesoporous materials in decontamination of water process, en Dariani, R.S., Editor, *Microporous and Mesoporous Materials*. InTech.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156: 2–10.
- Fu, F. & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage*, 92(3): 407-418.
- García-Cuello, V.; Vargas-Delgadillo, D.; Murillo-Acevedo, Y.; Cantillo-Castrillon, M.;

- Rodríguez-Estupiñán, P.; Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2011). Thermodynamic of the interactions between gas-solid and solid-liquid on carbonaceous materials, en Moreno-Piraján J.C., Editor, *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*. InTech.
- Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2009). Relación entre el efecto hidrofóbico superficial de carbones activados y la entalpía de inmersión en soluciones acuosas de fenol, 4-nitro fenol y 3-cloro fenol. *Revista de Ingeniería*, 30: 25–32.
- Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J. C. (2007). Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(2): 589–594.
- Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2008). Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(1): 143–151.
- Gleick, P.H. (1998). Water in crisis: paths to sustainable water use. *Ecological Applications*, 8(3): 571-579.
- Gleick, P.H. (1996). Basic water requirements for human activities: meeting basic needs. *Water International*, 21(2): p. 83-92.
- Gleick, P.H. (2003). Global freshwater resources: soft-path solutions for the 21st century. *Science*, 302: p. 1524-8.
- Glusker, J.P.; Katz, A.K. & Bock, C.W. (1999). Metal ions in biological systems. *The Rigaku Journal*, 16(2): p. 8-16.
- Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C. & Garg, V.K. (2005). Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(4): 469–476.
- Golekar, R.B.; Patil, S.N. & Baride, M. V. (2013). Human health risk due to trace element contamination in groundwater from the Anjani and Jhiri river catchment area in northern Maharashtra , India. *Earth Sciences Research Journal*, 17(1): 17–23.
- González, L.M., & Vargas, O. (1997). *Estudio de la movilización de contaminantes en suelos de la sabana de Bogotá. I Fase. Metales pesados*. Bogotá.
- Gor, G.Y.; Thommes, M.; Cychosz, K.A. & Neimark, A.V. (2012). Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen

- adsorption. *Carbon*, 50(4): 1583–1590.
- Gossain, J. (2017). Colombia: subcampeón mundial en el mercurio de la minería ilegal. *El Tiempo*.
- Gracia, L.; Marrugo, J.L. & Alvis R.E.M. (2010). Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia, 2009. *Revista Facultad Nacional Salud Pública*, 28: 118–124.
- Grishechko, L.I.; Amaral-Labat, G.; Szczurek, A.; Fierro, V.; Kuznetsov, B. N. & Celzard, A. (2013a). Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168: 19-29.
- Guevara, G. (2014). Evaluación ambiental estratégica para cuencas prioritarias de los Andes colombianos: dilemas, desafíos y necesidades. *Acta Biológica Colombiana*, 19(1): 11-24.
- Gupta, V.K. & Rastogi, A. (2009). Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1): 396–402.
- Hadjispyrou, S.; Kungolos, A. & Anagnostopoulos, A. (2001). Toxicity, bioaccumulation, and interactive effects of organotin, cadmium, and chromium on *Artemia franciscana*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 49: 179–186.
- Hanjra, M.A. & Qureshi, M. E. (2010). Global water crisis and future food security in an era of climate change. *Food Policy*, 35(5): 365–377.
- Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Yoshizawa, N.; Pekala, R.W. & Dresselhaus, M.S. (1998). The pore structure determination of carbon aerogels. *Adsorption*, 4: 187–195.
- Hernandez-Cordoba, O.D.; Castro-Herrera, F. & Paez-Melo, M. (2013). Bioacumulación de mercurio en larvas de anuros en la zona afectada por la minería de oro en el río Dagua, Buenaventura, Valle del Cauca, Colombia. *Acta Biológica Colombiana*, 18(2): 341-348.
- Hrubesh, L.W. (1998). Aerogel applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225: 335-342.

