Rev. Int. Contam. Ambie. 39, 449-460, 2023
https://doi.org/10.20937/RICA.54633

# CÁSCARA DE CACAHUATE COMO MATERIAL ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE IONES DE COBRE Y FLUORUROS

Peanut shell as adsorbent material for the removal of copper ions and fluorides

Helen Paola TOLEDO-JALDIN[1,2]*, Alien BLANCO-FLORES[1] y Delia Monserrat ÁVILA MÁRQUEZ[1,2]

[1] Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Carretera Tenango-La Marquesa, km 22, Santiago Tilapa, C.P. 52650, Estado de México, México.
[2] Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, C.P. 78210, San Luis Potosí, México.

*Autora para correspondencia: helen_mecanica@test.edu.mx

*(Recibido: octubre de 2021; aceptado: noviembre de 2022)*

Palabras clave: lignocelulósico, adsorción de contaminantes, reúso, XPS, residuos orgánicos.

## RESUMEN

Como muchos otros contaminantes que alteran la calidad de los cuerpos de agua, el cobre y el flúor, representan un riesgo para los ecosistemas y la salud de las personas. Para mitigar este problema diversos materiales adsorbentes se utilizan como una alternativa económica y eficiente en procesos que buscan remover estos elementos de aguas contaminadas. Si los materiales adsorbentes son biodegradables, como es el caso de la cáscara de cacahuate, el proceso será también amigable con el ambiente. El objetivo principal del presente proyecto es la aplicación de la cáscara de cacahuate como material adsorbente en procesos de remoción de cobre y su posterior reúso en la remoción de fluoruros. Para ello, la cáscara de cacahuate se utiliza primero para la remoción de cobre, el material con el cobre adsorbido se seca y se utiliza nuevamente para la remoción de fluoruros. Por medio de modelos matemáticos se determinó que la adsorción se llevó a cabo por una combinación de procesos físicos y químicos, en ambos casos. La capacidad de remoción, de acuerdo con el modelo de Langmuir, fue de 31.1 mg/g para el $Cu^{2+}$ mientras que para la remoción de $F^-$ fue de 1.6 mg/g. La cáscara de cacahuate se caracterizó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) antes y después de los procesos de adsorción.

Key words: Lignocellulosic, contaminant adsorption, reuse, XPS, organic waste.

## ABSTRACT

Like many other pollutants that alter the quality of water bodies, copper and fluoride represent a risk to ecosystems and people's health. To solve this problem, various adsorbent materials are used as an economical and efficient alternative in processes that seek to remove these elements from contaminated water. The process will also be environmentally friendly if the adsorbent materials are biodegradable, as with peanut shells. This project's main objective is to apply peanut shells as an adsorbent material in copper removal processes and its subsequent reuse in fluoride removal. For this, the peanut shell is first used for copper removal, and the material with adsorbed copper is dried and used again for fluoride removal. Through mathematical models, it was

determined that the adsorption was carried out by a combination of physical and chemical processes in both cases. According to the Langmuir model, the removal capacity was 31.1 mg/g for $Cu^{2+}$, while for the removal of $F^{-}$, it was 1.6 mg/g. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterize the peanut shell before and after the adsorption processes.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de los cuerpos de agua se ha convertido en el problema más común en el mundo. Diariamente nos enfrentamos a la escasez de agua y su constante contaminación tanto en áreas rurales como urbanas. Una gran variedad de materiales y sustancias, tanto de origen natural como sintético, contaminan los cuerpos de agua. Proteger el agua de la contaminación es fundamental para preservar la vida de los ecosistemas acuáticos y la salud de los seres humanos que dependen de ella. El consumo de agua contaminada, así como la ingesta de peces o productos agrícolas regados con agua de baja calidad atentan contra la salud de los seres humanos (Reyes et al. 2020).

Los contaminantes que afectan la calidad del agua son muy diversos, uno de los más comunes son los metales pesados (MP). Los MP, como el cobre, son persistentes, es decir, que pueden permanecer en el ambiente sin ser degradados. Esto supone que, una vez en el agua, se vuelven parte de ella convirtiéndose en un riesgo permanente para la salud de los ecosistemas y de las personas. Las fuentes de contaminación pueden ser, entre otras, procesos mineros, efluentes domésticos e industriales y residuos de productos agrícolas (Najafpour et al. 2020). El cobre es considerado como micronutriente esencial en bajas concentraciones (Bost et al. 2016), sin embargo en las plantas, a concentraciones elevadas, es capaz de producir lesiones en las raíces, inhibir el crecimiento radicular e interrumpir la germinación de esporas (Sağlam et al. 2016). Asimismo, en los peces puede alterar la regulación del sodio y en los mamíferos producir daños en el hígado (Nantasanti et al. 2015). En los seres humanos la exposición al cobre, por encima de los límites máximos permisibles puede causar náuseas, vómitos, calambres estomacales o diarrea. Según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 (SSA 2021), el límite de cobre permitido para agua de consumo humano es de 2.0 mg/L (este límite se refiere a su concentración total en el agua, la cual incluye los sólidos suspendidos y los disueltos). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el cobre es un nutriente necesario para el buen funcionamiento de muchos sistemas enzimáticos pero la exposición del cobre en el agua, por encima de los límites señalados, puede tener efectos gastrointestinales agudos, como ya se mencionó.

Otro tipo de contaminante común en las aguas superficiales y subterráneas es el flúor (Haldar et al. 2020). Usualmente este contaminante se encuentra por encima de los límites permisibles en aguas residuales de complejos industriales, agua potable e incluso en alimentos comunes (Tovar et al. 2016). Según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, para que el agua sea de consumo humano, el límite permisible de fluoruros es de 1 mg/L, sin embargo, la OMS recomienda 1.5 mg/L como el valor de referencia para el fluoruro en el agua potable. Si la concentración es aún mayor puede generarse daño severo en el hígado y los riñones (ATSDR 2021). La enfermedad más conocida que se debe a la toxicidad del flúor es la fluorosis dental. Además de esta enfermedad, la afinidad de este elemento con otros sistemas del organismo humano incide en afectaciones al cerebro, por su neurotoxicidad, y altera la producción de hormonas en diferentes glándulas (Salazar 2012). Un estudio realizado por la OMS en la India y China mostró un aumento del riesgo en efectos óseos por la ingesta total de fluoruro por encima de 6.0 mg/d (PAHO 2013).

La contaminación del agua es generada por el desarrollo de actividades antrópicas y la generación de residuos sólidos, por ello se requieren alternativas para disminuir su impacto negativo. Los residuos inorgánicos suelen tener la mayor atención debido a su lento proceso de degradación, sin embargo, no debe dejarse de lado a los residuos orgánicos que, por sus características, pueden ser reutilizados como materia prima en otros procesos.

La cáscara de cacahuate es un residuo agroindustrial que se produce a gran escala. Sus aplicaciones se han enfocado en la generación de energía (Perea-Moreno et al. 2018), complemento como alimento de ganado porcino (Jaramillo 2019), mejoramiento de propiedades físicas en concretos (Gupta y Kashani 2021), medio para cultivo de hongos (Philippoussis y Diamantopoulou 2011) y la obtención de carbón

activado como material adsorbente (Georgin et al. 2016). La cáscara de cacahuate tarda en degradarse debido al alto contenido de lignina y bajo contenido de nitrógeno (Jaramillo 2019). A pesar de los múltiples usos de este residuo su destino final son los rellenos sanitarios y en el peor caso, los ríos, lagos o basureros clandestinos.

Por sus características químicas y físicas su uso como material adsorbente es una alternativa económica para la remediación de aguas contaminadas (Zhu et al. 2009). La literatura reporta la aplicación de la cáscara de cacahuate después de un proceso de pirólisis, es decir, como carbón activado para la remoción de contaminantes como los colorantes orgánicos (Georgin et al. 2016), metales pesados (Cai et al. 2018) y plaguicidas (Zhou et al. 2016), entre otros. En su estado natural, su aplicación es poco común; en un trabajo previo de nuestro grupo (Toledo-Jaldin et al. 2020) fue utilizado como soporte de nanopartículas magnéticas para la formación de un compuesto aplicado en la remoción de plaguicidas.

En este sentido, el presente trabajo pretende evaluar la capacidad de adsorción de la cáscara de cacahuate, en su forma natural, como material adsorbente de dos tipos de contaminantes en secuencia, con lo que se le daría un uso doble al mismo material. Inicialmente, la cáscara de cacahuate, preparado como material adsorbente, fue utilizado para remover Cu desde soluciones acuosas. El residuo generado en el proceso de adsorción de cobre se sometió a un proceso de secado para ser aplicado como material adsorbente en la remoción de flúor. De esta forma, el mismo material es utilizado en dos procesos de adsorción de dos contaminantes diferentes. Las características del material antes y después del proceso de adsorción se analizan a detalle mediante espectroscopía infrarroja por trasformada de Fourier (FT-IR), MEB y XPS.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La cáscara de cacahuate fue obtenida de un mercado local en el Estado de México, México. El material se secó al sol por cinco días. Después de este tiempo, las cáscaras se molieron en un molino de granos con una potencia de 150 W. El material molido se tamizó para utilizar aquellas partículas de tamaño 0.841 mm (este material fue etiquetado como $C_N$). El material debió someterse a dos procesos de lavado con el objetivo de eliminar las impurezas que pudiera presentar. El lavado busca homogeneizar el material lo más posible y liberar espacios o poros si fuera el caso. El primer lavado fue con agua caliente y el segundo con una solución de NaOH (0.05 M). Ambos lavados se hicieron durante 24 h y con una agitación magnética de 200 rpm. Después se separó el material por filtración a gravedad y se secó durante 24 h a 50 °C. El material lavado con agua caliente se etiquetó como $C_A$ y el material lavado con NaOH como $C_{OH}$.

El ensayo de adsorción de los iones de cobre se llevó a cabo a temperatura ambiente, en un sistema de lotes. Se pusieron en contacto 2 g del material ($C_A$ o $C_{OH}$) con 200 mL de una solución de cobre de 400 mg/L. Se tomaron muestras de la solución anterior (1 mL) a 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 16, 18, 20, 22, 24 y 48 h para determinar la concentración de $Cu^{2+}$ después del contacto. A las muestras tomadas se les añadió hidróxido de amonio en equivalencia 1:1 de una solución de concentración 1.0 M para la formación de complejos de amonio para su determinación por espectrofotometría UV-Vis (VE-5100UV, marca Velab). La lectura fue a una longitud de onda de 600 nm. Con la curva de calibración, es posible establecer la concentración de iones cobre en solución después de estar el material en el proceso de adsorción.

La concentración final de iones de cobre por gramo de material adsorbente, de cada una de las muestras tomadas a diferentes tiempos, se utilizó para graficar el comportamiento cinético contra el tiempo de contacto ($q_t$ vs. t). Diferentes modelos cinéticos (pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich) fueron aplicados a los datos experimentales para determinar el tiempo de equilibrio del proceso y para describir el tipo de adsorción de los iones de cobre sobre la cáscara de cacahuate.

Con el tiempo de equilibrio obtenido de los modelos cinéticos, se elaboran las isotermas de adsorción a temperatura ambiente. Para ello, 0.05 g de $C_A$ y $C_{OH}$ (por separado) se pusieron en contacto con 5 mL de soluciones de iones de cobre a distintas concentraciones (100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700 y 800 mg/L). Una vez transcurrido el tiempo que se determinó previamente como tiempo de equilibrio se separó la solución del material adsorbente por filtración. La determinación de los iones de cobre no adsorbidos se realizó nuevamente con la adición de hidróxido de amonio, la formación de complejos y la ayuda de un espectrofotómetro. Los datos experimentales fueron utilizados para graficar las isotermas de adsorción y para determinar la cantidad máxima adsorbida de iones de cobre por gramo de material adsorbente. Para determinar la cantidad máxima adsorbida se aplicaron los modelos de Langmuir, Freundlich, Sip y Redlich Peterson.

Una vez determinada la capacidad máxima de adsorción de iones de cobre para $C_{OH}$, el material obtenido del proceso de adsorción ($RC_{OH}$) se utilizó para realizar las pruebas de adsorción de fluoruros.

Para ello se pesaron 0.05 g de $RC_{OH}$ y 10 mL de una solución de fluoruros de 3 mg/L, las mezclas se agitaron a temperatura ambiente en un intervalo de 5 min a 24 h. Cada una de las mezclas se separó por filtración. La fase líquida fue utilizada para identificar la concentración de fluoruros remanente después de cada tiempo de contacto. Para ello se utilizó un electrodo específico (ISE301F) con una solución amortiguadora (TISAB II) para eliminar las interferencias.

La gráfica de la cinética de adsorción de los fluoruros se obtuvo de la misma forma que para la adsorción de iones de cobre. La gráfica $q_t$ vs. t, con la aplicación de los modelos cinéticos, permitió determinar el tiempo de equilibrio y describir el comportamiento del sistema.

La isoterma de adsorción se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento antes descrito para la adsorción de iones de cobre, pero a partir de concentraciones iniciales de 1 a 30 mg/L. Los mismos modelos matemáticos se aplicaron para la adsorción de fluoruros.

En todas las pruebas de adsorción se controló el pH de las soluciones antes y después del proceso. Todas las pruebas se llevaron a cabo por triplicado con el fin de establecer reproducibilidad y valores de desviación estándar para cada prueba.

La caracterización de los materiales antes y después de los lavados, así como antes y después de la adsorción de $Cu^{2+}$ y $F^-$ se realizó por FTIR, MEB y XPS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los materiales

La cáscara de cacahuate natural o $C_N$ presentó un color marrón, después de ser sometida al proceso de lavado con agua siguió manteniendo el mismo color, sin embargo, una leve decoloración se observó en el material cuando fue lavado con la solución de NaOH.