- IDEAM, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. *Estudio Nacional del Agua 2014*. IDEAM, Bogotá, Colombia.
- ISO, International Organization for Standardization. (2010). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method (ISO 9277:2010). ISO, Suiza.
- Jiao, Y.; Wan, C. & Li, J. (2016). Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent. *Materials & Design*, 107: 26-32.
- Jiménez-Castañeda, M. & Medina, D. (2017). Use of surfactant-modified zeolites and clays for the removal of heavy metals from water. *Water*, 9(235): 1-12.
- Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.N.; Béguin, F. & Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J.; Béguin, F.; Pirard, J.P. (2005). Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43(12): 2481–2494.
- Kadirvelu, K.; Goel, J. & Rajagopal, C. (2008). Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2): 502–507.
- Kadirvelu, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Radhika, M.; Vennilamani, N.; and Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 87: 129-132.
- Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K. & Namasivayam, C. (2001a). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Separation and Purification Technology*, 24: 497–505.
- Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K. & Namasivayam, C. (2001b). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, 76: 63-65.
- Kalebaila, K.K.; Georgiev, D.G. & Brock, S. L. (2006). Synthesis and characterization of germanium sulfide aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(3): 232–240.

- Kar, D.; Sur, P.; Mandal, S.K.; Saha, T. & Kole R.K. (2008). Assesment of heavy metal pollution in surface water. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5(1): 119-124.
- Kasuya, M.; Teranishi, H.; Aoshima, K.; Katoh, T.; Horiguchi, H.; Morikawa, Y.; Nishijo, M. & Iwata, K. (1992). Water pollution by cadmium and the onset of itai-itai disease. *Water Science Technology*, 25(11): 149-156.
- Kobyas, M.; Demirbas, E.; Senturk, E. & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour Technol*, 96(13): 1518-1521.
- Kong, Y.; Shen, X.; Cui, S. & Fan, M. (2015). Development of monolithic adsorbent via polymeric sol-gel process for low-concentration CO<sub>2</sub> capture. *Applied Energy*, 147: 308-317.
- Kumar, U. & Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresour Technol*, 97(1): 104-109.
- Landers, J.; Gor, G.Y. & Neimark, A.V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 437: 3–32.
- Lastoskie, C.M. & Gubbins, K. E. (2000). Characterization of porous materials using density functional theory and molecular simulation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 128, 41–50.
- Leyva, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida, en Moreno-Piraján, J.C., Editor, Sólidos Porosos: preparación, caracterización y aplicaciones, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes: Bogotá, Colombia
- Li, W.; Lu, A. & Guo, S. (2001). Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol – formaldehyde. *Carbon*, 39: 1989–1994.
- Liang, C.; Sha, G. & Guo, S. (2000). Resorcinol ± formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271: 167–170.
- Liu, H.; Sha, W.; Cooper, A.T. & Fan, M. (2009). Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347: 38–44.
- Lu, X.; Kruatrachue, M.; Pokethitiyook, P. & Homyok, K. (2004). Removal of cadmium and zinc by water hyacinth, *Eichhornia crassipes*. *ScienceAsia*, 30: 93-103.

- MADS, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 631 de 2015*. MADS, Bogotá, Colombia.
- Maine, M.A.; Duarte, M.V. & Suñé, N.M. (2001). Cadmium uptake by floating macrophytes. *Water Research*, 35(11): 2629-2634.
- Maldonado-Hódar, F.J.; Ferro-García, M.A.; Rivera-Utrilla, J. & Moreno-Castilla, C. (1999). Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*, 37(8): 1199–1205.
- Maleki, H. (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 300: 98–118.
- Marrugo-Negrete, J.; Benitez, L.N. & Olivero-Verbel, J. (2008a). Distribution of mercury in several environmental compartments in an aquatic ecosystem impacted by gold mining in northern Colombia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(2): 305–316.
- Marrugo-Negrete, J.; Navarro-Frómata, A. & Ruiz-Guzmán, J. (2015). Total mercury concentrations in fish from Urrá reservoir (Sinú river, Colombia). Six years of monitoring. *Rev. MVZ Córdoba*, 20(3): 4754-4765.
- Marrugo-Negrete, J.; Verbel, J. O.; Ceballos, E. L. & Benitez, L. N. (2008b). Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia. *Environ Geochem Health*, 30(1): 21-30.
- Martelo, J. & Lara-Borrero, J.A. (2012). Macrófitas flotantes en el tratamiento de aguas residuales: una revisión del estado del arte. *Ingeniería y Ciencia*, 8(15): 221-245.
- Martins, R.J.E.; Pardo, R. & Boaventura, R.A.R. (2004). Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of temperature, pH and water hardness. *Water Research*, 38(3): 693–699.
- MAVDT, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2004). *Plan nacional de manejo de aguas residuales municipales - PMAR*. MAVDT, Bogotá, Colombia.
- MAVDT. (2010). *Política nacional para la gestión integral del recurso hídrico*. MAVDT, Bogotá, Colombia.
- Meena, A.K.; Mishra, G.K.; Rai, P.K., Rajagopal, C. & Nagar, P. N. (2005). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent.

- Journal of Hazardous Materials*, 122(1–2): 161–170.
- Menéndez-Díaz, J.A. & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production, en Bandosz, T. Editor, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier. 48p.
- Mesquidaz, E.D.; Marrugo Negrete, J. & Pinedo Hernández, J. (2013). Exposure to mercury mine workers of gold in northern Colombia. *Revista Salud Uninorte*, 29(3): 534–541.
- Millán, J. (2015). *Agua y Energía*, CAF, Corporación Andina de Fomento.
- Miller, W.G. (2006). Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. *Desalination*, 187: 65-75
- Mohan, D. & Pittman, C.U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater*, 137(2): 762-811.
- Montenegro, O. & Mejía, L. (2001). Contamination of rice (*Oryza sativa* L) with Cadmium and Arsenic by irrigation with the Bogotá river water in rice soils of the lower basin. *Suelos Ecuatoriales*, 31(1): 26–31.
- Morales, J.H. & Orjuela, P. (1991). *Estudio de la demanda actual y futura del recurso hídrico en la cuenca del río Combeima, Tolima*, Facultad de Ingeniería Forestal Universidad del Tolima, Ibagué, Colombia.
- Mora-Portuguez, J. & Dubois-Cisneros, V. (2015) *Implementación del derecho humano al agua en América Latina*. CAF, Corporación Andina de Fomento.
- Moreno, J. C. & Giraldo, L. (2000). Determination of the immersion enthalpy of activated carbon by microcalorimetry of the heat conduction. *Instrumentation Science & Technology*, 28(2): 171–178.
- Moreno-Castilla, C. & Maldonado-Hódar, F.J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon*, 43: 455-465.
- Motahari, S.; Nodeh, M. & Maghsoudi, K. (2015). Absorption of heavy metals using resorcinol formaldehyde aerogel modified with amine groups. *Desalination and Water Treatment*, 57(36): 1–12.
- Mulik, S. & Sotiriou-Leventis, C. (2011). Resorcinol-formaldehyde aerogels, en Aegerter, M.; Leventis, N. & Koebel, M., Editores, *Aerogels Handbook*. Springer: New York,

USA.

- Mulik, S.; Sotiriou-Leventis, C. & Leventis, N. (2007). Time-efficient acid-catalyzed synthesis of resorcinol - formaldehyde aerogels. *Chemistry of Materials*, 19(1): 6138–6144.
- Nageeb, M. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, en Nageeb, M. Editor, *Organic pollutants: monitoring, risk and treatment*, InTech.
- Navarrete, L.F.; Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2006). Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol. *Revista Colombiana de Química*, 35(2): 215–224.
- Neimark, A.V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P.I. & Thommes, M. (2009). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 47(7): 1617–1628.
- Noh, J. S. & Schwarz, J.A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid And Interface Science*, 130 (1): 157–164.
- Nriagu, J.O. (1990). Global metal pollution: Poisoning the biosphere?. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 32(7): 7-33.
- Oki, T. and Kanae, S. (2006). Global hydrological cycles and world water resources. *Science*, 313: 1068-1072.
- Olivero-Verbel, J.; Carranza-Lopez, L.; Caballero-Gallardo, K.; Ripoll-Arboleda, A. & Muñoz-Sosa, D. (2016). Human exposure and risk assessment associated with mercury pollution in the Caqueta River, Colombian Amazon. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(20): 20761–20771.
- OMS, Organización Mundial para la Salud. (2003). Agua y cultura, en *III Foro Mundial del Agua*. Kyoto, Japón
- ONU. (2010). Resolution 64/292. *The human right to water and sanitation*, United Nations. 1-3.