Las micrografías obtenidas del análisis por MEB se presentan en la **figura 1**. En el material $C_N$ se observó una superficie heterogénea, formada por pequeñas láminas o escamas sobrepuestas entre sí (**Fig. 1a**). Después de los procesos de lavado descritos en la metodología se presentaron algunas diferencias morfológicas en la cáscara de cacahuate. En las imágenes de microscopía de los materiales $C_A$ y $C_{OH}$ (**Fig. 1b** y **1c**) se observa la presencia de poros, no visibles en el material $C_N$. Se cree que cuando se realizaron los lavados se removieron impurezas en el material $C_N$ y por tanto quedó expuesta su estructura porosa.

Se considera que el lavado con la solución de NaOH es más agresivo con el material $C_N$ debido a la decoloración que este sufrió y que se mencionó anteriormente. Se sabe que este hidróxido reacciona con grupos funcionales presentes en materiales lignocelulósicos y por ende podría influir positivamente en la generación de mayor cantidad de sitios activos superficiales. La micrografía de este material (**Fig. 1c**) muestra en su superficie los poros, pero también se observó formas diferentes de poros tipo cavidades, es decir, como cuencas.

Estas diferencias morfológicas podrían influir en la remoción de los contaminantes, ya que la adsorción es un proceso estrechamente ligado a la superficie de los materiales, así como a su heterogeneidad superficial. El material $C_{OH}$ se considera un material heterogéneo porque existen diferentes grupos funcionales en su superficie, los cuales actúan como sitios de adsorción.

Los espectros FT-IR de las muestras $C_A$ y $C_{OH}$ (**Fig. 2**), presentaron señales características de lignina, hemicelulosa y celulosa presentes en el material (Lazzari et al. 2018). La interacción de la solución del NaOH con el material CN generó cambios en el material $C_{OH}$ que se pueden corroborar con la disminución de ciertas señales en el espectro de FT-IR del mismo. Las señales entre 3000 y 3600 $cm^{-1}$ se asociaron a la vibración del enlace O-H de la celulosa y la hemicelulosa. La disminución de esta banda en $C_{OH}$, se debió a que el NaOH reaccionó con los grupos funcionales mencionados, esto mismo se reporta en trabajos donde se busca extraer la celulosa con soluciones acuosas (Abdel-Halim et al. 2014).

A 2335 y 2360 $cm^{-1}$ las bandas se relacionaron a la vibración O-C-O, grupo presente en los tres componentes principales de los materiales lignocelulósicos (Bhaduri et al 2016). La banda a 1638 $cm^{-1}$ correspondió a la vibración del enlace carbonilo C=O de aldehídos, alquenos y ésteres (Georgin et al. 2016) que disminuyen debido a la ruptura de este enlace como consecuencia del lavado con NaOH. La banda a 1509 $cm^{-1}$ pudo asociarse a grupos fenólicos (Figueredo et al. 2017), así como la señal intensa a los 1030 $cm^{-1}$ se relacionó con la vibración de estiramiento C-O (Bhaduri et al 2016) vinculada a la exposición de grupos funcionales de la celulosa.

La caracterización con MEB se realizó únicamente para el material de $C_{OH}$ antes y después de la adsorción de iones de cobre y flúor. Posterior al proceso de adsorción de $Cu^{2+}$ y $F^-$, la caracterización

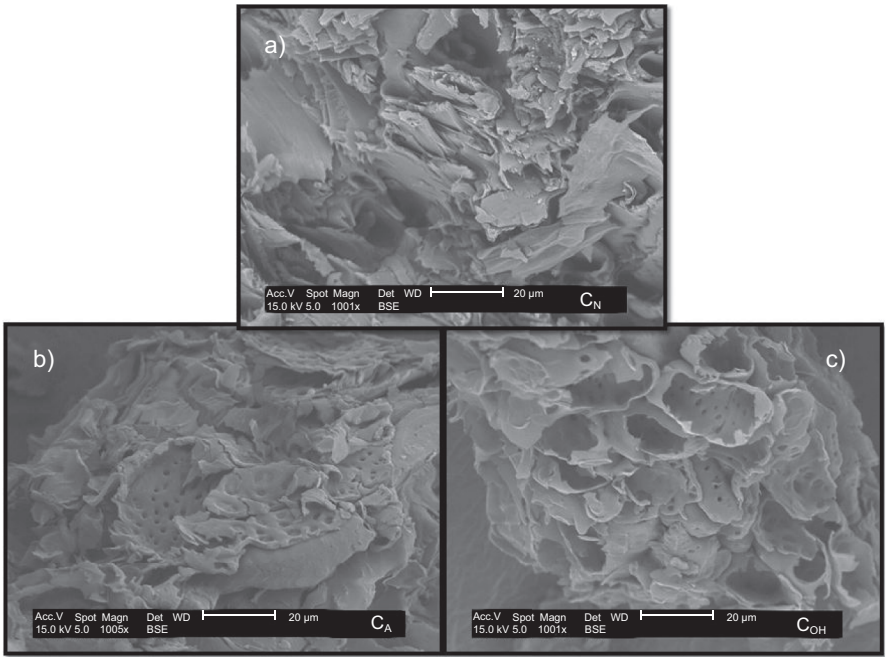


**Fig. 1.** Microscopía electrónica de barrido de cáscara de cacahuate: a) sin lavar, b) después del pretratamiento con agua caliente y c) después del lavado con una solución de NaOH.

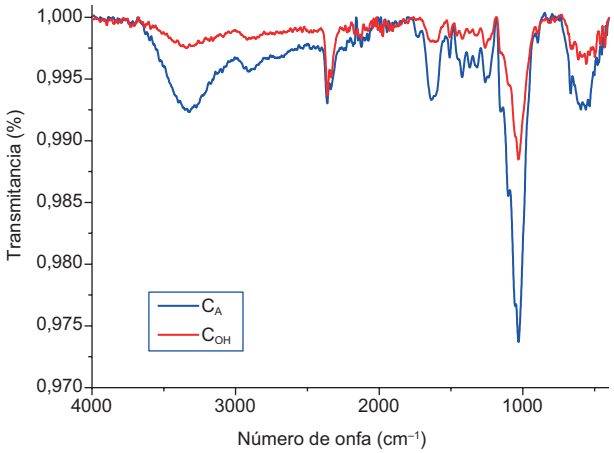


**Fig. 2.** Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier de la cáscara de cacahuate después de los pretratamientos de lavado.