- Oyedotun, T.D.T. & Obatoyinbo, O. (2012). Hydro-geochemical evaluation of groundwater quality in Akoko north west local government area of Ondo state, Nigeria. *Ambiente & Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 7(1): 67-80.
- Pekala, R.W. (1989) Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24: 3221-3227.
- Pekala, R.W.; Farmer, J.C.; Alviso, C.T.; Tran, T.D.; Mayer, S.T.; Miller, J.M. & Dunn, B. (1998). Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225: 74-80.
- Peláez-Peláez, M.J.; Bustamante-Cano, J.J. & Gómez-López, E.D. (2016). Presencia de cadmio y plomo en suelos y su bioacumulación en tejidos vegetales en especies de *Brachiaria* en el Magdalena Medio colombiano. *Luna Azul*, 43: 82-101.
- Pierre, A.C. & Pajonk, G.M. (2002). Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical Reviews*, 102(11): 4243-4265.
- Quantachrome Instruments. (2010). *Quenched Solid State Functional Theory (QSDFT) for Pore Size Analysis of Disordered Carbon* [En línea]. Obtenido de: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5191>
- Quantachrome Instruments. (2013). *Pore Analysis of Cylindrical and Spherical Porous Carbon using Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT)* [En línea]. Obtenido de: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9435>.
- Rai, P.K. (2008). Heavy Metal Pollution in Aquatic Ecosystems and its Phytoremediation using Wetland Plants: An ecosustainable approach. *International Journal of Phytoremediation*, 10(2): 133-160
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri-Nandagopal, M.S. & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1): 398–414.
- Reichenauer, G. (2011). Structural characterization of aerogels, en Aegerter, M; Leventis, N. & Koebel, M, Editores, *Aerogels Handbook*. Springer: New York, USA.
- Reichenauer, G.; Emmerling, A.; Fricke, J. & Pekala, R.W. (1998). Microporosity in carbon aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 225: 210-214.
- Reuß, M. & Ratke, L. (2008). Subcritically dried RF-aerogels catalysed by hydrochloric

- acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47(1): 74–80.
- Rivera-Utrilla, J. & Sánchez-Polo, M. (2003). Adsorption of Cr(III) on ozonised activated carbon. Importance of C $\pi$ -Cation interactions. *Water Research*, 37(14): 3335–3340.
- Rodríguez, A.O.E.; Andrade, B.W.; Díaz, L.F., Celis, C., & Ortiz-Ardila, A. (2016). Quantification of heavy metals in lichens from the upper basin of the river bogotá. *Pharmacologyonline*, 2: 21–27.
- Rodríguez, E., & Villegas, E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos Y Materiales*, 26–32.
- Rodríguez, G.A. (2016). Un deshonroso podio para Colombia, *Semana Sostenible*. Recuperado de: <http://sostenibilidad.semana.com/opinion/articulo/un-deshonroso-podio-para-colombia/36270>
- Rodríguez, J.P. (2016). *Comparación de las interacciones energéticas de SBA-15, carbones mesoporosos organizados y carbones modificados químicamente en la adsorción de metales desde solución acuosa* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Rodríguez, P., Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2010). Influencia del pH sobre la adsorción en carbon activado de Cd(II) y Ni(II) desde soluciones acuosas. *Revista Colombiana de Química*, 39(3): 64–67.
- Rodríguez-Estupiñán, P.; Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2011). Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Efecto sobre la remoción de Níquel (II) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*, 40(3): 349–364.
- Rodríguez-Estupiñán, P.; Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2014). Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa. *Afinidad*, 71(565): 49–56.
- Rodríguez-Forero, A.; González-Mantilla, J.F. & Suárez Martínez, R. (2009). Accumulation of lead, chromium, and cadmium in muscle of capitán (*Eremophilus mutisii*), a catfish from the Bogotá river basin. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(2): 359–365.
- Rodríguez-Miranda, J.P. (2011). Precipitación química convencional: remoción simultánea de cromo total y plomo de un agua residual proveniente de una industria

- de galvanizado, en Bogotá, Colombia. *Investigación, Biodiversidad Y Desarrollo*, 30(2): 147–153.
- Rouquerol, J. & Rouquerol, F. (2013). Adsorption at the liquid-solid interface: Thermodynamics and methodology, en Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G. & Sing, K., Editores, *Adsorption by powders and porous solids: principles, Methodology and Applications* (2da edición). Elsevier.
- Rouquerol, J.; Llewellyn, P. & Rouquerol, F. (2007). Characterization of porous solids VII, en Llewellyn, P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J. & Seaton, N., Editores, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160. Elsevier: Amsterdam, Netherlands.
- Ru, Y.; Guoqiang, L. & Min, L. (2010). Analysis of the effect of drying conditions on the structural and surface heterogeneity of silica aerogels and xerogel by using cryogenic nitrogen adsorption characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129: 1–10.
- Sánchez, M.A.; Rodríguez-Estupiñan, P.; Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J.C. (2015). Ni (II) and Cd (II) simple and competitive adsorption on activated carbon oxidized . influence of the oxidant agents H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaClO. *The Open Materials Science Journal*, 9: 20–27.
- Sarin, V. & Pant, K.K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 97(1): 15–20.
- Scanlon, J., Cassar, A. & Nemes, N. (2004). *Water as a human right?*. Cambridge, UK: IUCN.
- Schwarzenbach, R.P.; Egli, T.; Hofstetter, T. B.; von Gunten, U. & Wehrli, B. (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1): 109-136.

- Semana Sostenible. (2016). El petróleo acabó con el agua de Puerto Asís. *Semana Sostenible*. Recuperado de: <http://sostenibilidad.semana.com/medio-ambiente/articulo/el-petroleo-de-la-empresa-vepra-acabo-con-el-agua-en-puerto-asis/36348>
- Semana Sostenible. (2017). Alimentados con agua del río Bogotá. *Semana Sostenible*. Recuperado de: <http://sostenibilidad.semana.com/impacto/articulo/el-agua-del-rio-bogota-se-utiliza-en-cultivos-y-ganaderia/36796>
- Shaheen, S.M.; Derbalah, A. S. & Moghanm, F.S. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by zeolite in competitive sorption system. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3(4): 362-367.
- Sharma, P., Kumari, P., Srivastava, M.M., & Srivastava, S. (2007). Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds. *Bioresource Technology*, 98(2): 474–477.
- Shen, J., & Guan, D.Y. (2011). Preparation and application of carbon aerogels, en Aegerter, M.; Leventis, N. & Koebel, M., Editores, *Aerogels handbook*, Springer: New York, USA.
- Shiklomanov, I.A. (1993). World freshwater resources, en Gleick, P., Editor, *Water in crisis: A guide to the world's fresh water resources*. Oxford University Press: New York, USA
- Silva-Busso, A. & Santa Cruz, J. (2005). Distribución de elementos traza en las aguas subterráneas del Partido de Escobar, Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral*, 15(1): 31–47.
- Srivastava, V.C.; Mall, I.D., & Mishra, I.M. (2009). Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1): 370–379.
- Stoeckli, F. & Lavanchy, A. (2000). The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties. *Carbon*, 3: 475- 477.
- Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F. & López-Ramón, M.V. (2001). Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature-programmed desorption techniques. *Carbon*, 39(14): 2235–2237.

- Szczurek, A.; Amaral-Labat, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Masson, E. & Celzard, A. (2011). Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents. *Materials Chemistry and Physics*, 129: 1221-1232.
- Taiariol, T.S.; Kawachi, E.Y. & Pardini, L.C. (2015). Influência do catalisador em soluções poliméricas para o preparo de géis orgânicos de resorcinol-formaldeído. *Química Nova*, 38(9): 1162-1166.
- Terry, P.A. & Stone, W. (2002). Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. *Chemosphere*, 47: 249-255.
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(7): 1059–1073.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10): 1051–1069.
- Tokudome, Y.; Nakanishi, K.; Kanamori, K. & Fujita, K. (2009). Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. *Journal of Colloid And Interface Science*, 338(2): 506–513.
- USGS, United States Geological Survey. (2017). *The USGS water science school*. Recuperado de: <https://water.usgs.gov/edu/>.
- Vargas, D.P.; Giraldo, L. & Moreno, J. C. (2009). Relación entre parámetros texturales y energéticos de monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco. *Revista Colombiana de Química*, 38(2): 279–288.
- Vargas, D.P.; Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2010). Determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión de carbon activado en soluciones acuosas de 3-cloro fenol a diferente pH. *Revista Colombiana de Química*, 39(1): 121–130.
- Verma, R. & Dwivedi, P. (2013). Heavy metal water pollution - A case study. *Recent Research in Science and Technology*, 5(5): 98-99.
- Vocciante, M.; Trofa, M.; Rodríguez-Estupiñán, P.; Giraldo, L.; D'Auria, T.; Moreno-Piraján, J.C. & Erto, A. (2014). A rigorous procedure for the design of adsorption units for the removal of cadmium and nickel from process wastewaters. *Journal of*