permitió observar un aumento en la porosidad y heterogeneidad del material $C_{OH}$ con respecto a $C_N$ (**Fig. 3a** y **3c**). El mapeo químico mostró una distribución no homogénea de $Cu^{2+}$ adsorbido (**Fig. 3b**). Se observó una distribución en donde los iones cobre se adsorbieron en mayor cantidad, sobre todo en zonas cercanas a poros, sin embargo, quedaron zonas en donde la adsorción de los iones de cobre fue baja o prácticamente nula, estas zonas son completamente lisas. De acuerdo con el mapeo químico existen zonas con mayor concentración de grupos superficiales que otras, esto por la morfología irregular del material. También se puede observar que los iones de cobre no se distribuyen en toda la superficie del material, lo que dejó sitios de adsorción libres que pudieron ser aprovechados para la adsorción de otro tipo de contaminante como el fluoruro. En la **figura 3d** se observa la distribución de $Cu^{2+}$ y $F^-$ en la superficie del material. Se percibe que la presencia del ion $Cu^{2+}$ aparentó estar en mayor proporción que la de $F^-$. Sin embargo, al no ser una técnica cuantitativa, no fue posible determinar la proporción exacta de $Cu^{2+}$ y $F^-$. Observando el mapeo químico del material después de la adsorción de $F^-$ (**Fig. 3d**), es posible inferir que los iones flúor ocuparon los sitios de adsorción que dejaron vacíos los iones de cobre, sin embargo, también existió interacción de los iones cobre con el $F^-$ de acuerdo con los resultados obtenidos por XPS.

En la primera etapa de adsorción las soluciones de cobre mantuvieron un pH entre 4.5 y 5.0, lo que confirma la presencia de iones Cu de acuerdo con el diagrama de especiación. Los resultados del análisis de Cu $2p^{3/2}$ en el espectro de XPS (**Fig. 4**) señalaron que en su mayoría el ion cobre se adsorbió en diferentes especies como óxidos e hidróxidos metálicos. Las señales de 935 y 934 eV se atribuyeron a $Cu(OH)_2$,

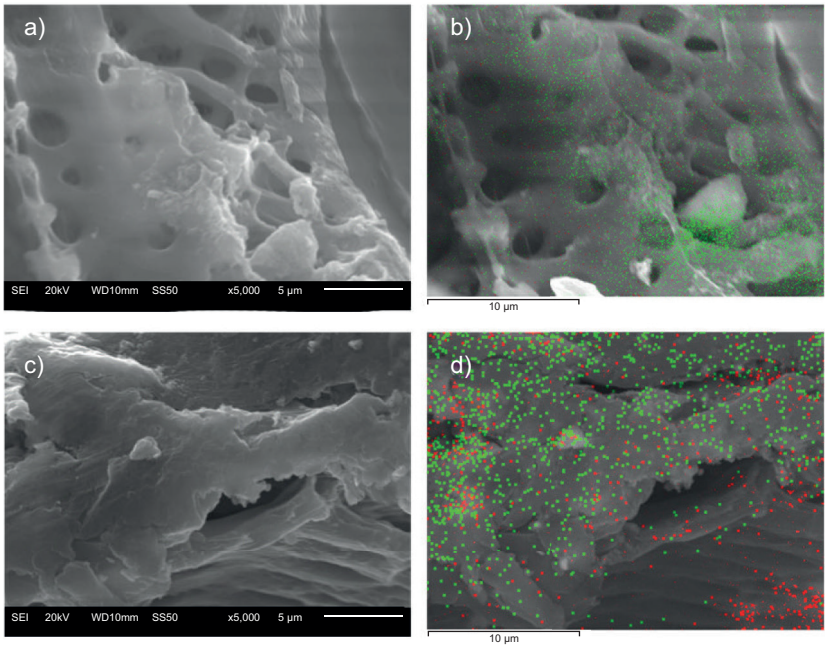


**Fig. 3.** Micrografía y mapeo químico del material $C_{OH}$ después de la adsorción de $Cu^{2+}$ (a, b) y después de la adsorción de $F^-$ (c, d).

sin embargo, la señal a 932 eV se asignó a $Cu_2O$ (Kwon et al. 2015). Las señales en O 1s corroboraron lo antes mencionado; la señal a 531.4 eV se asoció al enlace Cu-O en el $Cu_2O$ mientras que 534.7 eV se asignó a la interacción Cu-O, en la formación del $Cu(OH)_2$. Las señales a 532.2 y 533.9 eV, corresponden al oxígeno unido a las cadenas de celulosa y lignina de la cáscara de cacahuate. La señal de 533.1 eV, se debió a la presencia de agua en el material (Chiba et al. 2000). Todas estas señales son de la adsorción de $Cu^{2+}$ en la cáscara de cacahuate.

Para el proceso de adsorción de $F^-$, se realizó la caracterización por XPS (**Fig. 5**). Los resultados obtenidos sugirieron que el $F^-$ interactúo con los iones cobre, previamente adsorbido en la superficie del material $C_{OH}$. Las señales a 684.6 y 686.7 eV se asociaron a la interacción Cu-F, mientras que 683.7 eV se debió al enlace Na-F (Mao et al. 2020) o a la

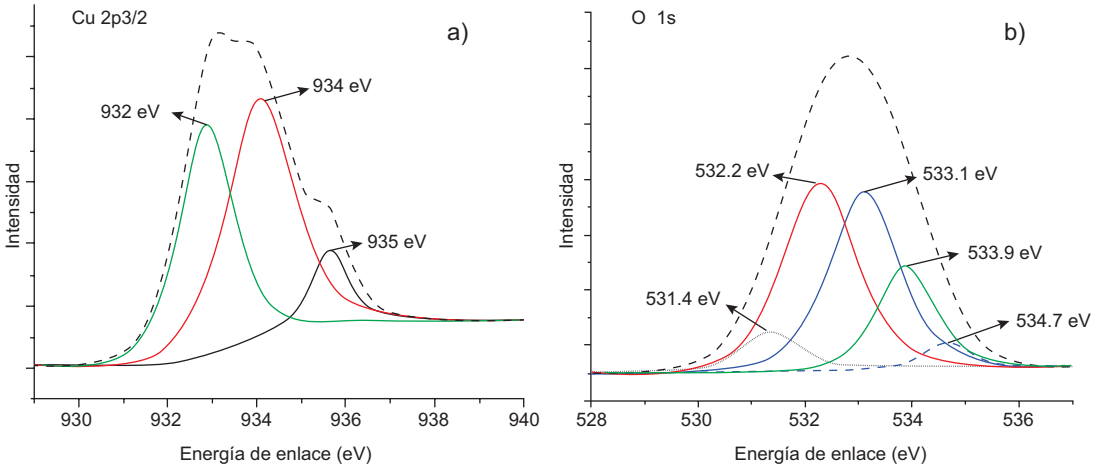


**Fig. 4.** Deconvolución gausiana de los picos del Cu 2p3/2 (a) y O 1s (b) obtenidos de los espectros de la superficie del material $C_{OH}$ después de realizada la adsorción de $Cu^{2+}$.

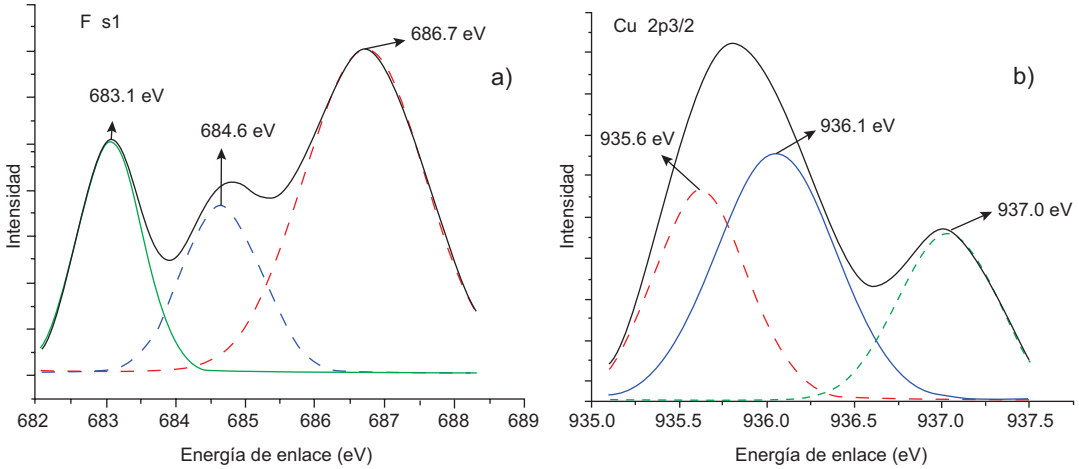


**Fig. 5.** Deconvolución gausiana de los picos del F (a) 1s y Cu 2p3/2 (b) obtenidos de los espectros de la superficie del material $C_{OH}$ después de realizada la adsorción de $Cu^{2+}$ y $F^{-}$.

presencia de iones sodio en el material, mismo que provino del pretratamiento con la solución de NaOH.

Sin embargo, también existe la posibilidad que la adsorción del $F^{-}$ se diera por interacciones de puente de hidrógeno con los grupos funcionales de la lignina, la celulosa y la hemicelulosa.

Como conclusión, se determinó que la adsorción se dio por la interacción con los grupos funcionales del material lignocelulósico y también por los nuevos sitios de adsorción formados por la adsorción del $Cu^{2+}$, por lo que todos estos sitios pueden ser aprovechados para remover otro tipo de contaminante. Asimismo, la propuesta es una alternativa que mitiga el exceso de residuos de cáscara de cacahuate, convirtiéndolo en material adsorbente para remover contaminantes del agua.

## Cinéticas de adsorción de $Cu^{2+}$ y $F^{-}$

Las soluciones de $Cu^{2+}$ y $F^{-}$ preparadas mostraron valores de pH iniciales de 4.0 y 5.42 respectivamente. En cada uno de los procesos de adsorción se controló el pH desde el inicio y hasta el final del contacto. Estos datos pueden observarse en los **cuadros I** y **II** juntamente con los datos de $q_t$ y $q_{ads}$ utilizados para la obtención de las gráficas de las cinéticas (**Fig. 6**) e isotermas de adsorción, respectivamente.

**CUADRO I.** DATOS DE $q_t$, DESVIACIÓN ESTÁNDAR s, pH FINAL DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE $Cu^{2+}$ Y $F^{-}$ CON LOS MATERIALES $C_A$, $C_{OH}$ Y $C_{OH\text{-}Cu}$.

| Adsorción de $Cu^{2+}$ con $C_A$ | | | Adsorción de $Cu^{2+}$ con $C_{OH}$ | | | Adsorción de $F^{-}$ con $C_{OH\text{-}Cu^{2+}}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $q_t$ (mg/g) | σ ($10^{-2}$) | pH | $q_t$ (mg/g) | σ ($10^{-2}$) | pH | $q_t$ (mg/g) | σ ($10^{-2}$) | pH |
| 0.20 | 0.90 | 3.92 | 3.83 | 1.57 | 4.13 | 0.52 | 3.09 | 5.43 |
| 4.01 | 0.19 | 4.01 | 6.22 | 3.46 | 4.01 | 0.69 | 9.01 | 5.46 |
| 5.17 | 6.96 | 4.03 | 7.69 | 7.24 | 4.14 | 0.96 | 9.39 | 5.46 |
| 6.84 | 4.35 | 3.95 | 9.02 | 2.04 | 4.04 | 1.05 | 6.12 | 5.45 |
| 8.57 | 7.23 | 4.03 | 9.75 | 0.96 | 4.05 | 1.17 | 8.64 | 5.52 |
| 10.33 | 18.66 | 4.10 | 11.23 | 12.10 | 4.11 | 1.26 | 5.35 | 5.55 |
| 11.83 | 15.30 | 4.01 | 12.50 | 25.52 | 4.14 | 1.42 | 10.4 | 5.61 |
| 12.67 | 23.07 | 4.11 | 13.33 | 13.32 | 4.02 | 1.43 | 4.38 | 5.69 |
| 13.33 | 21.99 | 4.13 | 14.50 | 22.99 | 3.91 | 1.42 | 6.84 | 5.73 |
| 13.67 | 13.60 | 3.98 | 14.83 | 21.57 | 3.98 | 1.42 | 2.04 | 5.76 |
| 13.33 | 13.66 | 3.92 | 15.33 | 14.59 | 4.01 | 1.42 | 2.78 | 5.41 |

**CUADRO II.** DATOS DE $q_m$, DESVIACIÓN ESTÁNDAR s, pH FINAL DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $Cu^{2+}$ Y $F^-$ CON LOS MATERIALES $C_A$, $C_{OH}$ Y $C_{OH\text{-}Cu}$.

| Adsorción de $Cu^{2+}$ con $C_A$ | | | Adsorción de $Cu^{2+}$ con $C_{OH}$ | | | Adsorción de $F^-$ con $C_{OH\text{-}Cu^{2+}}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $q_m$ (mg/g) | s ($10^{-2}$) | pH | $q_m$ (mg/g) | s ($10^{-2}$) | pH | $q_m$ (mg/g) | s ($10^{-2}$) | pH |
| 10.17 | 15.50 | 3.92 | 12.20 | 9.06 | 4.09 | 1.20 | 0.0065 | 5.45 |
| 12.12 | 8.73 | 3.91 | 16.31 | 15.98 | 4.13 | 1.27 | 0.0037 | 5.48 |
| 13.17 | 17.11 | 3.92 | 21.21 | 23.54 | 4.09 | 130 | 0.0114 | 5.43 |
| 14.08 | 22.24 | 4.02 | 22.49 | 17.78 | 4.03 | 1.40 | 0.0073 | 5.51 |
| 15.69 | 17.29 | 4.10 | 24.83 | 16.36 | 4.12 | 1.45 | 0.0146 | 5.58 |
| 16.71 | 18.35 | 4.14 | 27.72 | 22.12 | 4.09 | 1.53 | 0.0087 | 5.53 |
| 17.79 | 16.58 | 4.03 | 28.48 | 20.83 | 4.13 | 1.58 | 0.0151 | 5.43 |
| 18.11 | 23.85 | 4.09 | 28.88 | 31.41 | 4.01 | 1.60 | 0.0079 | 5.58 |
| 18.30 | 15.50 | 4.12 | 29.06 | 22.26 | 4.02 | 1.66 | 0.0076 | 5.64 |
| | | | | | | 1.63 | 0.0071 | 5.69 |

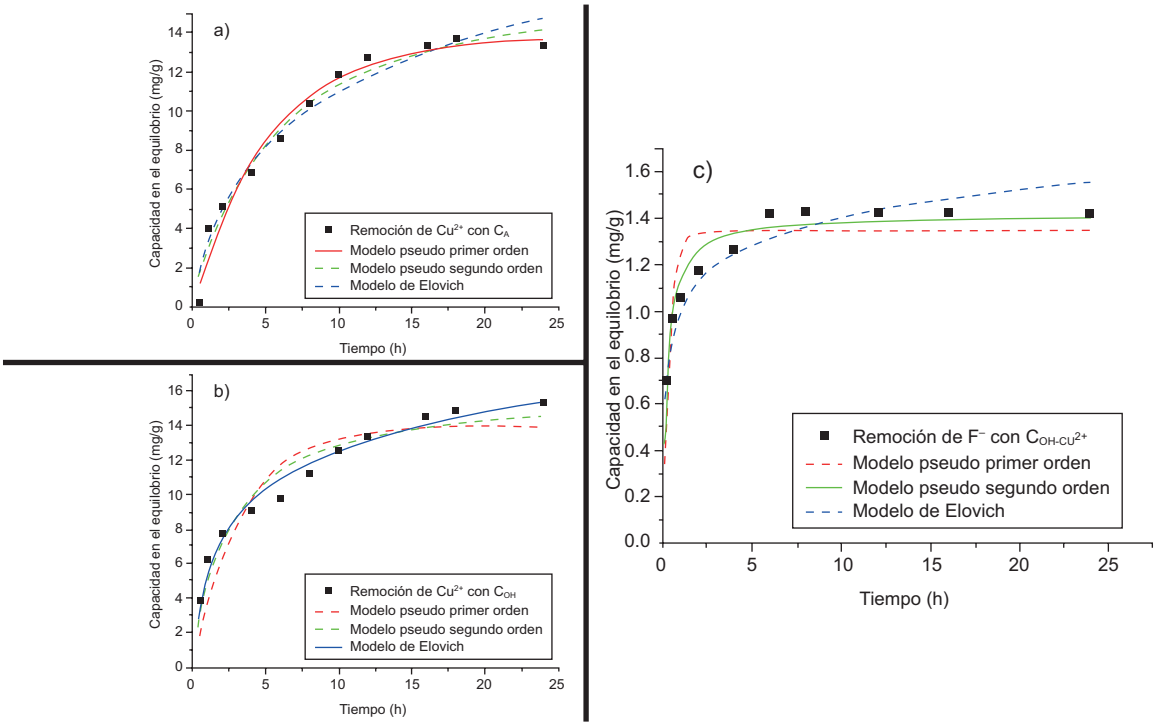


**Fig. 6.** Cinética de adsorción de $Cu^{2+}$ sobre $C_A$ (a), sobre $C_{OH}$ (b) y adsorción de $F^-$ sobre $C_{OH\text{-}Cu}{}^{2+}$(c)

El tiempo de equilibrio para la adsorción de $Cu^{2+}$ en los materiales $C_A$ y $C_{OH}$ fue de 16 h, que es donde se consiguió la saturación en ambos materiales. Para el material $C_A$ el modelo que se ajustó mejor fue el de pseudo primer orden, mientras que para el material $C_{OH}$, el mejor modelo fue el de segundo orden o Elovich (**Cuadro III**). De acuerdo con el ajuste de cada modelo, se puede concluir que para el material $C_A$ el proceso de adsorción de iones de cobre se llevó a cabo por el proceso de fisiadsorción, mientras que para el material $C_{OH}$, se llevó a cabo por quimiadsorción en una superficie heterogénea.

Los valores de las constantes del modelo de Elovich, para el material $C_{OH}$, indicaron que el proceso de adsorción se favoreció más que el de desadsorción, ya que el valor de *a* fue mayor que el valor de *b*.

**CUADRO III.** PARÁMETROS CINÉTICOS DE LOS MODELOS DE ADSORCIÓN APLICADOS.

| Modelos | Parámetros | Adsorción de $Cu^{2+}$ | | Adsorción de $F^-$ |
|---|---|---|---|---|
| | | $C_A$ | $C_{OH}$ | $C_{OH\text{-}Cu}$ |
| Pseudo primer orden | $q_t$ (mg/g) | **13.8** | 13.9 | 1.34 |
| | $K_1$ ($min^{-1}$) | **0. 304** | 0.187 | 2.72 |
| | $R^2$ | **0.969** | 0.826 | 0.841 |
| | RSS | **5.78** | 22.5 | 0.147 |
| | $X^2$ | **0.643** | 2.50 | $1.64E^{-2}$ |
| Pseudo segundo orden | $q_t$ (mg/g) | 17.2 | 15.9 | **1.42** |
| | $K_2$ (g/mg·h) | $2.64E^{-2}$ | $1.12E^{-2}$ | **2.86** |
| | $R^2$ | 0.968 | 0.921 | **0.955** |
| | RSS | 5.80 | 10.2 | **$4.14E^{-2}$** |
| | $X^2$ | 0.644 | 1.14 | **$0.462E^{-2}$** |
| Elovich | a | 4.69 | **14.0** | 57.4 |
| | b | 0.221 | **0.302** | 5.78 |
| | $R^2$ | 0.959 | **0.978** | 0.934 |
| | RSS | 7.63 | **2.90** | $6.17E^{-2}$ |
| | $X^2$ | 0.848 | **0.322** | $0.686E^{-2}$ |

$q_t$: adsorción de contaminante en tiempo t, $K_1$: constante de pseudo primer orden, $K_2$: constante de pseudo segundo orden, a: velocidad inicial de adsorción, b: constante de desorción durante el experimento, $R^2$: coeficiente de determinación, RSS: suma de cuadrados residuales, $X^2$: distribución chi-cuadrado.

En el material $C_A$ prevalece el proceso de fisiadsorción y se debe a que cuando se lavó la cáscara de cacahuate con agua caliente no se eliminó por completo las impurezas y se quedaron obstruyendo el paso de los iones $Cu^{2+}$ a los grupos funcionales. Por lo que este ion queda susceptible a ser adsorbido tanto por el material adsorbente como por las impurezas.

Se sabe que cuando las soluciones de NaOH tienen una alta concentración pueden llegar a alterar la estructura de los materiales lignocelulósicos, pero en concentraciones idóneas, ayudan a limpiar la superficie e incluso exponer, en cierta medida, los grupos funcionales del material. Debido a esto el material $C_{OH}$ mostró procesos de quimiadsorción de los iones $Cu^{2+}$, ya que formó enlaces de carácter químico, como lo mostró la caracterización por XPS.

La adsorción de fluoruros sobre el material que previamente adsorbió $Cu^{2+}$ en su superficie se presentó como quimiadsorción por la interacción del $F^-$ con el $Cu^{2+}$; al aplicar los modelos a los datos experimentales, el mejor ajuste fue el del modelo de pseudo segundo orden. De acuerdo con la cinética el tiempo de equilibrio para la adsorción de $F^-$ fue de 6 h, menor que el del $Cu^{2+}$, posiblemente porque material fue previamente utilizado en el proceso de adsorción de iones $Cu^{2+}$, por lo que los nuevos sitios activos estaban más accesibles. Asimismo, el $F^-$ tiene un radio iónico menor que el cobre, lo que permite una mayor difusión en los poros del material.

El valor de la constante de velocidad ($K_2$) del modelo de pseudo segundo orden indicó que el proceso de adsorción de $Cu^{2+}$ en el material $C_{OH}$ fue el más lento (**Cuadro III**), el tiempo de equilibrio que se estableció fue de 16 h, como ya se mencionó.

### Isotermas de adsorción de $Cu^{2+}$ y $F^-$

Las capacidades de adsorción, determinadas por el modelo de Langmuir, fueron de 16.9 y 31.1 mg/g para el $C_A$ y para el $C_{OH}$, respectivamente (**Cuadro IV**). Esta diferencia en las capacidades de adsorción pudo deberse a que en el material $C_A$ no estuvieron disponibles todos los sitios de adsorción.

El modelo de Sip, es una combinación de los modelos de Freundlich y Langmuir, por lo que, si el valor de 1/n se aproxima a 0, tendría un mejor ajuste a Freundlich, pero si el valor de 1/n se aproxima a 1, el mejor ajuste sería a Langmuir. Así, para el sistema de adsorción de cobre el modelo de Freundlich mostró un buen ajuste porque el valor de 1/n fue próximo a 0.

A diferencia del proceso desarrollado en el material $C_{OH}$, donde el valor de 1/n fue próximo a 1 y por tanto se ajustó mejor al modelo de Langmuir; además la adsorción se dio en monocapa y se asumió

**CUADRO IV.** PARÁMETROS OBTENIDOS DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE $Cu^{2+}$ Y $F^-$ CON LOS MATERIALES $C_A$, $C_{OH}$ Y $C_{OH\text{-}Cu}$.

| Modelos | Parámetros | Adsorción de $Cu^{2+}$ | | Adsorción de $F^-$ |
|---|---|---|---|---|
| | | $C_A$ | $C_{OH}$ | $C_{OH\text{-}Cu}$ |
| Langmuir | $q_m$ (mg/g) | 16.9 | **31.1** | 1.60 |
| | b (L/mg) | $7.78E^{-2}$ | **$2.11E^{-2}$** | 7.64 |
| | $R^2$ | 0.623 | **0.976** | 0.942 |
| | RSS | 22.2 | **5.24** | $2.70E^{-3}$ |
| | $X^2$ | 3.18 | **0.873** | $3.00E^{-4}$ |
| Freundlich | 1/n | **0.169** | 0.256 | **$6.49E^{-2}$** |
| | $K_F$ (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$ | **6.17** | 6.05 | **1.35** |
| | $R^2$ | **0.961** | 0.931 | **0.989** |
| | RSS | **2.27** | 15.0 | **$1.46E^{-2}$** |
| | $X^2$ | **0.324** | 2.50 | **$1.63E^{-3}$** |
| Sip | $q_m$ (mg/g) | 10.6 | 32.3 | 2.36 |
| | $K_{LF}$ | $5.83E^{-3}$ | $2.95E^{-2}$ | 1.33 |
| | 1/n | 0.171 | 0.896 | 0.176 |
| | $R^2$ | 0.955 | 0.972 | 0.988 |
| | RSS | 2.29 | 5.01 | $2.66E^{-3}$ |
| | $X^2$ | 0.382 | 1.00 | $3.33E^{-4}$ |
| Redlich Peterson | K | 20.2 | 22.7 | 15.9 |
| | a | 32.6 | 37.6 | 11.7 |
| | b | 0.831 | 0.744 | 0.938 |
| | $R^2$ | 0.955 | 0.917 | 0.988 |
| | RSS | 2.27 | 15.1 | $0.271E^{-2}$ |
| | $X^2$ | 0.378 | 3.01 | $3.37E^{-4}$ |

$q_m$: capacidad máxima de adsorción, b: constante de Langmuir, 1/n: intensidad de la adsorción, $K_F$: constante de Freundlich, K: constante de Langmuir-Freundlich, K: constante de Redlich Peterson, a: constante de isoterma, b: constante de isoterma, $R^2$: coeficiente de determinación, RSS: suma de cuadrados residuales, $X^2$: distribución chi-cuadrado.

que ocurrió sobre una superficie homogénea. Esta homogeneidad está asociada a los grupos funcionales del material. Sin embargo, los grupos funcionales de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina son en su mayoría $^-$OH y la interacción de este grupo funcional con el $Cu^{2+}$ se evidenció por XPS.

El material $C_{OH}$ mostró una mayor capacidad de adsorción de iones de cobre, razón por la cual fue escogido para las pruebas de adsorción de fluoruros. El objetivo principal era conocer las potencialidades de este material para ser reutilizado en un nuevo proceso. El mejor ajuste matemático se obtuvo con el modelo de Freundlich que señala que el material es heterogéneo. En este caso, la heterogeneidad del material está relacionada con la distribución de los grupos funcionales y el $Cu^{2+}$ adsorbido en la superficie. Aplicando el modelo de Langmuir se determinó que el material reutilizado $C_{OH}$-Cu tiene una capacidad de adsorción de 1.6 mg/g frente a fluoruros. Este resultado es menor que el reportado para otros materiales, sin embargo, es importante considerar que esos materiales sólo se utilizaron una vez o que se reciclan buscando remover el mismo contaminante. Por esta razón se pudo concluir que el material $C_{OH}$-Cu presentó una razonable capacidad de adsorción considerando su naturaleza de material reciclado. Es probable que la capacidad de adsorción de este material frente a los fluoruros se incremente notablemente si se utiliza antes de la remoción de cobre, vale decir, como material nuevo. Sin embargo, eso dejaría de lado el objetivo principal de nuestro estudio. Por tanto, se concluye que la cáscara de cacahuate es un residuo económico que puede utilizarse como material adsorbente en el proceso de remoción de dos contaminantes en serie con resultados satisfactorios.

## CONCLUSIONES

De los dos lavados a los que se sometió la cáscara de cacahuate, el de la solución de NaOH resultó ser el más eficiente ya que limpió los poros de impurezas por lo que hubo mayor cantidad de sitios activos y se logró una mayor remoción de iones de cobre de las soluciones acuosas. Hay que destacar que el material no se saturó por completo, lo que permitió su reutilización para la remoción del $F^{-}$.

La distribución de iones de flúor en el material con cobre adsorbido ocurrió en toda la superficie, es decir que el $Cu^{2+}$ y los sitios de adsorción libres del cacahuate permitieron al $F^{-}$ adherirse al material a través de interacciones por puente de hidrógeno. En este proceso intervinieron los sitios de adsorción característicos de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Se concluye que la cáscara de cacahuate es un material de bajo costo que puede no sólo ser utilizado para la remoción de cobre sino también en un segundo proceso como material adsorbente de otro contaminante distinto, como lo es el $F^{-}$.

## REFERENCIAS


Abdel-Halim E. (2014). Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: Preparation of hydroxyethyl cellulose. Arabian Journal of Chemistry 7 (3), 362-371. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.006

ATSDR (2021). ToxFAQs™ - Cobre (Copper). Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades [en línea]. https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts132.html 16/09/2021 05/11/2022

Bhaduri D., Saha A., Desai D. y Meena H. (2016). Restoration of carbon and microbial activity in salt-induced soil by application of peanut shell biochar during short-term incubation study. Chemosphere 148, 86-98. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.130

Bost M., Houdart S., Oberli M., Kalonji E., Huneau J.F. y Margaritis I. (2016). Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 35, 107-115. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.02.006

Cai W., Li Z., Wei J. y Liu Y. (2018). Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater. Chemical Engineering Research and Design 140, 23-32. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.008

Chiba K., Ohmori R., Tanigawa H., Yoneoka T. y Tanaka S. (2000). $H_2O$ trapping on various materials studied by AFM and XPS. Fusion engineering and design 49, 791-797. https://doi.org/10.1016/S0920-3796(00)00187-3

Figueredo N.A., Costa L.M., Melo L.C.A., Siebeneichlerd E.A. y Tronto J. (2017). Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. Revista Ciência Agronómica 48 (3), 3-403. https://doi.org/10.5935/1806-6690.20170046

Georgin J., Dotto G.L., Mazutti M.A. y Foletto E.L. (2016). Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (1), 266-275. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.018

Gupta S. y Kashani A. (2021). Utilization of biochar from unwashed peanut shell in cementitious building materials–Effect on early age properties and environmental benefits. Fuel Processing Technology 218, 106841. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106841

Haldar D., Duarah P. y Purkait M.K. (2020). MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review. Chemosphere 251, 126388. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388

Jaramillo J.D.J. (2019). Caracterización química y valoración nutricional de la cáscara de maní (*Arachis hypogaea*) en la provincia de Loja. Tesis de Licenciatura. Facultad Agropecuaria y de Recursos Naturales Renovables, Universidad Nacional de Loja. Loja, Ecuador, 90 pp

Kwon Y., Soon A., Han H. y Lee H. (2015). Shape effects of cuprous oxide particles on stability in water and photocatalytic water splitting. Journal of Materials Chemistry A 3 (1), 156-162. https://doi.org/10.1039/C4TA04863F

Lazzari E., Schena T., Marcelo M.C.A., Primaz C.T., Silva A.N., Ferrão M.F., Bjerk T. y Caramão E.B. (2018). Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. Industrial Crops and Products 111, 856-864. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.005

Mao Y., Cheng H., Xie J., Zheng W., Zhang G. y Zhao X. (2020). Tiny amounts of fluorinated carbon nanotubes remove sodium dendrites for high-performance sodium–oxygen batteries. Sustainable Energy and Fuels 4 (8), 4108-4116. https://doi.org/10.1039/D0SE00022A

Najafpour A., Khorrami A.R., Azar P.A. y Tehrani M.S. (2020). Study of heavy metals biosorption by tea fungus in Kombucha drink using Central Composite Design. Journal of Food Composition and Analysis 86, 103359. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103359

Nantasanti S., Spee B., Kruitwagen H.S., Chen C., Geijsen N., Oosterhoff L.A., Van Wolferen M.E., Pelaez N.,

Fieten H. y Wubbolts R.W. (2015). Disease modeling and gene therapy of copper storage disease in canine hepatic organoids. Stem cell reports 5 (5), 895-907. https://doi.org/10.1016/j.stemcr.2015.09.002

PAHO (2013). Nota técnica "Flúor en el agua de consumo" Pan American Health Organization 2023. https://www3.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=8193:2013-fluor-agua-consumo&Itemid=39798&lang=en#gsc.tab=0

Perea-Moreno M.A., Manzano-Agugliaro F., Hernández-Escobedo Q. y Perea-Moreno A.J. (2018). Peanut shell for energy: Properties and its potential to respect the environment. Sustainability 10 (9), 3254. https://doi.org/10.3390/su10093254

Philippoussis A. y Diamantopoulou P. (2011). Agro-food industry wastes and agricultural residues conversion into high value products by mushroom cultivation. Proceedings of the 7th international conference on mushroom biology and mushroom products (ICMBMP7), France.

Reyes Y., Vergara I., Torres O., Lagos M.D. y Jiménez E.E.G. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. Ingeniería Investigación y Desarrollo 16 (2), 66-77. https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5447

Sağlam A., Yetişsin F., Demiralay M. y Terzi R. (2016). Copper stress and responses in plants. En: Plant metal interaction (P. Ahmad, Ed.). Elsevier, Amsterdam, Holanda, pp. 21-40. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803158-2.00002-3

Salazar M.B. (2012). Investigar las consecuencias del efecto acumulativo del flúor, una necesidad imperante de la profesión odontológica. Revista Colombiana de Investigación en Odontología 3 (7), 55-72. https://doi.org/10.25063/issn.2145-7735

SSA (2021). Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación, México. 2 de mayo de 2022.

Toledo-Jaldin H.P., Sánchez-Mendieta V., Blanco-Flores A., López-Téllez G., Vilchis-Nestor A.R. and Martín-Hernández O. (2020). Low-cost sugarcane bagasse and peanut shell magnetic-composites applied in the removal of carbofuran and iprodione pesticides. Environmental Science and Pollution Research 27 (8), 7872-7885. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07089-4

Tovar K.I.L., Hernández I.C. y Li Y. (2016). Estudio de la contaminación de flúor en el agua subterránea del acuífero de la cuenca alta del río laja. Jóvenes en la Ciencia 2 (1), 1292-1297.

Zhou J., Chen H., Huang W., Arocena J.M. y Ge S. (2016). Sorption of atrazine, 17α-estradiol, and phenanthrene on wheat straw and peanut shell biochars. Water, Air, and Soil Pollution 227 (1), 1-13. https://doi.org/10.1007/s11270-015-2699-5

Zhu C.S., Wang L.P., y Chen W.B. (2009). Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. Journal of Hazardous Materials 168 (2-3), 739-746. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.085.