- Cleaner Production*, 77: 35–46.
- Vörösmarty, C.J., Green, P., Salisbury, J. & Lammers, R. B. (2000). Global water resources: vulnerability from climate change and population growth. *Science*, 289: 284-288.
- Vörösmarty, C.; Lettenmeier, D.; Leveque, C.; Meybeck, M.; Pahl-Wostl, C.; Alcamo, J.; Cosgrove, W.; Grassl, H.; Hoff, H.; Kabat, P.; Lansigan, F.; Lawford, R. & Naiman, R. (2004). Humans transforming the global water system. *Earth & Space Science News*, 85(48): 509-520.
- Vörösmarty, C.J.; McIntyre, P.B.; Gessner, M.O.; Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P. & Davies, P.M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467: 555–561.
- Vörösmarty, C.J. & Green, P. (2007). Global water resources : vulnerability from climate change and population growth. *Science*, 284: 284–289.
- Vörösmarty, C.J. & Sahagian, D. (2000). Anthropogenic disturbance of the terrestrial water cycle. *BioScience*, 50(9): 753-765.
- Wada, Y. & Bierkens, M.F.P. (2014). Sustainability of global water use: past reconstruction and future projections. *Environmental Research Letters*, 9: 1-17.
- Wahid, F.; Mohammadzai, I.U.; Khan, A.; Shah, Z.; Hassan, W. & Ali, N. (2017). Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: S2205–S2212.
- WHO. (2003). *Chromium in drinking-water* [En línea]. WHO: Ginebra, Suiza. Recuperado de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/chromium/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/chromium/en/)
- WHO. (2005). *Nickel in drinking-water* [En línea]. WHO: Ginebra, Suiza. Recuperado de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf)
- WHO. (2011). *Cadmium in drinking-water* [En línea]. WHO: Ginebra, Suiza. Recuperado de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/cadmium/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/cadmium/en/)

- Wong, C.S.C.; Li, X.D.; Zhang, G.; Qi, S.H. & Peng, X.Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl river delta, China. *Atmospheric Environment*, 37: 767-776.
- WWAP, Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos. (2016) *Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2016: Agua y Empleo*. UNESCO, París, Francia.
- Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment*. Berlin, Germany: Walter de Gruyter GmbH & Co. 332p.
- Yang, R.T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, USA:.
- Yang, W.; Wu, D. & Fu, R. (2008). Effect of surface chemistry on the adsorption of basic dyes on carbon aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312(2): 118-124.
- Zafra, C.A.; Temprano, J. & Tejero, I. (2007). Contaminación por escorrentía superficial urbana: metales pesados acumulados sobre la superficie de una vía. *Ingeniería E Investigación*, 27(1): 4–10.
- Zdravkov, B.; Čermák, J.; Šefara, M. & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry*, 5(2): 385–395.
- Zhang, H.D.; Li, B.; Zheng, Q.X.; Jiang, M.H. & Tao, X.T. (2008). Synthesis and characterization of monolithic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(34): 4089–4093.
- Zhelev, Z.; Arnaudov, A.; Popgeorgiev, G. & Dimitrov, H. (2012). Assessment of ecological status of two rivers with different types of anthropogenic pollution in southern Bulgaria based on the level of fluctuating assymetry in the population of marsh frog *Rana ridibunda* (Amphibia: Ranidae). *Acta Zoologica Bulgarica*, 64: 229-235.
- Zhelev, Z.; Popgeorgiev, G.S. & Angelov, M.V. (2013). Investigating the changes in the morphological content of the blood of *Pelophylax ridibundus* (Amphibia: Ranidae) as a result of anthropogenic pollution and its use as an environmental bioindicator. *Acta Zoologica Bulgarica*, 65(2): 187-196

Zhelev, Z.; Popgeorgiev, G.S. & Meheterov, N.H. (2015). Haematological parameters of *Pelophylax ridibundus* (Amphibia: Ranidae) from the region of lead and zinc plant "Kardzhali" (south Bulgaria) and their use in the environmental quality assessment. *Acta Zoologica Bulgarica*, 67(2): 271-282

 <b>Universidad del Tolima</b>	<b>PROCEDIMIENTO DE FORMACIÓN DE USUARIOS</b>  <b>AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL</b>	Página 1 de 3
		Código: GB-P04-F03
		Versión: 03
		Fecha Aprobación: 15 de Febrero de 2017

Los suscritos:

<u>Daniel Fernando Molina Campos</u>	con C.C N°	<u>1.110.536.253</u>
<u>Diana Paola Vargas Delgadillo</u>	con C.C N°	<u>1.013.576.665</u>
<u>Juan Carlos Moreno Piraján</u>	con C.C N°	<u>79.299.566</u>

Manifiesto (an) la voluntad de:

**Autorizar**

**No Autorizar**

**Motivo:** \_\_\_\_\_

La consulta en físico y la virtualización de **mi OBRA**, con el fin de incluirlo en el repositorio institucional de la Universidad del Tolima. Esta autorización se hace sin ánimo de lucro, con fines académicos y no implica una cesión de derechos patrimoniales de autor.

Manifestamos que se trata de una OBRA original y como de la autoría de LA OBRA y en relación a la misma, declara que la UNIVERSIDAD DEL TOLIMA, se encuentra, en todo caso, libre de todo tipo de responsabilidad, sea civil, administrativa o penal (incluido el reclamo por plagio).

Por su parte la UNIVERSIDAD DEL TOLIMA se compromete a imponer las medidas necesarias que garanticen la conservación y custodia de la obra tanto en espacios físico como virtual, ajustándose para dicho fin a las normas fijadas en el Reglamento de Propiedad Intelectual de la Universidad, en la Ley 23 de 1982 y demás normas concordantes.

La publicación de:

Trabajo de grado	<input checked="" type="checkbox"/>	Artículo	<input type="checkbox"/>	Proyecto de Investigación	<input type="checkbox"/>
Libro	<input type="checkbox"/>	Parte de libro	<input type="checkbox"/>	Documento de conferencia	<input type="checkbox"/>
Patente	<input type="checkbox"/>	Informe técnico	<input type="checkbox"/>		
Otro: (fotografía, mapa, radiografía, película, video, entre otros)					<input type="checkbox"/>

	<b>PROCEDIMIENTO DE FORMACIÓN DE USUARIOS</b>  <b>AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL</b>	Página 2 de 3
		Código: GB-P04-F03
		Versión: 03
		Fecha Aprobación: 15 de Febrero de 2017

Producto de la actividad académica/científica/cultural en la Universidad del Tolima, para que con fines académicos e investigativos, muestre al mundo la producción intelectual de la Universidad del Tolima. Con todo, en mi condición de autor me reservo los derechos morales de la obra antes citada con arreglo al artículo 30 de la Ley 23 de 1982. En concordancia suscribo este documento en el momento mismo que hago entrega del trabajo final a la Biblioteca Rafael Parga Cortes de la Universidad del Tolima.

De conformidad con lo establecido en la Ley 23 de 1982 en los artículos 30 “**...Derechos Morales. El autor tendrá sobre su obra un derecho perpetuo, inalienable e irrenunciable**” y 37 “**...Es lícita la reproducción por cualquier medio, de una obra literaria o científica, ordenada u obtenida por el interesado en un solo ejemplar para su uso privado y sin fines de lucro**”. El artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “**los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores**” y en su artículo 61 de la Constitución Política de Colombia.

- Identificación del documento:

Título completo: **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE AEROGELÉS ORGÁNICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS DESDE FASE ACUOSA**

- Trabajo de grado presentado para optar al título de:

**BIOLÓGO**

---

- Proyecto de Investigación correspondiente al Programa (No diligenciar si es opción de grado “Trabajo de Grado”):

\_\_\_\_\_

- Informe Técnico correspondiente al Programa (No diligenciar si es opción de grado “Trabajo de Grado”):

\_\_\_\_\_

- Artículo publicado en revista:

\_\_\_\_\_

- Capítulo publicado en libro:

\_\_\_\_\_

- Conferencia a la que se presentó:

\_\_\_\_\_

Quienes a continuación autentican con su firma la autorización para la digitalización e inclusión en el repositorio digital de la Universidad del Tolima, el:

