

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE
CARBÓN ACTIVADO GRANULAR A PARTIR DE RESIDUOS DE CAFÉ PARA LA
ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Por

MARIA DE LA LUZ DÍAZ DE LEÓN GARZA

**Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación
en Procesos Sustentables**

Julio 2014

**DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE
CARBÓN ACTIVADO GRANULAR A PARTIR DE RESIDUOS DE CAFÉ PARA LA
ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Aprobación de la tesis

Dr. Eduardo Soto Regalado
Director de la Tesis

Dr. Felipe de Jesús Cerino Cordova
Co-director de la Tesis

Dr. Refugio Bernardo García Reyes
Evaluador de la Tesis

Dr. José Ángel Loredó Medrano
Evaluador de la Tesis

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdes
Evaluador de la Tesis

Dra. Aracely Hernández Ramirez
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Eduardo Soto Regalado, asesor de mi tesis por su paciencia y sus sabias aportaciones en la realización de este trabajo. Así como al Dr. Felipe de Jesús Cerino Cordova, Dr. José Ángel Loredo Medrano, Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdez y Dr. Bernardo García Reyes por formar parte del comité de Tesis, por sus valiosas sugerencias e interés en el desarrollo del presente trabajo, además por su comprensión y apoyo incondicional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

A la Facultad de Ciencias Químicas y la Subdirección de Posgrado de la misma, por su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi compañeros, colegas y amigos por el gran apoyo moral que siempre me han brindado y que de una forma u otra contribuyeron en la culminación de este estudio.

Agradezco a Dios por darme fortaleza y fé para creer en lo que parecía no terminar y sin cuya voluntad, nada sucede.

A mis hermanos, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre, en especial a Lydia y Elena, que son un ejemplo para mí de entereza y entrega a la vida, a todos los quiero mucho.

A mis padres que siempre velaron por mi bienestar y mi educación, y me han guiado por el camino de trabajo, la dedicación y la perseverancia, por ellos soy lo que soy ahora.

Por último las palabras se quedan cortas al tratar de expresar mi agradecimiento a la fuerza impulsora de mi vida, mis hijas Karen, Carolina y Camila, a quienes admiro por su infinita comprensión, paciencia y empuje que a lo largo de este camino me han demostrado y cuyo apoyo fue imprescindible para concluir con esta meta. Las amo.

RESUMEN

María de la Luz Díaz de León Garza

Fecha de Graduación: Agosto 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR A PARTIR DE RESIDUOS DE CAFÉ PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA.**

Número de páginas: 80

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Próposito y Método de Estudio: El interés de este estudio se centra en establecer las condiciones de operación óptimas para el proceso de producción de carbón activado granular a partir de residuo de café por activación química con $ZnCl_2$ con y sin carboximetilcelulosa como aglutinante, por medio de un diseño factorial 2^3 , tomando como factores la temperatura, el tiempo, la relación de impregnación y la relación de aglutinación, y como variables a estudiar el área superficial, el rendimiento y el porcentaje de carbón activado granular. El carbón producido se estudió en el proceso de adsorción de fenol en solución acuosa. La sustentabilidad de esta investigación radica en la conversión de residuos en materiales útiles y valiosos, en este caso como adsorbentes, para remover contaminantes de soluciones acuosas.

Contribuciones y Conclusiones: En este estudio se demostró la factibilidad técnica de utilizar residuos de café como precursor para la obtención de carbón activado granular sin o con aglutinante. Los mejores valores de rendimiento, área superficial y porcentaje de carbón activado granular se obtuvieron en las condiciones experimentales de 600 °C, 40 min y una relación de impregnación de 1.5 g $ZnCl_2$ / g de residuo de café, dichas condiciones fueron obtenidas mediante el análisis de superficie de respuesta. El carbón activado granular obtenido presentó una superficie preferentemente ácida, dada la mayor cantidad de sitios ácidos en su superficie. Se determinaron los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson, resultando que el modelo de Freundlich para dosificación alta es el que mejor describe el comportamiento de los datos experimentales.

En el estudio cinético de adsorción de fenol en el carbón activado, el modelo de pseudo segundo orden resultó con mejor ajuste, pero debido que no describe el mecanismo de difusión. Se realizó el ajuste por el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris, presentando una multilinealidad en las curvas de los datos experimentales. La primera sección lineal es debido a la adsorción superficial externa o etapa de adsorción instantánea, la segunda sección lineal corresponde a la etapa de adsorción gradual, donde la difusión intrapartícula es la velocidad controlante, y la última sección lineal es la etapa final de equilibrio, donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir, debido a la concentración baja del adsorbato en la solución. Este modelo presenta una muy buena correlación de ajuste.

FIRMA DEL ASESOR:

Dr. Eduardo Soto Regalado

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCION.	1
1.1 Planteamiento del Problema	1
1.2 Antecedentes	6
1.3 Descripción del proyecto	13
1.3.1 Justificación	13
1.3.2 Hipótesis	14
1.3.3 Objetivo general	14
1.3.4 Objetivos específicos	14
2. MATERIALES Y METODOS.	16
2.1 Materiales.	16
2.2 Metodología experimental	17
2.2.1 Análisis elemental, proximal y termogravimétrico	17
2.2.2 Diseño experimental	18
2.2.3 Producción del carbón activado granular.	20
2.2.4 Caracterización física del material adsorbente	21
2.2.5 Estudios de fisisorción de nitrógeno y química superficial del carbón activado granular	22
2.2.6 Adsorción de fenol en el equilibrio	26
2.2.6.1 Adsorción de fenol en el equilibrio.	26
2.2.6.2 Cinética de adsorción.	27
2.2.6.3 Isotermas de adsorción	28

2.2.7 Disposición de residuos	31
3. RESULTADOS Y DISCUSION.	32
3.1 Análisis elemental, proximal y termo gravimétrico.	32
3.2 Análisis estadístico del carbón activado granular	35
3.3 Caracterización física del carbón activado granular.	42
3.4 Caracterización fisicoquímica del carbón activado granular.	44
3.5 Pruebas de Adsorción de fenol en el equilibrio.	55
3.6 Cinética de adsorción.	59
3.7 Isotermas de adsorción.	64
4. CONCLUSIONES	68
REFERENCIAS	71

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
Tabla 1	Porcentaje de componentes nutricionales y sustancias dañinas en los residuos del café.	5
Tabla 2	Diseño factorial para el residuo de café impregnado.	18
Tabla 3	Diseño factorial para el residuo de café impregnado y aglutinado.	18
Tabla 4	Condiciones de activación para el residuo de café impregnado con $ZnCl_2$.	19
Tabla 5	Condiciones de activación para el residuo de café impregnado con $ZnCl_2$ y aglutinado con carboximetilcelulosa.	19
Tabla 6	Resultados del análisis ANOVA para el área superficial del carbón activado granular impregnado (3 IMP) obtenido del diseño factorial.	34
Tabla 7	Resultados del análisis ANOVA para el rendimiento del carbón activado granular impregnado (3 IMP) obtenido del diseño factorial.	35
Tabla 8	Resultados del análisis ANOVA para el porcentaje de carbón activado granular del carbón activado granular impregnado (3 IMP) obtenido del diseño factorial.	35
Tabla 9	Resultados del análisis ANOVA para el área superficial del carbón activado granular impregnado y aglutinado (3 CMC) obtenido del diseño factorial.	38
Tabla 10	Resultados del análisis ANOVA para el rendimiento del carbón activado granular impregnado y aglutinado (3 CMC) obtenido del diseño factorial.	38
Tabla 11	Resultados del análisis ANOVA para el porcentaje de carbón activado granular del carbón activado granular impregnado y aglutinado (3 CMC) obtenido del diseño factorial.	39
Tabla 12	Número de yodo, porcentaje de carbón activado granular (CAG) y porcentaje de dureza del carbón activado granular a partir de residuo de café impregnado con $ZnCl_2$.	42
Tabla 13	Número de yodo, porcentaje de carbón activado granular (CAG) y porcentaje de dureza del carbón activado granular a partir de residuo de café impregnado con $ZnCl_2$ y aglutinado con carboximetilcelulosa.	43
Tabla 14	Área superficial específica, volumen total de poro y diámetro promedio de poro para muestras de carbón activado del primer grupo.	44

Tabla 15	Área superficial específica, volumen total de poro y diámetro promedio de poro para muestras de carbón activado del segundo grupo.	44
Tabla 16	Sitios ácidos y básicos del carbón activado granular (método de Boehm).	54
Tabla 17	Comparación de parámetros de modelos cinéticos en la adsorción de fenol en carbón activado impregnado a pH 7 y 30 °C.	62
Tabla 18	Comparación de parámetros de modelos cinéticos en la adsorción de fenol en carbón activado impregnado y aglutinado a pH 7 y 30 °C.	62
Tabla 19	Parámetros de las isothermas de adsorción de fenol en carbón activado impregnado a partir de los datos experimentales a pH 7 y 30 °C.	66
Tabla 20	Parámetros de las isothermas de adsorción de fenol en carbón activado impregnado y aglutinado a partir de los datos experimentales a pH 7 y 30 °C.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pagina
Figura 1	Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón activado.	25
Figura 2	Representación esquemática de las reacciones de donación de protones de grupos ácidos u de protonación de grupos básicos.	25
Figura 3	Curva de pérdida de peso y diferencial de temperatura del residuo de café y polipropileno.	32
Figura 4	Curva de pérdida de peso y diferencial de temperatura del residuo de café y brea.	33
Figura 5	Curva de pérdida de peso y diferencial de temperatura del residuo de café y carboximetilcelulosa.	33
Figura 6	Superficies de respuesta para el área superficial del carbón activado impregnado a) 0.5 p:p impregnación, b) 1.5 p:p impregnación, c) tiempo 40 min, d) tiempo 120 min.	36
Figura 7	Superficies de respuesta para el rendimiento del carbón activado impregnado a) 0.5 p:p impregnación, b) 1.5 p:p impregnación, c) tiempo 40 min, d) tiempo 120 min.	37
Figura 8	Superficies de respuesta para el porcentaje de carbón activado granular del carbón activado impregnado a) 0.5 p:p impregnación, b) 1.5 p:p impregnación, c) temperatura 450 °C, d) temperatura 600 °C.	37
Figura 9	Superficies de respuesta para Área superficial del carbón activado impregnado y aglutinado, a) 1.5 p:p impregnación, 0.5 p:p aglutinación, b) 0.5 p:p impregnación, 0.5 p:p aglutinación, c) 0.5 p:p aglutinación, temperatura de 600 °C, d) 1.0 p:p aglutinación, temperatura 450 °C, e) 0.5p:p aglutinación, tiempo 40 min, f) 1.0 p:p aglutinación, tiempo 40 min.	40
Figura 10	Superficies de respuesta para porcentaje de carbón activado granular del carbón activado impregnado y aglutinado, 0.5 p:p de impregnación, 1.0 p:p aglutinación	40
Figura 11	Superficies de respuesta para el Rendimiento del grupo de muestras de carbón activado impregnado y aglutinado, a) 0.5 p:p de impregnación, tiempo 40 min b) 0.5 p:p de impregnación, tiempo 120 min.	41
Figura 12	Tipos de isotermas de adsorción según clasificación IUPAC.	46
Figura 13	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para muestras de carbón activado del primer grupo (impregnadas).	48
Figura 14	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K a) del tipo IV, b) del tipo I.	48

Figura 15	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para muestras de carbón activado del segundo grupo (impregnadas y aglutinadas con carboximetilcelulosa).	49
Figura 16	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, a) del tipo IV, b) del tipo I.	49
Figura 17	Distribución de tamaño de poro en muestras del primer grupo (impregnadas).	50
Figura 18	Distribución de tamaño de poro en muestras del segundo grupo (impregnadas y aglutinadas con carboximetilcelulosa).	50
Figura 19	Volumen de solución valorada utilizada en la medición de pH finales a) del carbón activado granular (3IMP) y de blancos, b) del carbón activado granular (6 CMC) y de blancos.	51
Figura 20	Distribución de carga superficial para muestra de carbón activado impregnado (CAG imp) y muestra de carbón activado impregnado y aglutinado con carboximetilcelulosa (CAG aglut).	51
Figura 21	Espectro FTIR del residuo de café, carbón activado impregnado y carbón activado impregnado y aglutinado	52
Figura 22	Capacidad de adsorción al equilibrio de fenol en carbones activados impregnados a pH 3, 7 y 11.	56
Figura 23	Porcentaje de remoción de fenol en carbones activados impregnados a pH 3, 7 y 11.	56
Figura 24	Capacidad de adsorción de fenol al equilibrio en carbones activados y aglutinados a pH 3, 7 y 11.	57
Figura 25	Porcentaje de remoción de fenol en carbones activados impregnados y aglutinados a pH 3, 7 y 11.	57
Figura 26	Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado (3IMP) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo primer orden.	59
Figura 27	Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado (3IMP) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo segundo orden.	59
Figura 28	Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado (3IMP) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de difusión intrapartícula.	60
Figura 29	Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo primer orden.	60
Figura 30	Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de	61

agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo segundo orden.

Figura 31	Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de difusión intrapartícula.	61
Figura 32	Isoterma de adsorción de carbón activado impregnado y aglutinado (3 IMP) con una relación de 2 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7.	63
Figura 33	Isoterma de adsorción de carbón activado impregnado y aglutinado (3 IMP) con una relación de 1 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7.	64
Figura 34	Isoterma de adsorción de carbón activado impregnado y aglutinado (3 IMP) con una relación de 0.5 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7.	64
Figura 35	Isoterma de adsorción de carbón activado impregnado (3 CMC) con una relación de 2 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con los modelos de las isotermas de adsorción.	65
Figura 36	Isoterma de adsorción de carbón activado impregnado (3 CMC) con una relación de 1 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con las isotermas de adsorción.	65
Figura 37	Isoterma de adsorción de carbón activado impregnado (3 CMC) con una relación de 0.5 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con las isotermas de adsorción.	66

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 Planteamiento del problema

El fenol es un compuesto aromático que abunda en la naturaleza, ya que sirve como intermediario en la síntesis industrial de diversos productos. Las mayores fuentes de contaminación por fenol y sus derivados, presentes en aguas residuales, provienen de industrias productoras de alquitrán de hulla, plásticos, pieles, pinturas, farmacéuticos, acero, textil, papel, insecticidas, pesticidas, resinas fenólicas y refinería de aceite [1,2]. El fenol es generalmente considerado como uno de los contaminantes orgánicos más importantes descargados al ambiente. Es tóxico y mutagénico aún en bajas concentraciones y puede ser absorbido por el cuerpo humano a través de la piel. Las aguas residuales que contienen compuestos fenólicos presentan un problema serio en la descarga de esos efluentes, debido a la limitada biodegradabilidad de este contaminante; ya que no puede ser susceptible de una rápida degradación, éste permanece en el ecosistema de manera indefinida en el suelo, el agua superficial, en el aire e incluso en el agua subterránea donde interfiere con procesos físicos, químicos y biológicos naturales. Por lo tanto la eliminación de fenol es una necesidad prioritaria para

la protección ambiental [1]. Esta preocupación ha potenciado el desarrollo de nuevos procesos de tratamientos de aguas residuales con compuestos fenólicos de manera notable.

El fenol debido a su toxicidad y solubilidad es considerado contaminante prioritario en soluciones acuosas, por lo que existe una regulación específica para aguas que establece los niveles máximos permisibles.

En México la NOM-127-SSAI-1994 y su modificación en el año 2000 establece el límite máximo permisible de fenol en agua para uso y consumo humano de 1 $\mu\text{g/l}$. A su vez la EPA (Environmental Protection Agency) establece el mismo límite permisible.

Los procesos utilizados para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos fenólicos incluyen la biodegradación, la oxidación química, la degradación fotocatalítica con TiO_2 , la coagulación-floculación y la adsorción. Entre estos procesos, la adsorción ofrece una tecnología alterna eficiente y económicamente viable para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales [3]. La adsorción no requiere equipo altamente especializado, requiere un mínimo de reactivos químicos de bajo costo, además el costo asociado a su operación es bajo y, por último, los adsorbentes usados en el proceso de adsorción pueden ser obtenidos de materiales de bajo costo y pueden ser regenerados y reutilizados en varios ciclos de adsorción-desorción.

Por otra parte la adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias (adsorbato) en una superficie o interfase (adsorbente) [4]. La adsorción en fase líquida se debe a las

interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan a la adsorción son: las propiedades de textura y fisicoquímicas del adsorbente, las características químicas y físicas del adsorbato, así como las propiedades fisicoquímicas de la fase líquida. [4]

Una de las aplicaciones más estudiadas de adsorción en fase líquida es la adsorción de fenol de soluciones acuosas en carbonos activados. Se han propuesto varios métodos para el modelado de adsorción, como el uso de las ecuaciones de Langmuir o de Freundlich para analizar las isothermas de adsorción o el modelo de Langmuir extendida, que se basa en el mecanismo de competencia directa para los sitios de adsorción y es el modelo más simple y ampliamente utilizado.

El carbón activado es un adsorbente muy versátil en muchos procesos de remediación ambiental por su alta capacidad de adsorción, gran área superficial y porosidad, distribución de tamaño de poros, su termoestabilidad y su baja reactividad ácido/base.

Debido a lo anterior una de las principales aplicaciones del carbón activado es la remoción de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos en medio acuoso o en fase gas [6].

El carbón activado comercial es preparado a partir de materiales precursores con un alto contenido de carbono, tales como, carbón mineral, breas, turbas y coque; además con bajo contenido de inorgánicos. El carbón activado producido a partir de estos generalmente es de alto costo, por lo cual, las investigaciones recientes se han enfocado en el aprovechamiento de

residuos sólidos agroindustriales como precursores de bajo costo, como una alternativa viable para obtener carbón activado. Los materiales lignocelulósicos que han sido estudiados para este fin son: madera [16], cáscaras de semillas de frutos [11], cáscara de coco [5], cáscara de almendras [13], cascarilla de cebada [17], bagazo de caña de azúcar [3] y cascarilla de arroz [6], entre otros.

Por otro lado, el café es una de las bebidas más consumidas en el mundo, es el producto más comercializado después del petróleo y puede considerarse como uno de los productos primarios más valorados en el comercio mundial, y es crucial para la economía y política de muchos países en desarrollo, ya que su cultivo, transporte y comercialización proporcionan empleo a millones de personas. Como consecuencia de este gran mercado, el reuso de los principales residuos de la industria del café es muy importante desde el punto de vista económico y ambiental [7]. Debido a la gran demanda de este producto, grandes cantidades de residuos son generados en la industria del café, los cuales son considerados como basura orgánica y pudieran representar problemas ambientales serios. Hay diferentes residuos del café, que incluyen las cáscaras, la pulpa y el residuo de café gastado. La cáscara de café se genera en el proceso seco de la separación de las bayas de café mientras que la pulpa de café se obtiene por el proceso húmedo de extraer café de las bayas. El residuo del café gastado se produce durante el proceso de molienda del café para preparar café instantáneo. Los nutrientes y las sustancias dañinas de los principales residuos del café se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.
Porcentaje de componentes nutricionales y sustancias dañinas en los residuos del café

Componente	Cáscara de café	Pulpa de café	Café molido gastado
Proteína	9.2 – 11.3	8.5 – 12.1	10.3 – 12.2
Lípidos	2.0 – 2.3	1.5 – 2.0	15.2 – 17.9
Celulosa	13.2 – 27.6	15.1 – 20.3	13.2 – 18.4
Ceniza	3.3 – 4.1	5.5 – 6.8	4.5 – 6.3
Extracto no-nitrogenado	57.8 – 66.1	45.5 – 54.3	41.0 – 49.8
Taninos	4.5 – 5.4	1.8 – 2.4	1.2 – 1.5
Cafeína	0.8 – 1.1	0.5 – 0.7	0.02 – 0.08

Nota: Los valores varían según las especies de café y los procesos.

Recientemente se han realizado algunos intentos para usar los residuos de café para generar energía y productos de valor agregado, e. g. composta, adsorbentes, etc. Estas acciones contribuyen a la reducción de sus niveles de generación de los residuos y revalorización de los mismos [7].

Para la producción de carbón activado granular a partir de un precursor de material suave se usa aglomerantes como la melaza de caña de azúcar, la brea, la carboximetilcelulosa, y algunas arcillas.

En esta investigación se estudiará la producción de carbón activado granular a partir de residuo de café para la eliminación de fenol en soluciones acuosas. Se utiliza un diseño factorial 2^3 para definir las mejores condiciones de operación para la producción de carbón activado granular de acuerdo al rendimiento, el número de yodo, la dureza del material y el tamaño de partícula obtenido.

La sustentabilidad de esta investigación radica en la conversión de residuos en materiales útiles y valiosos, en este caso como adsorbentes para

remover contaminantes de soluciones acuosas, preservando el medio ambiente.

1.2 Antecedentes

En la eliminación de compuestos fenólicos presentes en efluentes líquidos existen varios procesos, tales como la oxidación, intercambio iónico, tratamientos biológicos y fotoquímicos [8], extracción con solvente y adsorción [3]. Generalmente, los tratamientos de extracción con solvente y oxidación fotoquímica son utilizados para efluentes con altos niveles de fenol, los tratamientos biológicos y fisicoquímicos para niveles medios de fenol, y los tratamientos de adsorción para bajos niveles de fenol, siendo los más utilizados el intercambio iónico y la biosorción [9]. Los tratamiento de extracción con solvente y oxidación, tanto como los fisicoquímicos y biológicos, presentan algunas desventajas como son, su alto costo, generación de subproductos tóxicos o residuos que requieren una disposición final adecuada.

En el caso del proceso de adsorción se han utilizado diferentes materiales adsorbentes para purificación, tratamiento de aguas, catálisis, adsorción de metales y orgánicos y decoloración del azúcar [5]. El carbón activado es uno de los adsorbentes que ha sido ampliamente utilizado para la remoción de fenol de soluciones acuosas dada su eficiencia, alto rendimiento, estructura porosa formada por una red interconectada de macroporos, mesoporos y microporos, una gran área superficial y por su química superficial como la polaridad, la naturaleza iónica y grupos funcionales [1,2,3,10]. Sin

embargo, la aplicación del carbón activado algunas veces es limitada debido a su relativo alto costo de producción, como es el caso de los carbones obtenidos a partir de antracita, carbón bituminoso, lignita y turba. El alto costo de carbón activado comercial ha estimulado el interés en el estudio de la viabilidad del uso de precursores económicos para la producción de carbón activado, como son los residuos lignocelulósicos.

Los subproductos o residuos agrícolas han demostrado que son buenos precursores para la producción del carbón activado debido a su alta disponibilidad a bajo precio y su relativo alto contenido de carbono, por lo que es posible obtener carbón activado mediante activación física o química. El carbón activado presenta una alta capacidad de adsorción, regeneración para su uso en varios ciclos de adsorción-desorción y bajo contenido en cenizas. En este sentido, en literatura reciente se ha reportado el uso de residuos lignocelulósicos, tales como: huesos de aceituna [2], cáscara de coco [3], bagazo de caña y paja de arroz [5], cáscara de nuez [12], hueso de albaricoque [12], cáscara de cacahuete y almendra [13], cascarilla de arroz [1] y residuos de café [10] y cáscara de cebada [17].

De estos residuos se han obtenido carbones activados en polvo y granulares. Los carbones activados en polvo presentan tamaños de partícula menores de 100 μm y los tamaños típicos están en un intervalo de 15 y 25 μm . El uso principal de estos carbones se enfoca a procesos de adsorción en lotes, ya que su aplicación en columna puede presentar problema de una mayor caída de presión debido a la compactación del lecho. Por otro lado, los carbones activados granulares presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm

y se pueden dividir en dos categorías: carbón activado no extruido y extruido. El carbón activado no extruido se obtiene por molienda, tamizado y clasificación de briquetas de carbón o trozos más grandes. Los carbones extruidos se pueden obtener por peletización o por extrusión de carbón en polvo con diferentes tipos de aglutinantes [14]. Entre los aglutinantes utilizados más comunes para este fin se encuentra la brea, la melaza de caña de azúcar, la melaza de remolacha y la carboximetilcelulosa, entre otros. Las características más importantes del carbón activado granular para su aplicación en sistemas continuos (lechos de filtración y adsorción), son la dureza y el tamaño de partícula. El mayor costo en la operación de estos sistemas de adsorción está asociado a las pérdidas por atrición durante el manejo y la regeneración del carbón activado granular.

A fin de mejorar las propiedades adsorbentes de los carbones activados, tanto en polvo como granular, se aplican métodos de activación física o química. En el proceso de activación física (temperaturas entre 700 y 900 °C), las etapas de carbonización y de activación se efectúan por separado, mientras que en la activación química, la carbonización y activación se realizan en una sola etapa, generalmente a temperaturas menores de 500 °C, esto representa un menor consumo energético que justifica la elección de la activación química para la producción de carbón activado. Durante la carbonización muchos de los elementos no carbónicos tales como oxígeno, hidrógeno y nitrógeno son eliminados como productos volátiles durante la descomposición pirolítica del material precursor, dejando espacios intersticiales entre ellos, lo que provoca la generación de poros. En la

activación química el precursor interactúa con los agentes químicos activantes, entre los más usados se encuentran el cloruro de zinc (ZnCl_2), el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el hidróxido de potasio (KOH), donde produce cambios físicos que modifican el proceso de degradación térmica dando como resultado el desarrollo de una mejor estructura porosa, además de requerir menos energía por llevarse a temperaturas más bajas; lo que ayuda a reducir el costo de producción.

En estudios recientes Tzong-Horng Lio y colaboradores [15] reportan la preparación de carbón activado en polvo a partir de dos tipos de residuos agroindustriales, el bagazo de caña de azúcar y las cascarillas de semilla de girasol por activación química con ácido fosfórico y cloruro de zinc. El material de carbón obtenido con activación química con ZnCl_2 , tanto para el bagazo de caña de azúcar como para las cascarillas de semilla de girasol, mostraron volumen de mesoporos tan altos como 1.07 y 0.95 cm^3/g y contenido de los mismos de 81.2 y 74 %, respectivamente. El área superficial y el volumen de poro del carbón producido usando la activación con ZnCl_2 fueron más altos que el producido con H_3PO_4 .

L. J. Kennedy y colaboradores [1] prepararon carbón activado en polvo a partir de cascarillas de arroz usando activación con H_3PO_4 por medio de una precarbonización y una activación química a tres diferentes temperaturas de activación (700, 800 y 900 °C). Se observó que el rendimiento se disminuye conforme se incrementa la temperatura de activación. Posteriormente en los estudios de adsorción de fenol en el material poroso L. J. Kennedy y colaboradores [1] modificaron el tiempo de agitación, concentración del

fenol, pH y temperatura. Los resultados muestran que la adsorción se disminuye con el incremento en el pH y la temperatura.

Lamia Kahmiche y Farida Benissad-Aisami [10] obtuvieron carbón activado en polvo a partir de residuo de café usando la activación con $ZnCl_2$, variando la relación del agente activante desde 0 hasta 100 %. Mostrando que el carbón obtenido con una relación del 25 % fue el más efectivo en la adsorción de fenol (68%).

A. Aygun y colaboradores [11] realizaron estudios de producción de carbón activado granular a partir de residuos agroindustriales (cascarillas de almendra, cáscara de nuez y cáscara de avellana), evaluando sus propiedades físicas, químicas, química superficial y propiedades de adsorción. Estos precursores se cribaron a un tamaño de partícula de 1 – 1.25 mm de diámetro. La activación se realizó con $ZnCl_2$ al 30% en peso, a temperaturas de 750, 800 y 850 °C por 2 h en presencia de N_2 . Los carbones activados granulares obtenidos presentaron una área superficial en un rango de 736 a 793 cm^2/g , siendo el carbón activado a partir de la cáscara de avellana el que mostró mayor área superficial (793 cm^2/g).

El carbón activado granular producido a partir de la cáscara de avellana presentó una mayor adsorción de fenol debido a la ausencia de grupos funcionales ácidos en su superficie. El número de yodo más alto fue para los carbones activados granulares producidos a partir de la cáscara de avellana y esto nos indica la existencia de una estructura micro y mesoporosa altamente desarrollada, en comparación con los otros carbones activados producidos a partir de la cáscara de nuez y de la cáscara de almendra.

En estudios recientes para la producción de carbón activado granular M. Ahmeda y colaboradores [5] utilizaron precursores de material suave como la cascarilla de arroz, bagazo de azúcar y precursores de material duro como la cáscara de nuez. El alquitrán de hulla, la melaza de caña de azúcar, la melaza de remolacha y el jarabe de maíz se usaron como aglutinantes para los precursores de materiales suaves estudiados por Ahmeda y colaboradores. Los precursores aglutinados se activaron físicamente a 750 °C por 1 h en atmósfera inerte y posteriormente se llevó a cabo la pirólisis a 900 °C entre 4 y 20 h dependiendo del aglutinante usado. Los rendimientos de carbón que se reportaron para esas muestras fueron de 47-52 %, 25-30 %, 24-26 % y 25-31% para los carbones activados granulares obtenidos de los precursores de material suave usando el alquitrán de hulla, la melaza del bagazo de azúcar, el jarabe de maíz y la melaza de remolacha, respectivamente. La cáscara de nuez se activó químicamente utilizando H_3PO_4 al 50 % en peso y posteriormente la carbonización a 170 °C en presencia de N_2 . El rendimiento de carbón para este último fue de 37-41 %. En este mismo estudio, la mayor densidad de bulto obtenida y la mayor dureza fue usando el alquitrán de hulla como aglutinante, aún y que presenta la más baja área superficial y una pobre capacidad de adsorción.

Nestor Tancredi y colaboradores [16] estudiaron la obtención de carbón activado en polvo y granular a partir de aserrín de madera de eucalipto, la carboximetilcelulosa y el Kaolin fueron usados como mezcla aglutinante en una relación de peso 50:50 y con una proporción en peso de 70:30 de carbón activado en polvo y mezcla de aglutinante. Los resultados mostraron que el

volumen de los microporos y los mesoporos disminuyen en el carbón activado granular; a su vez la capacidad de adsorción de fenol resultó ser menor en el carbón activado granular que en el carbón activado en polvo, esto lo atribuyen como consecuencia de obstrucción de los poros por el aglutinante.

Por otro lado, M. Loredó y colaboradores [17] determinaron las condiciones óptimas para la producción de carbón activado en polvo a partir de cáscara de cebada, se activó químicamente con $ZnCl_2$ y los factores estudiados fueron: la temperatura de activación, el tiempo de activación y la relación de impregnación; y las variables de respuesta fueron el rendimiento y el índice del número de yodo, el cual es un indicativo del área superficial del material. Los valores de respuesta máximos obtenidos fueron a $436\text{ }^{\circ}C$, tiempo de activación de 20 min y relación de impregnación de agente activante y precursor de 1:1 (peso:peso). A esas condiciones el carbón activado en polvo obtenido tuvo un rendimiento de 46.82 % , 829.58 mg/g de número de yodo y una área superficial de $811.44\text{ m}^2/g$, desarrollando una estructura mayormente mesoporosa (71%), obteniendo resultados similares al carbón activado comercial.

De la revisión bibliográfica realizada se encontró que existen diferentes precursores y métodos de activación para producir carbón activado y su uso en procesos de adsorción de fenol, entre estos precursores se encuentra los granos molidos gastados de café [10]. Sin embargo en las referencias encontradas el carbón producido para este fin se obtuvo en polvo, lo cual limita su aplicación en sistemas continuos debido a la caída de presión

producida por la baja porosidad del lecho, adicionalmente el proceso de producción de carbón no fue optimizado.

1.3 Descripción del Proyecto

1.3.1 Justificación

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, el interés de este estudio se centra en establecer las condiciones de operación óptimas para el proceso de producción de carbón activado con $ZnCl_2$ en forma granular, mediante un diseño experimental factorial, tomando como factores a estudiar la relación de impregnación del agente activante, temperatura y tiempo de activación, además de la relación de masa de aglomerante/masa del precursor; como respuestas a optimizar se estudiarán el número de yodo, dureza, porcentaje de carbón activado granular y rendimiento. El carbón producido será estudiado en procesos de adsorción en el equilibrio de fenol en soluciones acuosas, adicionalmente se estudiará la cinética del proceso de adsorción de fenol.

1.3.2 Hipótesis

El carbón activado granular producido en condiciones óptimas a partir de residuos de café, con o sin agente aglutinante, es un material adsorbente útil para la eliminación de fenol de soluciones acuosas.

1.3.3 Objetivo General

Determinar las condiciones óptimas de operación para la producción de carbón activado granular a partir de residuos de café, con o sin agente aglutinante, para la eliminación de fenol en soluciones acuosas.

1.3.4 Objetivos específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente el residuo de café como precursor de carbón activado.
- Seleccionar el intervalo de las variables del proceso de producción de carbón activado granular.
- Seleccionar el agente aglutinante.
- Determinar las condiciones óptimas en la producción de carbón activado granular.
- Caracterizar fisicoquímicamente el carbón activado granular producido en condiciones óptimas.
- Realizar estudios de adsorción en el equilibrio de fenol.
- Estudiar la cinética del proceso de adsorción de fenol.

CAPITULO 2

MATERIALES Y METODOS

2.1 Materiales

Se usó residuo de café gastado (RC) como precursor del carbón activado, este material se obtuvo de los filtros de las cafeteras ubicadas dentro de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León. El precursor se lavó con agua hirviendo para la eliminación de restos de compuestos solubles, impurezas y polvo. Posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente y se almacenó para su uso posterior.

Todos los reactivos químicos se usaron en grado reactivo analítico. La solución de fenol se preparó a partir del reactivo sólido marca Sigma-Aldrich. Se utilizó $ZnCl_2$ marca CTR. Se usaron los reactivos KI, I_2 , $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, KIO_3 , Na_2CO_3 marca DEQ. Los reactivos NaOH y NaCl marca Merck. Las soluciones estandarizadas de NaOH 0.1 N, HCl 0.1 N, Na_2CO_3 0.1N y $NaHCO_3$ 0.1N de marca DEQ. El HCl concentrado de la marca PQM. La carboximetilcelulosa de marca Sigma Aldrich. El nitrógeno de alta pureza de AOC México. Se usó agua bidestilada durante toda la experimentación.

2.2 Metodología Experimental

2.2.1 Análisis elemental, proximal y termogravimétrico del precursor

El precursor fue caracterizado para determinar la cantidad de carbón elemental y fijo. La muestra de residuo de café gastado fue analizada en el equipo de Análisis Elemental Modelo Perkin Elmer 2400 en las condiciones siguientes: temperatura de combustión 974 °C, temperatura de reducción 501 °C, detector del horno 82.6 °C y presión 244.3 mm Hg.

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios proporciona información sobre la descomposición o reacción de la muestra con otros componentes. Las características de la degradación térmica del precursor (residuo de café gastado) y de los posibles aglutinantes (polipropileno, brea, carboximetilcelulosa) fueron estudiadas por el método de termogravimétrico. Estas pruebas se llevaron a cabo en el equipo 2960 SDT V3.0F. Cada muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min.

2.2.2 Diseño experimental

Para seleccionar las condiciones óptimas en la producción del carbón activado granular a partir del residuo de café se usó un diseño factorial 2^3 para estudiar los factores que afectan al proceso de producción y sus interacciones. Las respuestas a estudiar son el número de yodo, el rendimiento, el porcentaje de carbón activado granular obtenido y la dureza del material adsorbente, analizando los factores de temperatura y tiempo de activación, relación de impregnación y aglutinación en dos niveles diferentes.

Se definieron dos diseños factoriales, en el primer grupo, el residuo de café solamente se impregnó con $ZnCl_2$, y un segundo grupo en el que además de la impregnación con $ZnCl_2$ se aglutinaron las muestras con uno de los aglomerantes seleccionados, ambos diseños factoriales se muestran en las tablas 2 y 3, respectivamente.

Tabla 2
Diseño factorial para el residuo de café impregnado

Factores	Nivel	
	Bajo	Alto
Temperatura (°C)	450	600
Tiempo (min)	40	120
Relación de impregnación (g $ZnCl_2$ /g residuo de café)	0.5	1.5

Tabla 3
Diseño factorial para el residuo de café impregnado y aglutinado

Factores	Nivel	
	Bajo	Alto
Temperatura (°C)	450	600
Tiempo (min)	40	120
Relación de impregnación (g $ZnCl_2$ /g residuo de café)	0.5	1.5
Relación de aglutinación (g aglutinante/ g residuo de café)	0.5	1.0

Las tablas 4 y 5 describen las condiciones experimentales para cada uno de los experimentos. Los resultados de los diferentes experimentos muestran el efecto cuantitativo de cada uno de estos parámetros en las respuestas definidas.

Tabla 4
Condiciones de activación para el residuo de café impregnado con ZnCl₂

Muestra	Condiciones de activación		
	Relación de impregnación (RI)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1 IMP	1.5	450	40
2 IMP	0.5	450	40
3 IMP	1.5	600	40
4 IMP	0.5	600	40
5 IMP	1.5	450	120
6 IMP	0.5	450	120
7 IMP	1.5	600	120
8 IMP	0.5	600	120

Tabla 5
Condiciones de activación para el residuo de café impregnado con ZnCl₂ y aglutinado

Muestra	Condiciones de activación			
	Relación de impregnación (RI)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Relación de aglutinación (RA)
1 CMC	1.5	450	40	1.0
2 CMC	0.5	450	40	0.5
3 CMC	1.5	600	40	0.5
4 CMC	0.5	600	40	1.0
5 CMC	1.5	450	120	0.5
6 CMC	0.5	450	120	1.0
7 CMC	1.5	600	120	1.0
8 CMC	0.5	600	120	0.5

2.2.3 Producción del carbón activado granular

El precursor se impregnó con ZnCl_2 en dos relaciones de peso 0.5 g $\text{ZnCl}_2/\text{g RC}$ y 1.5 g $\text{ZnCl}_2/\text{g RC}$. Se adiciona la cantidad definida de ZnCl_2 en un vaso de precipitados de 2 L con agua bidestilada en una relación de 1:10 (peso:volumen), posteriormente se añade el precursor a la solución de ZnCl_2 , la cual se pone en agitación y se calienta hasta cerca del punto de ebullición por 6 h. La mezcla húmeda se secó a 80 °C por 24 h.

Para el segundo grupo de residuos de café se procede de igual manera a la impregnación y posteriormente se mezcla con el aglomerante en dos relaciones de peso 0.5 g aglomerante/g de RC impregnado y 1.0 g aglomerante/g RC impregnado. Se va añadiendo agua bidestilada en una relación de 2 mL/g aglomerante hasta formar una masa suave, después se agrega el RC impregnado y se mezcla perfectamente. La mezcla se hace pasar a través de un recipiente con perforaciones de 4 mm de diámetro para formar cilindros de RC impregnado y aglutinado. Se dejan secar a 80 °C por 2 h.

Cada masa de 120 g del precursor impregnado o impregnado-aglutinado se calentó a una razón de 6°C/min en un horno rotatorio horizontal eléctrico (Carbolite HTR 11/150) y llevado a las condiciones de activación de acuerdo al diseño experimental, bajo un flujo de nitrógeno de 2 mL/min y en el nivel 2 de velocidad de rotación.

El carbón activado resultante se lava con una solución de HCl 0.1 N para remover los residuos de ZnCl_2 del material adsorbente. Se filtra y se lava varias

veces con agua bidestilada hasta pH neutro. Posteriormente se filtra y se seca a 60 °C por 12 h.

2.2.4 Caracterización física del material adsorbente

Rendimiento. El rendimiento es la cantidad de masa del adsorbente en base seca después de la activación y lavado con agua destilada.

$$\text{Rendimiento} = \left(m_{s\,cag} / m_{s\,prec} \right) \quad (1)$$

Donde $m_{s\,cag}$ = masa seca de carbón activado granular, g.

$m_{s\,prec}$ = masa seca del precursor con o sin aglutinante, g.

Porcentaje de carbón activo granular obtenido. Después de la activación se pesa la cantidad de carbón activado lavado y seco. Se tamiza por mallas Tyler No. 5, 10 y 18. Se pesa la cantidad de material retenido en cada una de ellas y el porcentaje de carbón activado granular es el total de peso retenido arriba de la malla Tyler No. 18.

Número de yodo. Para caracterizar la capacidad de adsorción de un carbón activado se usan diferentes adsorbatos, entre los cuales se encuentra el azul de metileno y el yodo, los resultados de estas pruebas nos dan un buen estimado de la capacidad de adsorción del carbón activado, mas sin embargo no nos

dice de las propiedades intrínsecas del material. El número de yodo se determinó por el procedimiento establecido por el método ASTM D4607-86.

Dureza del material. La dureza del material se determinó por la metodología reportada por Ahmedna y colaboradores (1997). Para esta determinación 3 g de carbón activado granular de tamaño de partícula entre malla Tyler No. 12 y No. 40, se ponen en matraz Erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente se introducen 10 canicas de vidrio de 5 g cada una y se pone en agitación continua a 200 rpm en el agitador orbital MaxQ 4000 Barnstead Labline por 15 min a 25 °C. La muestra resultante se tamiza y se pesa el carbón retenido en la malla Tyler No. 40, el porcentaje de dureza se calcula como sigue:

$$\% \text{ Dureza} = \frac{\text{g carbón retenido en malla No.40}}{3 \text{ g muestra total}} * 100 \quad (2)$$

2.2.5 Estudios de fisiorción de nitrógeno y química superficial del carbón activado granular

Área superficial específica y distribución de tamaño de poro. Las 16 muestras de los materiales adsorbentes obtenidos se prepararon y se analizaron en un analizador de área superficial y porosidad marca Micromeritics modelo ASAP 2020 (No. de serie 831). Las muestras fueron previamente desgasificadas a una presión de 500 $\mu\text{m Hg}$ por 360 min. Posteriormente las muestras fueron analizadas, para lo cual se dosificó nitrógeno grado ultra alta pureza (99.999%) a temperatura constante (77 K) a treinta y dos presiones parciales diferentes

(0.01 a 0.995) con el fin de calcular la adsorción de nitrógeno a dichas presiones parciales y posteriormente se realizó la curva de desorción de nitrógeno a veintidós presiones parciales diferentes (0.996 a 0.1). A partir de este análisis se determinaron los parámetros físicos de las muestras, entre los cuales se encuentran: el área superficial (BET Y Langmuir), distribución del área de poro, volumen de poro y tamaño de poro.

Punto de carga cero y distribución de carga superficial. El punto de carga cero es referido al valor de pH donde la carga superficial neta del adsorbentes es cero, es decir donde la concentración es de iones H^+ y iones OH^- adsorbidos en la superficie es la misma. Se determinó el punto de carga cero por medio del método de titulaciones potenciométricas. La carga de la superficie de un adsorbente depende de las concentraciones superficiales de los sitios ácidos y básicos. El punto de carga cero (PCC) de un adsorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos y es básico cuando ocurre lo opuesto [4].

El método utilizado en este estudio para la determinación del punto de carga cero y la distribución de la carga superficial del adsorbente se basa en la medición del pH de soluciones de HCl y NaOH, a una fuerza iónica controlada, antes y después de poner en contacto las soluciones con una cantidad de carbón y dejar que lleguen al equilibrio para la neutralización de las soluciones. Se usaron las muestras de carbón activado 3 IMP y 6 CMC (aglutinada).

Se pesan 0.1 g de CAG y se colocan en un tubo falcon de 50 mL. Se preparan 9 soluciones con diferentes volúmenes de HCl o NaOH, ambos con una concentración de 0.1N en matraces de aforación de 25 mL, completando el volumen con una solución de NaCl 0.1 N. Posteriormente se vacían en los tubos falcon de 50 mL y se agitan de forma continua a 200 rpm por 7 días a 25 °C. Al término de los 7 días se mide el pH de cada una de las soluciones. Se lleva a cabo muestras con soluciones como blancos (que no contienen carbón) de manera simultánea y bajo las mismas condiciones.

Análisis de grupos funcionales. El método de espectrometría por Infrarrojo de transformada de Fourier es usado para caracterizar los grupos funcionales superficiales de sólidos adsorbentes. Se aplicó la espectrometría por Infrarrojo de Transformada de Fourier para la caracterización de los grupos funcionales superficiales del adsorbente. Los mejores adsorbentes y el residuo de café se analizaron en el equipo de FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One con accesorio de muestra universal ATR.

Determinación de sitios activos de los adsorbentes. La superficie de los carbones puede encontrarse combinada en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales. En la figura 1 se muestran varios grupos funcionales oxigenados que se pueden encontrar en la superficie del carbón activado.

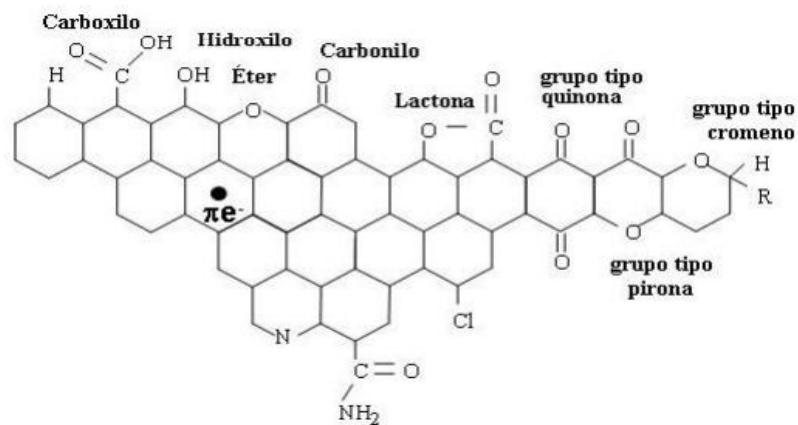


Figura 1. Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón activado.

La mayoría de estos grupos son grupos oxigenados, debido a la tendencia del carbón a oxidarse incluso a temperatura ambiente. Una faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. Las reacciones de donación de protones de los sitios ácidos carboxílicos, lactónicos y fenólicos y las reacciones de protonación para el grupo carbonilo se ilustran en la figura 2.

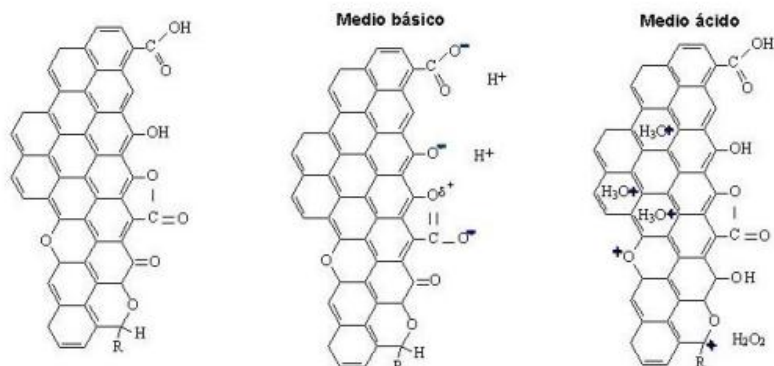


Figura 2. Representación esquemática de las reacciones de donación de protones de grupos ácidos y de protonación de grupos básicos.

El carácter ácido y básico del carbón activado se determinó de acuerdo al método de titulaciones de Boehm. Una masa de 100 mg de cada una de los adsorbentes seleccionados, con tamaño de partícula de 1 mm, fueron puestos en tubos falcon de 50 mL y se añaden 25 mL de una de las siguientes soluciones: NaOH 0.1N, NaHCO₃ 0.1N, Na₂CO₃ 0.1 N y HCl 0.1 N. Los viales se cierran y se ponen en agitación continua por 7 días a 200 rpm a 25 °C. Posteriormente se toma una alícuota de 10 mL del líquido sobrenadante y se titula con HCl 0.1N o NaOH 0.1N usando fenolftaleína como indicador. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

2.2.6 Adsorción de fenol en el equilibrio

2.2.6.1 Pruebas de adsorción de fenol en el equilibrio.

Se analizó la adsorción de fenol en el equilibrio en un solo punto, es decir utilizando una misma cantidad de CAG y concentración inicial de fenol para las 16 muestras de CAG a 30 °C a tres diferentes valores de pH (3, 7 y 11). Las pruebas de adsorción se realizaron por duplicado. Se preparó una solución de fenol de 200 mg/L, posteriormente se ajusta el pH de la solución (3,7, 11) añadiendo una gotas de HCl o NaOH según fue necesario. Se pesaron 40 mg de carbón activado granular (CAG) con tamaño de partícula de 1 mm de diámetro, se añaden en tubos falcon de 50 mL. Se adiciona 20 mL de la solución de fenol y se ponen en agitación continua a 200 rpm por 7 días a 30 °C en el agitador MaxQ 4000 Barnstead Labline. Se ajusta el pH durante toda la

experimentación. Al final se filtran las soluciones y se lee la concentración de fenol en el equilibrio en el espectrofotómetro Genesys 10S UV-VIS a una longitud de onda de 270 nm. Se obtiene la cantidad de fenol adsorbida en el equilibrio por masa de adsorbente y el porcentaje de remoción de fenol.

2.2.6.2 Cinética de adsorción.

En el diseño del proceso de adsorción es importante contar con un modelo cinético que describa el comportamiento de la adsorción, en este estudio se usaron los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula.

Se usó un reactor de cesta rotatoria para estudiar la cinética de adsorción del fenol en el carbón activado granular. Esta canasta contiene el carbón activado granular y se sumergió en un vaso de precipitados que contiene la solución de fenol. Es importante mencionar que el reactor de cesta rotatoria está equipado con deflectores para evitar la formación de vórtice y con un agitador de hélice para una mezcla homogénea y completa. El vaso de precipitados se sumerge en un baño de agua para mantener constante la temperatura de la solución de fenol. Una masa conocida de carbón activado se introdujo en la cesta, la cual se coloca en el eje del agitador, mientras que 1000 mL de una solución de concentración conocida inicial de fenol se vierte en el vaso de precipitados; el valor pH de la solución se mantuvo a 7. Después, la cesta se sumerge en el vaso de precipitados, de ahí se pone en agitación (200, 300 y 400 rpm), tomando el tiempo inicial. Una vez

que se iniciaron los experimentos, se toman alícuotas a intervalos seleccionados de tiempo y la capacidad de adsorción en el tiempo se calcula teniendo en cuenta el volumen de la muestra retirada. La temperatura se mantuvo a 30 °C.

2.2.6.3 Isothermas de adsorción.

La adsorción en el tratamiento de aguas implica la separación del soluto (adsorbato) de la disolución y su concentración en la superficie de un sólido (adsorbente) hasta que se establece un equilibrio dinámico en dicha superficie, entre la concentración de soluto que permanece en disolución y la concentración superficial de soluto sobre el adsorbente. En el equilibrio, existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de distribución o partición es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción. La manera usual de describir esta distribución es expresar la cantidad de sustancia adsorbida por unidad en peso de adsorbente, (q_e), como una función de la concentración residual de equilibrio de la sustancia que permanece en la fase líquida, (C_e). La ecuación de este tipo se denomina isoterma de adsorción. Las isothermas experimentales son útiles para describir la capacidad de adsorción y, de esta forma facilitar la evaluación de la viabilidad del proceso para una determinada aplicación, así como para determinar las condiciones de trabajo óptimas. Los dos modelos más usados en bibliografía en la adsorción de fenoles sobre carbón activado son el de Langmuir y el de Freundlich (Faust y Ali, 1999).

Las isothermas de equilibrio a dosis altas de adsorbente microporoso son generalmente de tipo de la forma I en la clasificación de Brunauer [20]. El desarrollo de la ecuación de Langmuir tiene cuatro consideraciones subyacentes importantes. En primer lugar, se supone que la adsorción se produce en "sitios" localizados definidos en la superficie. En segundo lugar, se supone que cada sitio se puede unir sólo una molécula de la especie de adsorción. En tercer lugar, se supone que la energía de adsorción es la misma para todos los sitios, y cuarto, se supone que no hay fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas de forma adyacente. La ecuación de isoterma de Langmuir tiene una forma hiperbólica:

$$q = \frac{bq_m C_e}{1+bC_e} \quad (3)$$

donde **b** representa la constante de equilibrio de la reacción de adsorción y **q_m** es el valor máximo que **q** tiende cuando **C_e** aumenta. En sistemas sólido-líquido **q_m** representa la capacidad máxima de adsorción debido a la adsorción de solutos y llega a ser asintótica a este valor. En el desarrollo de la ecuación original de Langmuir este término representa la concentración de las especies adsorbidas en la superficie cuando se consigue una capa monomolecular completa de la superficie [18, 19]. Las constantes **b** y **q_m** pueden determinarse a partir de datos experimentales graficados de **q** vs **C_e**. Aunque la expresión de Langmuir proporciona una representación cualitativa útil del comportamiento de equilibrio de muchos sistemas no es generalmente cuantitativa fiable, especialmente con cargas superiores [19].

Con frecuencia se encuentra que los datos de adsorción de una fase líquida están equipados mejor por la denominada ecuación de isoterma de Freundlich:

$$q = KC_e^{1/n} \quad (4)$$

donde **K** es la constante isoterma de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción y **n** es una constante por lo general mayor que 1, que representa la intensidad de adsorción [44]. El modelo de Freundlich no impone ningún requisito de que la cobertura debe acercarse a un valor constante que corresponde a una capa monomolecular completa cuando **C_e** aumenta, que, por ser físicamente imposible, significa que la ecuación de Freundlich no es posible insertar los datos experimentales a valores muy altos de **C_e**. La ecuación de Freundlich tiende a un mejor ajuste de los datos sobre la adsorción de soluciones líquidas, mientras que la ecuación de Langmuir algunas veces se ajusta de mejor manera sobre la adsorción de los gases a los sólidos. [18].

Para llevar a cabo los experimentos de equilibrio, se utilizó un agitador orbital a temperatura ambiente. Se introdujeron una masa (50, 25 y 12.5 mg) de carbón activado granular impregnado (3 IMP) y carbón activado granular impregnado y aglutinado (3 CMC) en tubos falcon de 50 mL. Cabe mencionar que el carbón se había humedecido previamente con agua bidestilada para minimizar la formación de burbujas de aire en el interior del sólido. A cada tubo, se agregaron 25 mL de la solución de fenol (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 160 y 200 mg/L), se taparon los tubos falcon dejando agitar por 7 días . La velocidad de agitación se fijó en 200 rpm. Se ajustaron inicialmente las soluciones a pH 7, dejándose libre este parámetro durante el tiempo de

contacto utilizado en el proceso. En todos los experimentos se consideró un blanco, es decir, un recipiente al que no se le adicionó adsorbente, para tener en cuenta las pérdidas por evaporación y/o adsorción sobre las paredes del tubo, es decir, variaciones de la concentración final de adsorbato en el equilibrio no provenientes del proceso de adsorción propiamente dicho. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se separó la mezcla por filtración y el filtrado se analizó por la técnica de espectrofotometría a 270 nm en UV Vis. La experimentación se llevó a cabo por triplicado.

2.2.7 Disposición de residuos

La disposición de los residuos generados durante toda la experimentación, así como la seguridad en el laboratorio se realizó en base al reglamento de seguridad en Laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Análisis elemental, proximal y termogravimétrico

Los resultados del análisis proximal del residuo de café muestran un 85.44% de materia volátil, 13.4% de carbón fijo y un 1.4% de cenizas, mientras que en el análisis elemental se tiene el 44.49% de carbón, 9.98 % de hidrógeno, 1.95% de nitrógeno, 1.23% de azufre y 42.35 % de oxígeno (por diferencia). El resultado del análisis proximal muestra que el residuo de café tiene un alto contenido de materia volátil y bajo contenido de carbón fijo y cenizas. Valores similares se han reportado para otros residuos agroindustriales, con un carbón fijo entre 14.2 a 76 %, materia volátil desde 20 a 85.4 %, y cenizas de 0.4 hasta 17.1 % [11,15, 17], no obstante la alta disponibilidad de este residuo justifica su uso como precursor de carbón activado.

Las figuras 3, 4 y 5 muestran las curvas de pérdidas de peso (TG) y la curvas de diferencias de temperatura (DTA) para las muestras de residuo de café (RC) y el polipropileno, residuo de café (RC) y la brea, residuo de café (RC) y carboximetilcelulosa (CMC) en atmósfera de N₂ y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C. En la descomposición térmica del residuo de café, el primer intervalo desde 50 °C

hasta 200 °C presenta una pequeña pérdida de peso debido a la humedad contenida en el material, en el siguiente intervalo de temperatura de 200°C hasta 500 °C, presenta una pérdida de peso significativa debida a la volatilización de materia orgánica presente en la matriz del sólido.

En la Figura 3 se muestra la descomposición térmica del polipropileno y se observa una meseta casi horizontal hasta una temperatura menor a 450 °C, a partir de esa temperatura se observa una caída drástica en la pérdida de peso del polipropileno por volatilización de materia orgánica.

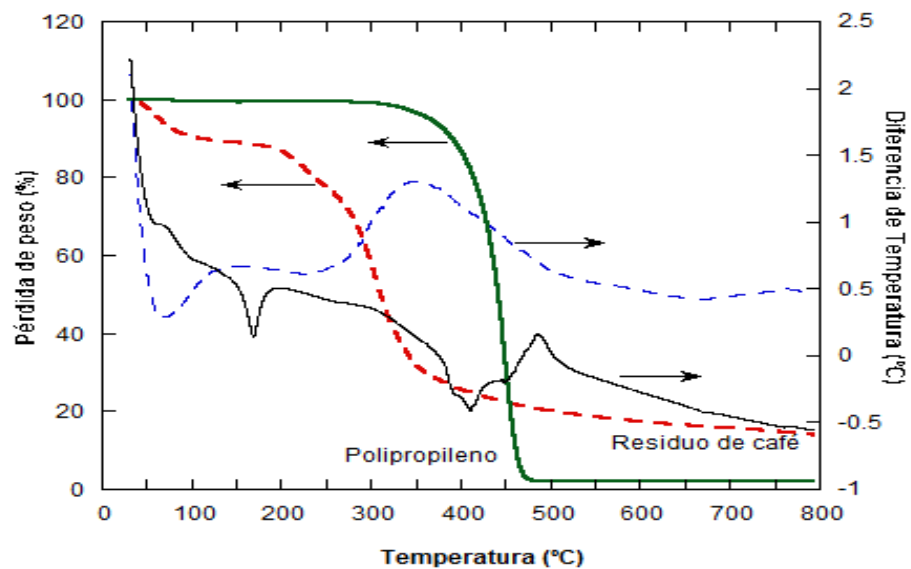


Figura 3. Curva de pérdida de peso y diferencial de temperatura del residuo de café y polipropileno

En la figura 4, la descomposición térmica de la breña muestra una curva ligeramente horizontal hasta 300 °C por pérdida de algo de humedad, de 300 °C hasta 550 °C se tiene una curva de pérdida de peso de forma gradual, después de los 660 °C se puede decir que el material es carbonizado y terminando con un peso residual de un 40 % del peso inicial.

En la figura 5 se observa que la descomposición térmica de la carboximetilcelulosa presenta un comportamiento muy similar al del residuo de café, donde los intervalos de temperatura de pérdida de humedad y de volatilización de materia orgánica son muy cercanos.

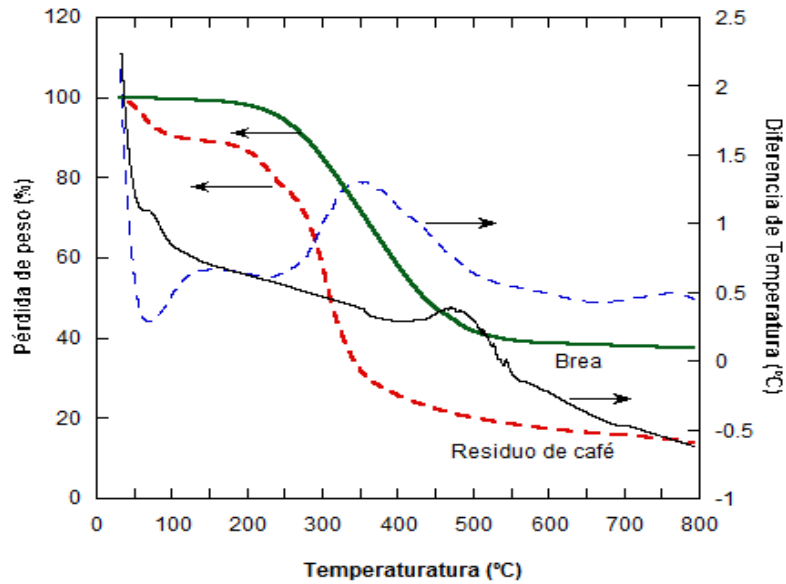


Figura 4. Curva de pérdida de peso y diferencial de temperatura del residuo de café y brea

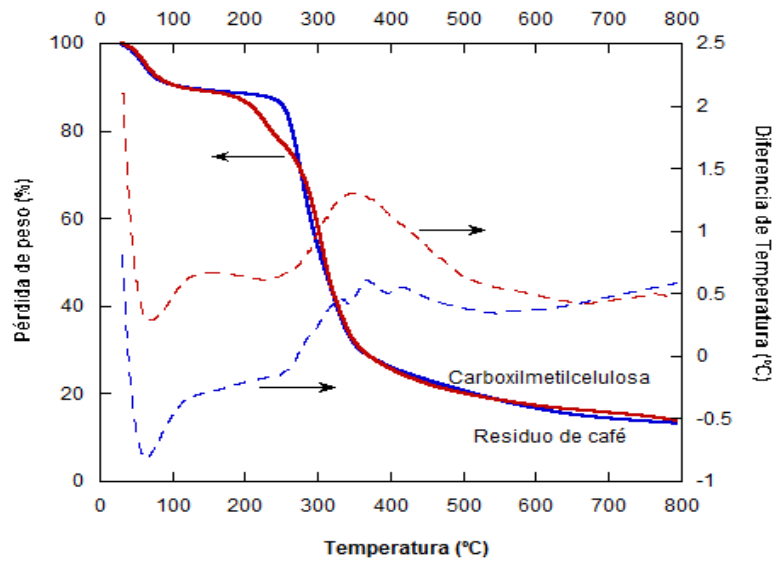


Figura 5. Curva de pérdida de peso y diferencial de temperatura del residuo de café y carboximetilcelulosa.

Del estudio de las curva de pérdida de peso se determinó el intervalo de temperatura de activación de 450 – 600 °C. De aquí mismo se descartó el polipropileno como posible aglutinante a usar, ya que su intervalo de temperatura de carbonización es de 400 – 450 °C, donde después pierde casi la totalidad de su peso (≈ 95 % de pérdida de peso).

3.2 Análisis estadístico del carbón activado granular

El análisis de varianza (ANOVA) se usó para determinar los parámetros significativos en los resultados de las variables de respuesta del área superficial, rendimiento y porcentaje de carbón activado granular, tanto para el primer como el segundo grupo de experimentos del diseño factorial usado, teniendo como factores a estudiar la temperatura y tiempo de activación, la relación de impregnación peso agente activante ($ZnCl_2$)/peso de RC; además para el segundo grupo se estudió la relación de impregnación peso de carboximetilcelulosa/ peso de RC. Se usó el software Design-Expert®, para el análisis de regresión de los resultados experimentales y para las gráficas de superficie de respuesta. De acuerdo a los valores p-value prob (< 0.05) mostrados en los análisis ANOVA (tablas 6, 7 y 8) los modelos propuestos de área superficial, rendimiento y porcentaje de carbón activado granular impregnado son significativos.

Tabla 6
Resultados del análisis ANOVA para el área superficial del grupo de muestras de carbón activado granular impregnado, obtenido del diseño factorial

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p-value prob>F
Model	2.1690 x 10 ⁵	5	4.3383 x 10 ⁴	25.76	0.0378
A-temperatura (°C)	2.2127 x 10 ⁴	1	2.2127 x 10 ⁴	13.14	0.0684
B- tiempo (min)	5904.28	1	5904.58	3.51	0.2020
C- Impregnación (p:p)	4.1621 x 10 ⁴	1	4.1621 x 10 ⁴	24.72	0.0382
AB	2.1957 x 10 ⁴	1	2.1957 x 10 ⁴	13.04	0.0689
AC	1.2530 x 10 ⁵	1	1.2530 x 10 ⁵	74.41	0.0132
Residual	3368.09	2	1684.04		
Total	2.2030 x 10 ⁵	7			

Tabla 7
Resultados del análisis ANOVA para el porcentaje de rendimiento del grupo de muestras de carbón activado granular impregnado, obtenido del diseño factorial.

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p-value prob>F
Model	97.07	4	24.27	51.5	0.0043
A-temperatura (°C)	17.2	1	17.2	36.50	0.0091
AB	44.23	1	44.23	93.86	0.0023
AC	18.27	1	18.27	38.77	0.0084
ABC	17.38	1	17.38	36.87	0.0090
Residual	11.41	3	0.47		
Total	98.49	7			

Tabla 8
Resultados del análisis ANOVA para el porcentaje de carbón activado granular del grupo de muestras de carbón activado granular impregnado, obtenido del diseño factorial.

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p-value prob>F
Model	7210.74	6	1201.79	3.756 x 10 ⁵	0.0012
A-temperatura (°C)	1779.06	1	1779.06	5.560 x 10 ⁵	0.0009
B- tiempo (min)	48.22	1	48.22	15067.56	0.0052
C- Impregnación (p:p)	2257.25	1	2257.25	7.054 x10 ⁵	0.0008
AB	1182.44	1	1182.44	3.695 x 10 ⁵	0.0010
BC	1940.02	1	1940.02	6.063 x 10 ⁵	0.0008
ABC	3.75	1	3.75	11173.06	0.0186
Residual	3.200 x 10 ⁻³	1	3.200 x 10 ⁻³		
Total	7210.74	7			

En base al análisis anterior, los modelos matemáticos empíricos en términos de los factores codificados después de excluir los términos no significativos para el área superficial (A_{sup}), rendimiento de carbón activado (Rend) y el porcentaje de carbón activado granular (% CAG) en función de los factores de temperatura (A), tiempo de activación (B) y relación de impregnación(C), son los siguientes:

$$A_{sup} = 1084.73 + 72.13 * C + 125.15 * A * C \quad (5)$$

$$Rend = 22.28 - 1.47 * A - 2.35 * A * B + 1.51 * A * C - 1.47 * A * B * C \quad (6)$$

$$\% CAG = 38.98 - 14.91 * A - 2.46 * B + 16.8 * C - 12.16 * A * B - 15.57 * B * C + 0.68 * A * B * C \quad (7)$$

Los signos positivos de los términos indica un efecto positivo y el signo menos de los términos nos indica un efecto negativo a la respuesta a estudiar.

Los coeficientes de cada término de los modelos mostrados se obtuvieron mediante el análisis de regresión incluido en la metodología de superficie de respuesta. La figura 6 a) y b) muestra como incrementa el área superficial con respecto a la temperatura y el tiempo para los dos niveles de relación de impregnación (0.5 y 1.5), y, en c) y d) muestra como varía el área superficial en función de la temperatura y la relación de impregnación para los dos niveles de tiempo (40 y 120 min). El área superficial máxima (1279.96 m²/g) se observa en las condiciones de 600 °C de temperatura, tiempo de activación de 40 min y 1.5 de relación de impregnación.

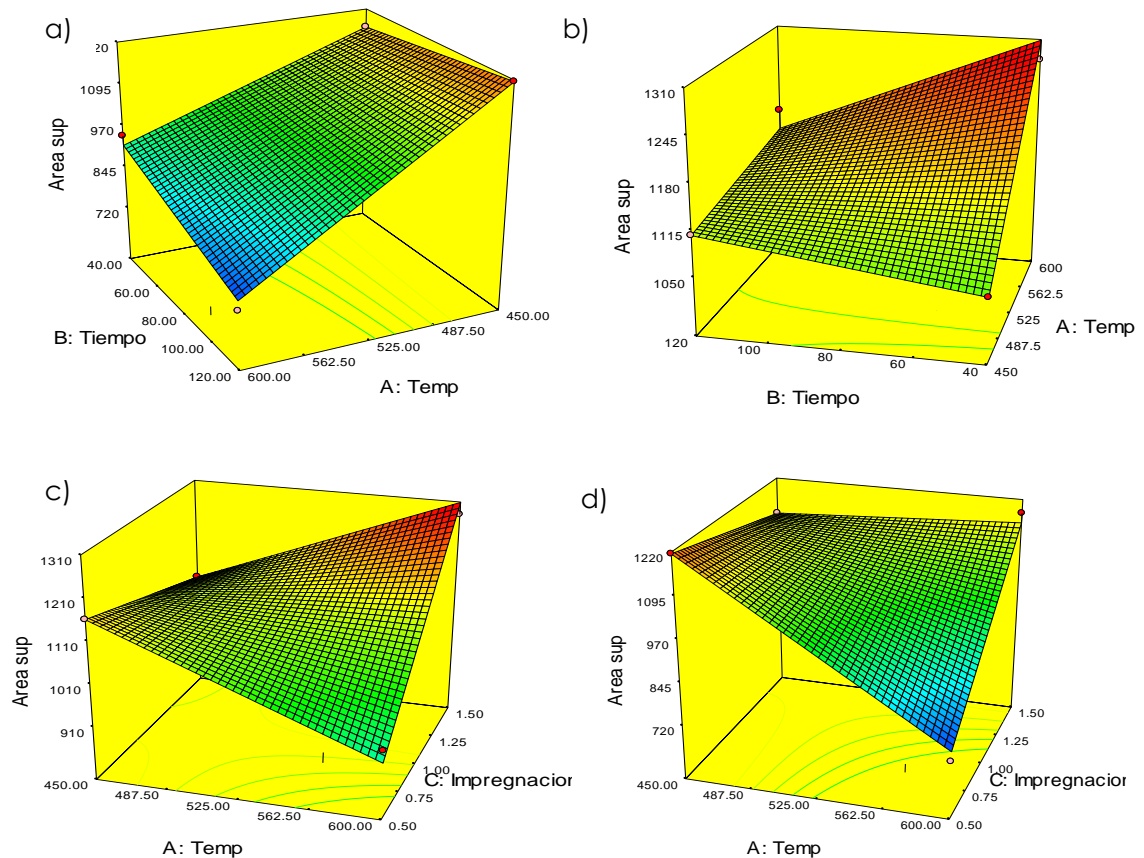


Figura 6. Superficies de respuesta para el área superficial del carbón activado impregnado, a) 0.5 p:p de impregnación b) 1.5 p:p de impregnación. c) tiempo de 40 min. d) tiempo de 120 min.

La figura 7 a) y b) muestra como varía el rendimiento con respecto a la temperatura y el tiempo de activación para los dos niveles de relación de impregnación (0.5 y 1.5), y, en c) y d) muestra como varía el rendimiento en función de la temperatura y la relación de impregnación para los dos niveles de tiempo (40 y 120 min). El mayor rendimiento se observa en las condiciones de 600 °C de temperatura, tiempo de activación de 40 min y 1.5 de relación de impregnación.

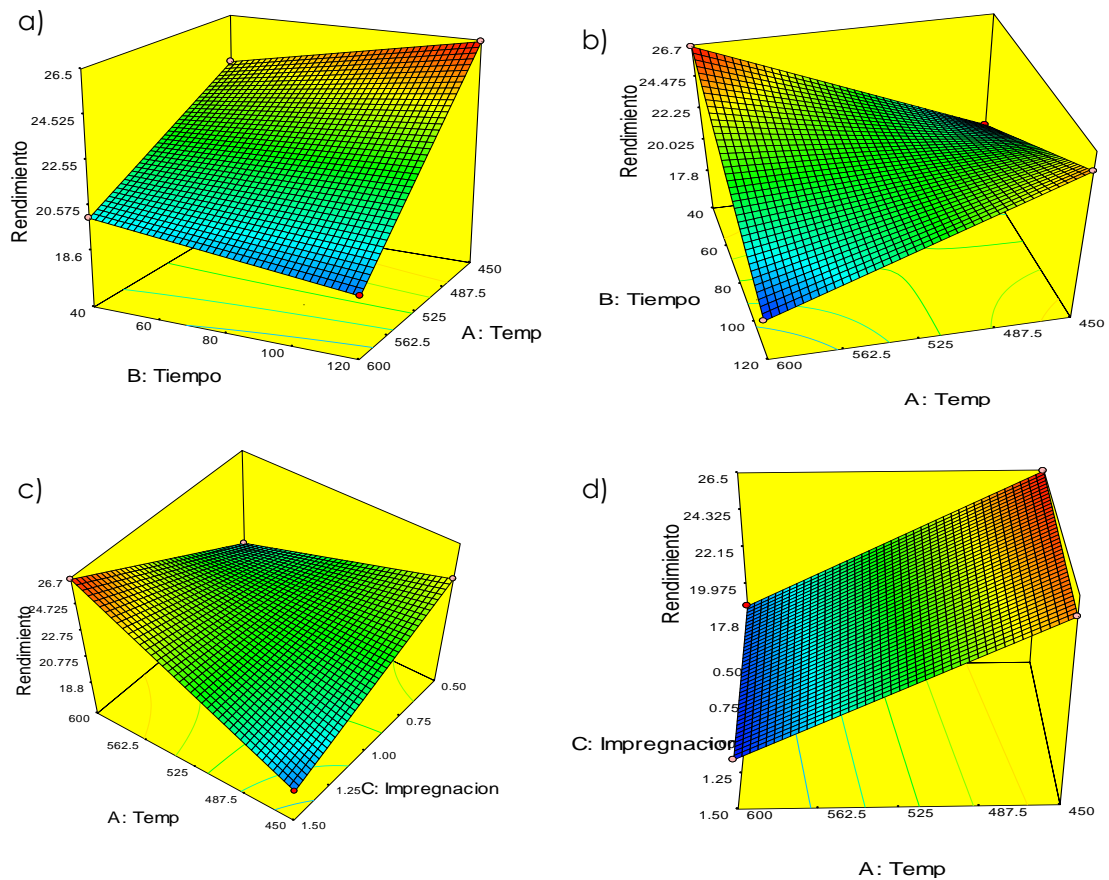


Figura 7. Superficies de respuesta para el rendimiento del carbón activado impregnado, a) 0.5 p:p de impregnación b) 1.5 p:p de impregnación. c) tiempo de 40 min. d) tiempo de 120 min.

La figura 8 a) y b) muestra el incremento en el porcentaje de carbón activado granular obtenido en base a la temperatura y el tiempo para los dos niveles de relación de impregnación (0.5 y 1.5), y, en c) y d) muestra como varía el porcentaje de carbón activado granular en función de la temperatura y la relación de impregnación para los dos niveles de tiempo (40 y 120 min). El porcentaje de carbón activado granular obtenido se observa en las condiciones de 600 °C de temperatura, tiempo de activación de 40 min y 1.5 de relación de impregnación.

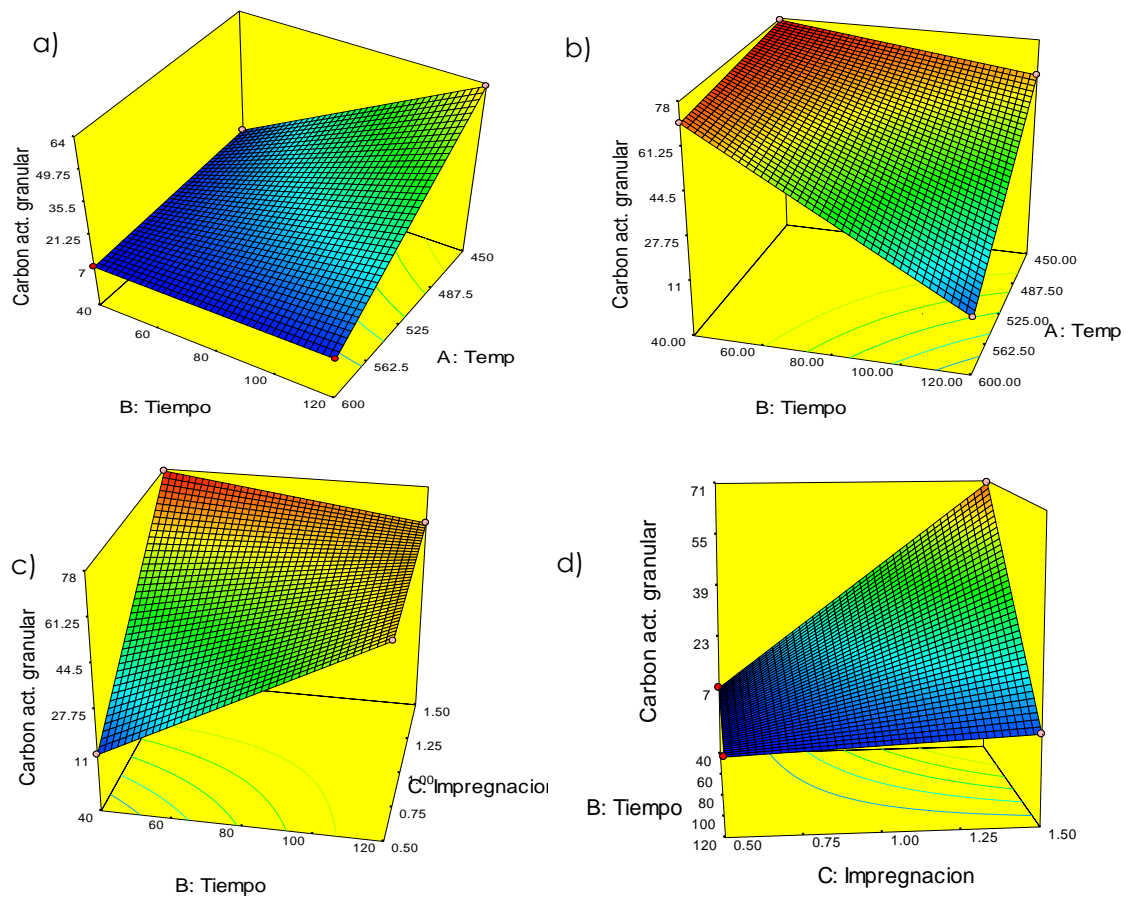


Figura 8. Superficies de respuesta para Porcentaje de carbón activado granular del carbón activado impregnado, a) 0.5 p:p de impregnación b) 1.5 p:p de impregnación. c) Temperatura de 450 °C d) Temperatura de 600 °C.

Para el grupo de carbones activados granulares impregnados y aglutinados se aplicó el análisis de regresión estadístico por medio del software Design Expert®, de acuerdo a los valores p-value prob (< 0.05) mostrados en los análisis ANOVA (tablas 9, 10 y 11) los modelos propuestos para las variables de respuesta de área superficial, rendimiento y porcentaje de carbón activado granular impregnado y aglutinados son significativos.

Tabla 9
Resultados del análisis ANOVA para el área superficial del grupo de muestras de carbón activado granular impregnado y aglutinado, obtenido del diseño factorial.

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p-value prob>F
Model	4.177 x 10 ⁵	6	69618.78	106.9	0.0439
B- tiempo (min)	2.901 x 10 ⁴	1	29009.18	44.54	0.0947
C- impregnación (p:p)	5.332 x 10 ⁴	1	53317.45	81.87	0.0701
D- aglutinación (p:p)	4.291 x 10 ⁴	1	41915.71	65.90	0.038
AB	4.971 x 10 ⁴	1	49707.06	76.33	0.0726
AC	1.578 x 10 ⁵	1	1.578 x 10 ⁵	242.27	0.0408
BC	8.498 x 10 ⁴	1	84987.40	130.5	0.0556
Residual	651.24	1	651.24		
Total	4.184 x 10 ⁵	7			

Tabla 10
Resultados del análisis ANOVA para el porcentaje de carbón activado granular del grupo de muestras de carbón activado granular impregnado y aglutinado, obtenido del diseño factorial.

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p-value prob>F
Model	1123.90	4	280.97	12.30	0.0332
A- temperatura (°C)	368.97	1	368.97	16.16	0.0277
B- Tiempo (min)	182.50	1	182.50	7.99	0.0664
D- aglutinación (p:p)	437.04	1	437.04	19.14	0.0221
AB	135.38	1	135.38	5.93	0.0929
Residual	68.52	3	22.84		
Total	192.41	7			

Tabla 11
Resultados del análisis ANOVA para el rendimiento del grupo de muestras de carbón activado granular impregnado y aglutinado, obtenido del diseño factorial.

Source	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F-value	p-value prob>F
Model	1439.78	4	109.95	19.43	0.0175
A- temperatura (°C)	32.12	1	32.12	5.68	0.0974
B- tiempo (min)	50.05	1	50.05	8.85	0.0589
C- impregnación (p:p)	348.08	1	348.08	61.52	0.0043
AD	9.53	1	9.53	1.68	0.2852
Residual	16.97	3	5.66		
Total	456.75	7			

Los modelos empíricos resultantes en términos de los factores codificados y después de excluir los términos no significativos para las respuestas Área superficial (A_{sup}), Rendimiento de carbón activado (Rend) y porcentaje de carbón activado granular (% CAG) en función de la temperatura (A), tiempo de activación (B), relación de impregnación (C) y relación de aglutinación (D), son los siguientes:

$$A_{sup} = 437.32 + 73.24 * D + 140.44 * A * C \quad (8)$$

$$\% CAG = 87.31 + 6.79 * A + 7.39 * D \quad (9)$$

$$Rend = 34.72 - 6.6 * C \quad (10)$$

La figura 9 a) y b) muestra la influencia de la temperatura y el tiempo de activación en el incremento del área superficial para los dos niveles de relación

de impregnación (0.5 y 1.5), fijando la relación de aglutinación (0.5), en c) y d) muestra como varía el área superficial en función de la temperatura y la relación de impregnación para los dos niveles de aglutinación (0.5 y 1.0), fijando el tiempo de activación en 40 min. El área superficial máxima (679.63 m^2/g) se observa en las condiciones de 600 °C de temperatura, tiempo de activación de 40 min, 1.5 de relación de impregnación y 0.5 relación de aglutinación.

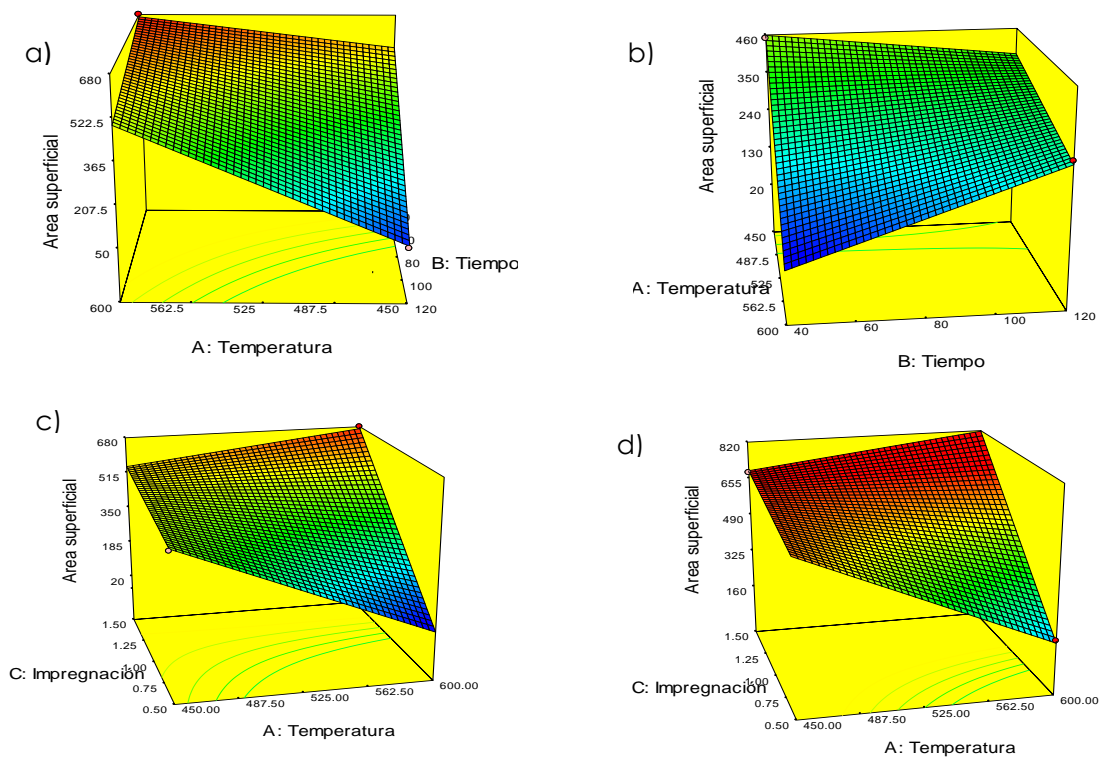


Figura 9. Superficies de respuesta para área superficial del carbón activado impregnado y aglutinado, a) 1.5 p:p impregnación, 0.5 p:p aglutinación, b) 0.5 p:p impregnación, 0.5 p:p aglutinación, c) 0.5 p:p aglutinación, tiempo 40 min, d) 1.0 p:p aglutinación, tiempo 40 min.

La figura 10 a) y b) muestra la influencia de la temperatura y el tiempo de activación en el incremento del porcentaje de carbón activado granular para los dos niveles de relación de aglutinación (0.5 y 1.0), fijando la relación de impregnación (0.5). El mayor porcentaje de carbón activado granular (99.73%) se observa en las condiciones de 600 °C de temperatura, tiempo de activación de 120 min, 1.5 de relación de impregnación y 1.0 relación de aglutinación.

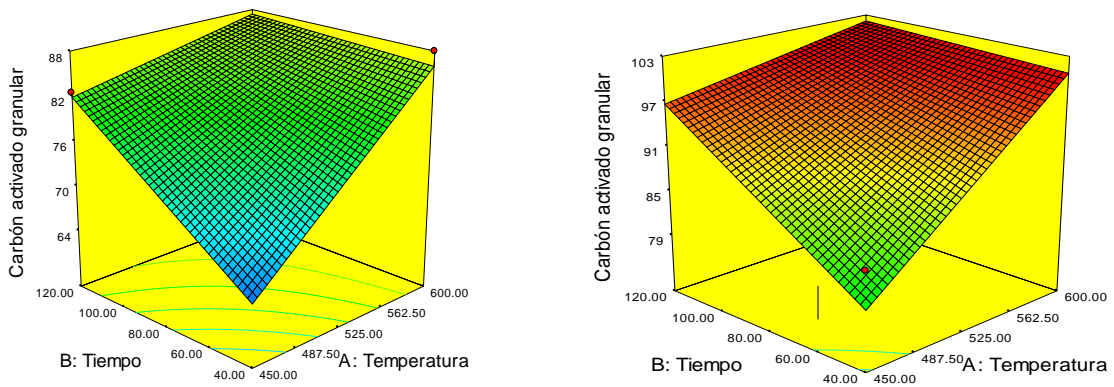


Figura 10. Superficies de respuesta para porcentaje de carbón activado granular del carbón activado impregnado y aglutinado, a) 1.5 p:p impregnación, 0.5 p:p aglutinación, b) 1.5 p:p impregnación, 1.0 p:p aglutinación

La figura 11 a) y b) muestra la influencia de la temperatura y la relación de impregnación en el incremento del rendimiento de carbón activado granular fijando la relación de impregnación (0.5), en los dos niveles de tiempo de activación, donde se puede observar que las superficies exhiben la misma tendencia con un tiempo de activación de 40 min y de 120 min. El mayor rendimiento de carbón activado granular (38.04 %) se observa en las

condiciones de 600 °C de temperatura, 1.0 relación de aglutinación y 0.5 relación de impregnación.

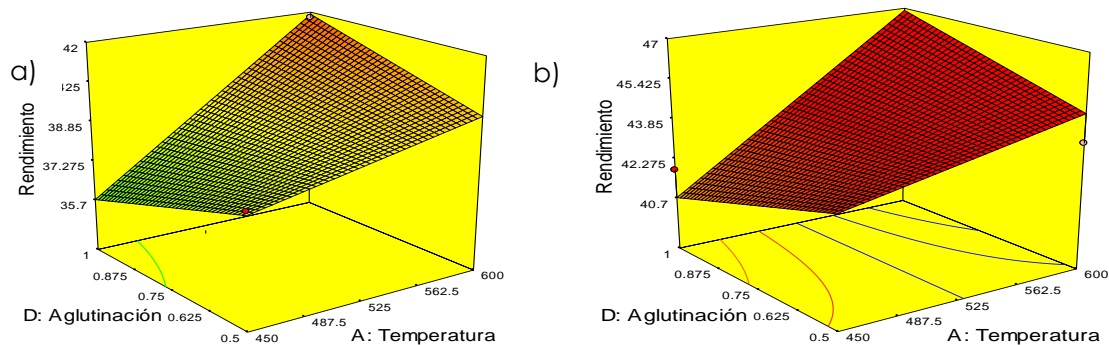


Figura 11. Superficies de respuesta para el Rendimiento del grupo de muestras de carbón activado impregnado y aglutinado, a) 0.5 p:p de impregnación, tiempo 40 min b) 0.5 p:p de impregnación, tiempo 120 min.

3.3 Caracterización física del carbón activado granular

Los resultados de la determinación de las propiedades física de los dos grupos de carbón activado obtenidos según condiciones de activación, se muestran en las tablas 12 y 13. Del primer grupo de carbones activados producidos se obtuvo alto porcentaje de carbón activado granular en condiciones de activación de 40 minutos con una relación de impregnación de 1.5 (p:p), tanto para temperatura de activación alta o baja. De este mismo grupo se observa que el rendimiento no se ve fuertemente influenciado por las condiciones de activación en el rango estudiado, siendo el rendimiento más bajo 17.8% y el rendimiento más alto 26.5%. Los valores reportados de número de yodo mostrados en la tabla 12 son aceptables para un adsorbente con

gran área superficial, los valores más bajos de este grupo son las muestras 7 IMP y 8 IMP (729.81 mg/g y 714.40 mg/g), en las cuales se obtuvo carbón activado predominantemente en polvo. Valores similares se han obtenido en estudios anteriores para carbones activados a partir de residuos agroindustriales, presentando números de yodo entre 736 mg/g hasta 901 mg/g. [11, 17]

En el segundo grupo de carbón activado fue usada la carboximetilcelulosa como aglutinante. En los carbones activados granulares producidos con carboxilmetilcelulosa como aglutinante, el número de yodo disminuyó en todos los casos debido a la presencia del aglutinante.

Tabla 12.
Numero de yodo, rendimiento, porcentaje de carbón activado granular y porcentaje de dureza para carbón activado a partir de residuo de café impregnado.

Muestra (RI, Tact, tact)	Rendimiento (%)	% CAG (> 1 mm)	Dureza (%)	Número de Yodo (mg/g)
1 IMP (1.5, 450 °C, 40 min)	18.86	77.26	83.60	899.37
2 IMP (0.5, 450 °C, 40 min)	24.26	11.11	95.77	881.47
3 IMP (1.5, 600 °C, 40 min)	26.00	70.34	76.77	1000.85
4 IMP (0.5, 600 °C, 40 min)	20.06	7.01	96.67	883.30
5 IMP (1.5, 450 °C, 120 min)	25.43	64.15	80.37	980.98
6 IMP (0.5, 450 °C, 120 min)	26.44	63.03	79.8	1018.28
7 IMP (1.5, 600 °C, 120 min)	17.87	11.34	92.17	729.81
8 IMP (0.5, 600 °C, 120 min)	18.73	7.56	91.87	714.40

RI Relación de impregnación precursor/agente activante, peso/peso.

Tact Temperatura de activación, °C.

tact Tiempo de activación, min.

% CAG Porcentaje de carbón activado granular.

Tabla 13.
Numero de yodo, rendimiento, porcentaje de carbón activado granular y porcentaje de dureza para carbón activado a partir de residuo de café impregnado y aglutinado.

Muestra (RI, Tact, tact, RA)	Rendimiento (%)	% CAG (> 1mm)	Dureza (%)	Número de Yodo (mg/g)
1 CMC (1.5, 450 °C, 40 min, 1.0)	23.68	83.95	52.63	726.16
2 CMC (0.5, 450 °C, 40 min, 0.5)	38.04	59.30	88	825.45
3 CMC (1.5, 600 °C, 40 min, 0.5)	25.38	87.97	89.74	462.19
4 CMC (0.5, 600 °C, 40 min, 1.0)	41.77	98.90	65.73	158.7
5 CMC (1.5, 450 °C, 120 min, 0.5)	27.29	82.6	94.42	555.56
6 CMC (0.5, 450 °C, 120 min, 1.0)	41.85	96.21	77.27	334.81
7 CMC (1.5, 600 °C, 120 min, 1.0)	36.14	99.73	87.63	170.27
8 CMC (0.5, 600 °C, 120 min, 0.5)	43.60	89.79	74.07	73.96

RI Relación de impregnación precursor/agente activante, peso/peso.

Tact Temperatura de activación, °C.

tact Tiempo de activación, min.

RA Relación de aglutinación precursor/aglutinante, peso/peso.

% CAG Porcentaje de carbón activado granular.

3.4 Caracterización fisicoquímica del carbón activado granular

En la tabla 14 se muestra las propiedades de textura de los carbones activados granulares impregnados, de acuerdo a los resultados mostrados la muestra 3 IMP presenta la mayor área superficial (1279.96 m²/g), el mayor volumen de poro (0.77 cm³/g) y mayor diámetro promedio de poro (33 Å). Las condiciones de activación de esta muestra son: temperatura de activación

600 °, relación de impregnación de 1.5 y tiempo de activación de 40 min. Este resultado se puede explicar en base a que un exceso de agente activante como el $ZnCl_2$ favorece el desarrollo de área superficial, por otro lado, una mayor temperatura de activación permitió la liberación de materia volátil y esto permite desarrollar mayor área superficial y mayor volumen de poro. De acuerdo con los resultados del ANOVA mostrado en la tabla 6 se observa que los factores individuales de la temperatura y el tiempo de activación, así como la interacción doble de la temperatura con el tiempo no son factores significativos ($p\text{-value} > 0.05$), sin embargo la interacción de la temperatura con la relación de impregnación sí es significativo ($p\text{-value} < 0.05$), por lo tanto el trabajar con los dos factores, temperatura y relación de impregnación, en los niveles altos estudiados, da como resultado el adsorbente con las mejores propiedades de área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro.

Por otro lado, en la tabla 15 se muestran los resultados experimentales de las propiedades de textura de los carbones activados granulares impregnados y aglutinados, donde se observa que el aglutinante disminuye en general el área superficial específica del material poroso, sin embargo aumenta el porcentaje de carbón activado granular y su rendimiento. Las muestras 3 CMC y 7 CMC presentan los mayores volumen de poro ($0.27\text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.25\text{ cm}^3/\text{g}$) y las mayores áreas superficiales ($679.63\text{ m}^2/\text{g}$ y $657.19\text{ m}^2/\text{g}$). Las condiciones de activación para la muestra 3 CMC son de temperatura 600 °C, relación de impregnación de 1.5, tiempo de activación de 40 min y 1.0 de relación de aglutinación. En el caso de la muestra 7 CMC se produjo en condiciones de

temperatura de 600 °C, 1.5 de relación de impregnación, 120 min de tiempo de activación y 1.0 relación de aglutinación. De acuerdo con los resultados del ANOVA mostrados en la tablas 9 se observa que el factor individual de tiempo de activación no es significativa ($p\text{-value} > 0.05$), mientras que la relación de aglutinación, así como la interacción doble de la temperatura con la relación de impregnación son los factores significativos ($p\text{-value} < 0.05$), por lo tanto el trabajar con los dos factores, temperatura y relación de impregnación, en los niveles altos estudiados, da como resultado el adsorbente con las mejores propiedades de área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro.

Tabla 14
Área superficial específica, volumen total de poro y diámetro promedio de poro para muestras de carbón activado de primer grupo.

Muestra	Area Superficial BET (m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)	Diámetro prom. de poro (Å)
1 IMP	1059.16	0.33	27.1
2 IMP	1165.04	0.52	30.19
3 IMP	1279.96	0.77	33
4 IMP	943.43	0.1	27.81
5 IMP	1109.44	0.41	28.36
6 IMP	1215.62	0.62	30.56
7 IMP	1178.88	0.37	22.87
8 IMP	726.28	0.07	26.27

Tabla 15
Área superficial específica, volumen total de poro y diámetro promedio de poro para muestras de carbón activado del segundo grupo.

Muestra	Area Superficial BET (m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)	Diámetro prom. de poro (Å)
1 CMC	684.86	0.08	27.07
2 CMC	449.82	0.05	29.43
3 CMC	679.63	0.27	30.77
4 CMC	175.83	0.05	60.71
5 CMC	54.14	0.04	66.97
6 CMC	524.36	0.21	47.46
7 CMC	657.19	0.25	43.36
8 CMC	272.7	0.17	58.74

En la literatura se puede encontrar una variedad de isotermas de adsorción para una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC.

Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la denominación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se le conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico. Los diferentes tipos de isotermas se presentan en la figura 12.

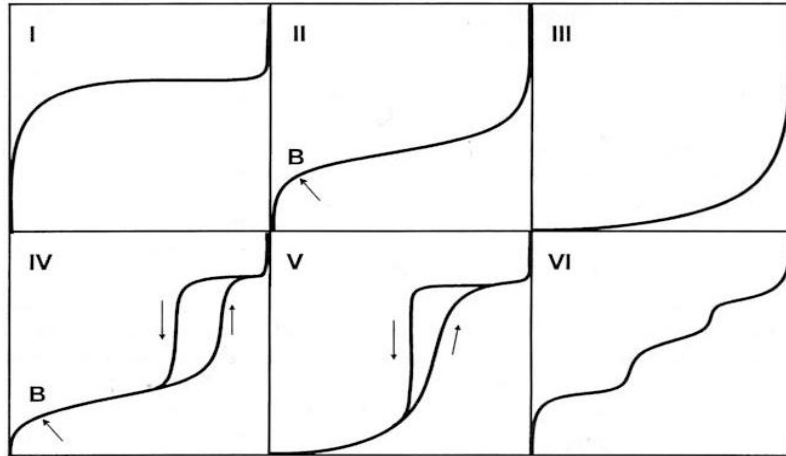


Figura 12. Tipos de isothermas de adsorción según clasificación IUPAC.

En las Figuras 13 y 15 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los dos grupos de carbón activados obtenidos a las diferentes condiciones. De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 13 las muestras que exhiben el mejor nivel de histéresis son 3 IMP > 6 IMP > 2 IMP, cabe destacar que las áreas superficiales de dichas muestras están en el mismo orden, es decir 3 IMP > 6 IMP > 2 IMP.

Las isothermas de adsorción de los sólidos 7IMP, 4 IMP y 8 IMP del primer grupo y las isothermas 7CMC, 3CMC y 2CMC del segundo grupo, muestran un comportamiento del tipo de isoterma I, es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza una meseta de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos.

La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos, la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce la citada meseta.

Las isothermas de adsorción de los sólidos 3 IMP, 6 IMP y 2 IMP del primer grupo y 1CMC, 8CMC y 4CMC del segundo grupo, muestran un comportamiento del tipo IV según la clasificación IUPAC, en la que a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis, característica de los sólidos mesoporosos.

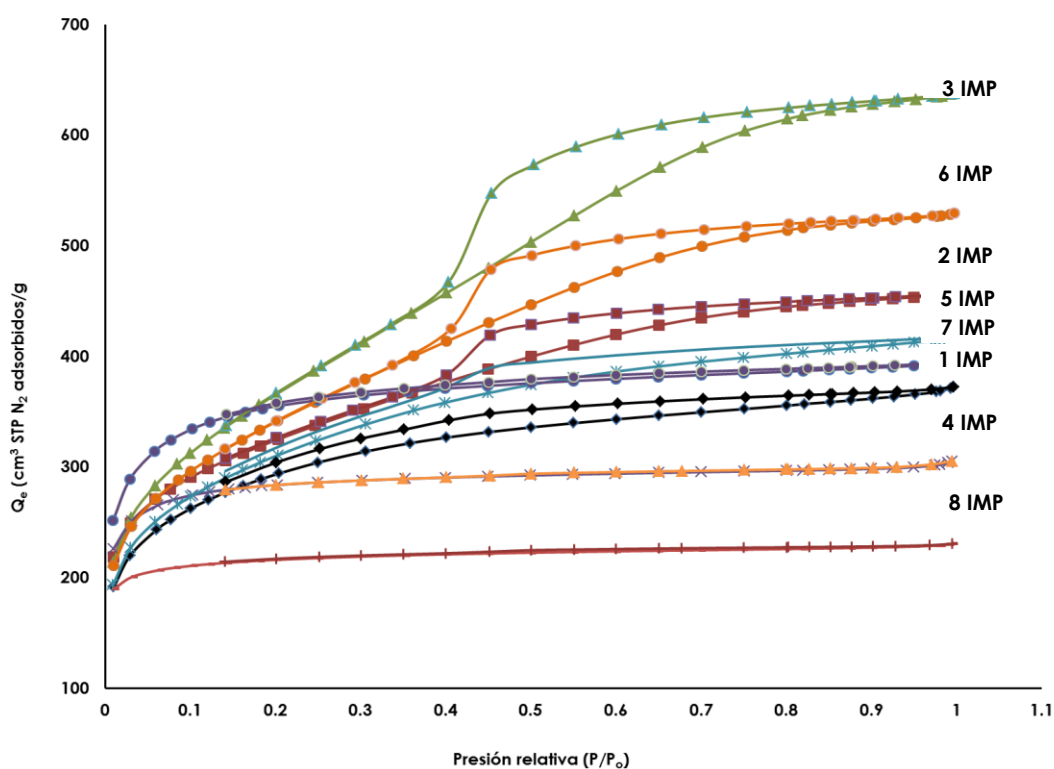


Figura 13. Isothermas de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K para muestras de carbón activado del primer grupo (impregnadas).

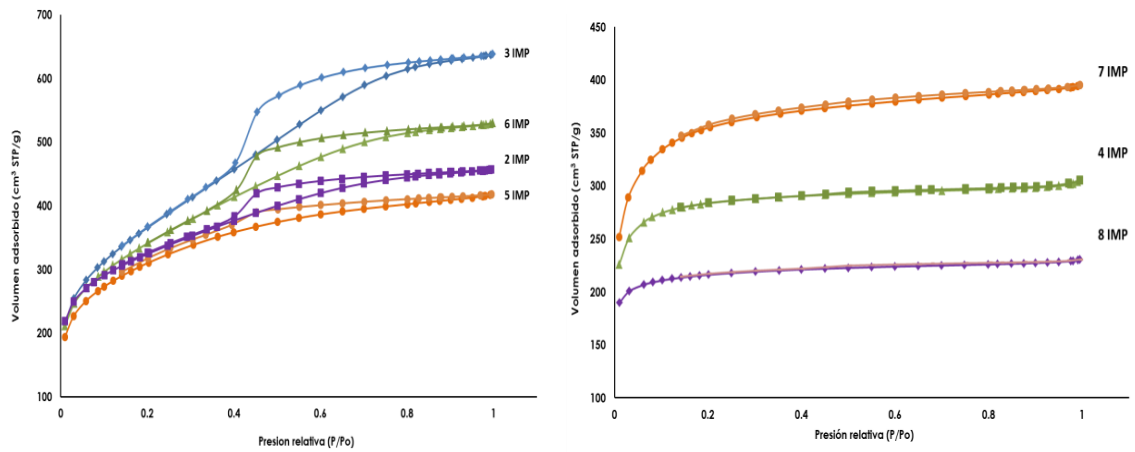


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K a) del tipo IV, b) del tipo I.

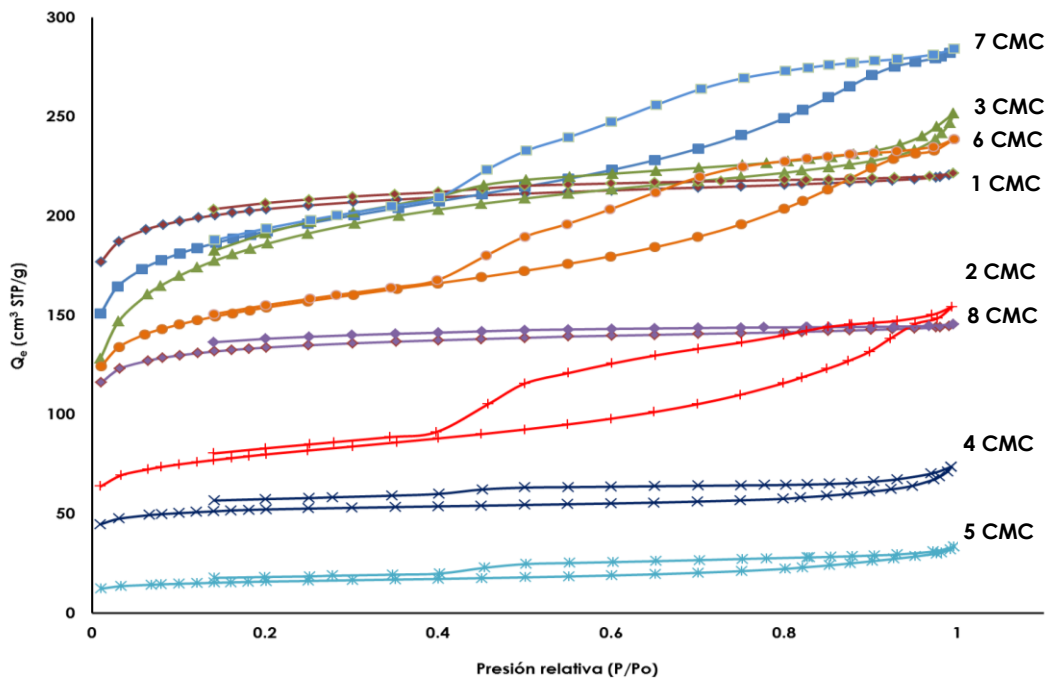


Figura 15. Isothermas de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K para muestras de carbón activado del segundo grupo (impregnadas y aglutinadas con carboximetilcelulosa).

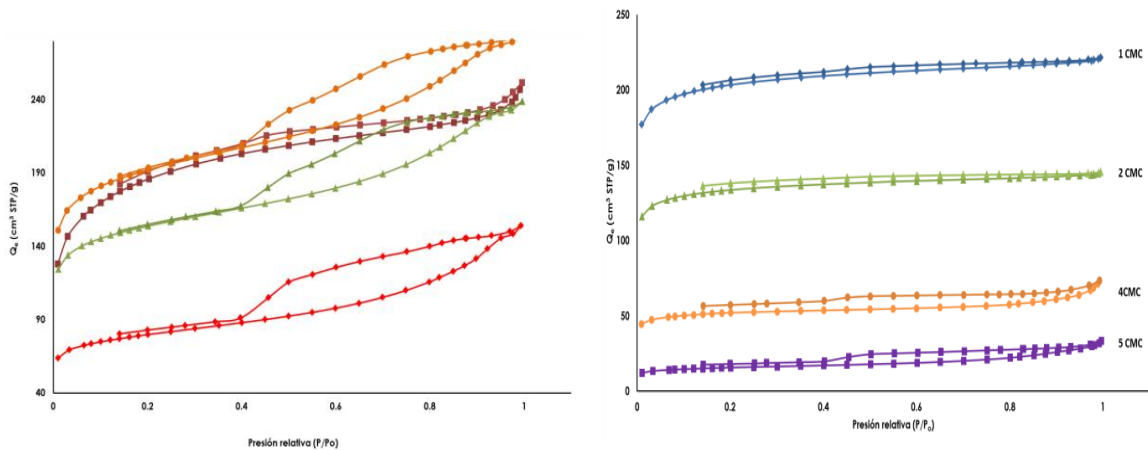


Figura 16. Isothermas de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K a) del tipo IV, b) del tipo I.

En las figuras 17 y 18 se muestran la distribución de tamaño de poros para los carbones activados impregnados y carbones activados impregnados y aglutinados, donde se puede observar que para ambos casos los materiales son mayoritariamente mesoporosos. En el caso de los carbones activados impregnados, el porcentaje de mesoporos está en un rango de 82.37% a 89.2%, siendo la muestra 3IMP la que presenta mayor porcentaje de mesoporos (89.2%). Este resultado es congruente con los resultados de la figura 13 de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para la muestra 3 IMP, la cual muestra el mayor nivel de histéresis. En el caso de los carbones activados impregnados y aglutinados el porcentaje de mesoporos está en un rango de 57.53 % a 86.06 %, siendo la muestra 3 CMC la que presenta mayor porcentaje de mesoporos (86.06 %).

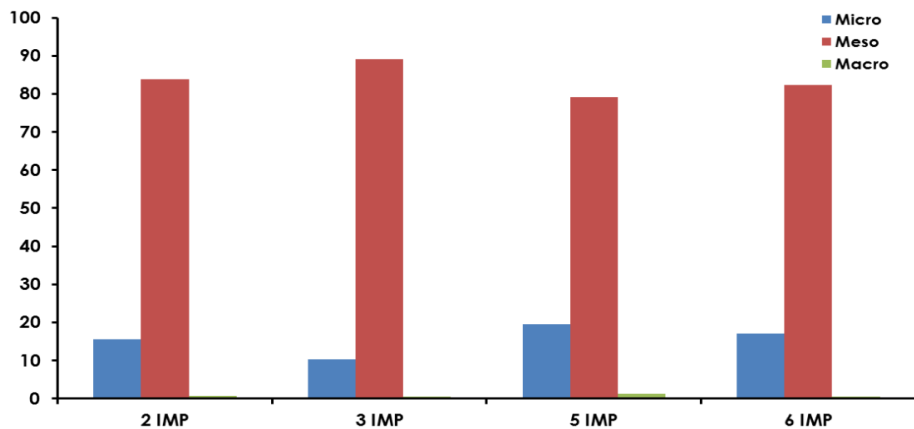


Figura 17. Distribución de tamaño de poro en muestras del primer grupo (impregnadas).

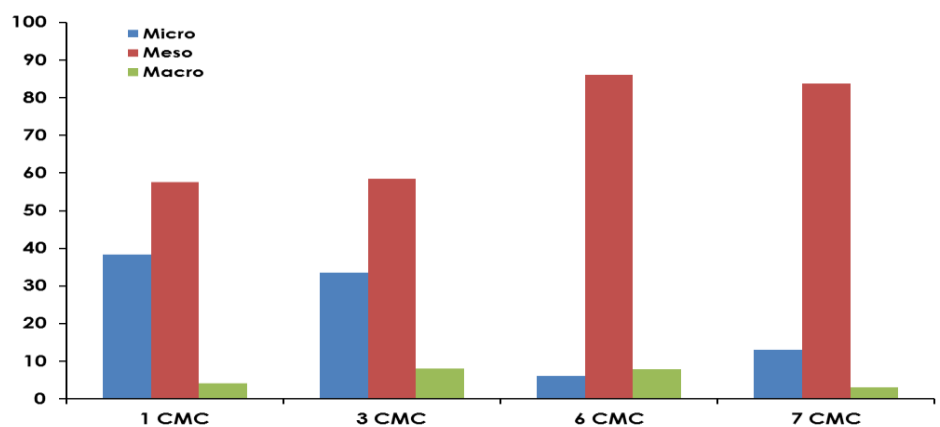


Figura 18. Distribución de tamaño de poro en muestras del segundo grupo (impregnadas y aglutinadas con carboximetilcelulosa).

Al poner en contacto un adsorbente sólido con una solución acuosa se genera una carga en la superficie del adsorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La carga superficial es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y del pH de la solución.

La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución, es información importante porque ayuda a explicar la adsorción de iones y a explicar el mecanismo de la adsorción [4]. La determinación del punto de

carga cero (pH_{PCC}) y la carga superficial del carbón activado de las muestras 3 IMP y 3 CMC se muestran en las figuras 19 y 20.

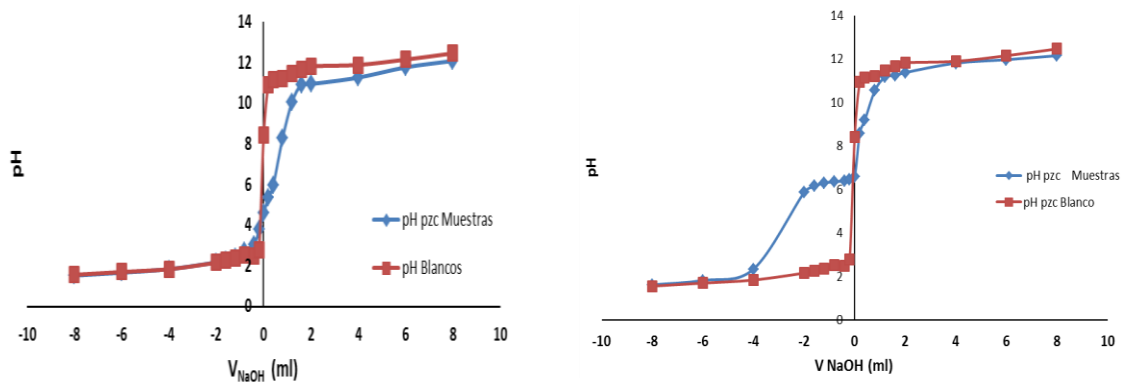


Figura 19. Volumen de solución valorada utilizada en la medición de pH finales del a) carbón activado granular (3IMP), y de b) carbón activado granular impregnado y aglutinado.

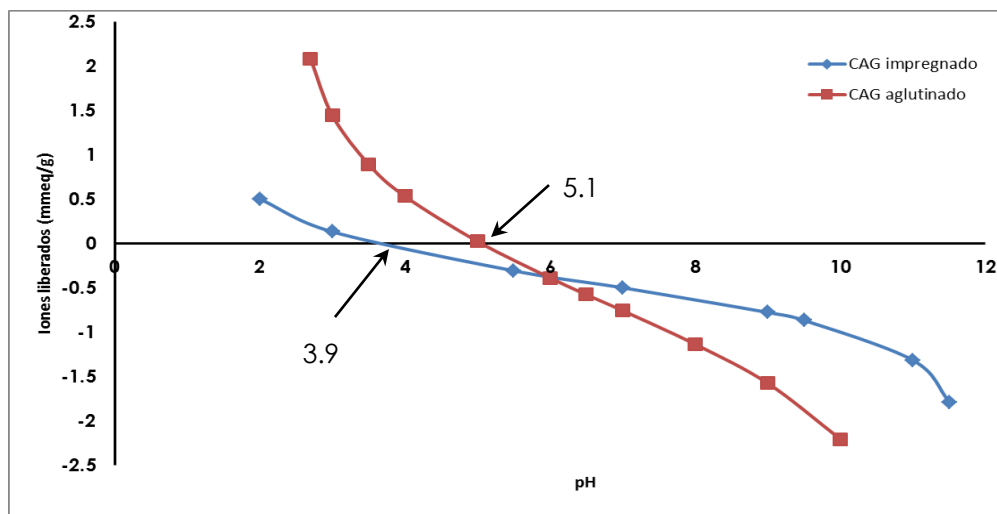


Figura 20. Distribución de carga superficial para muestra de carbón activado impregnado (CAG impregnado) y muestra de carbón activado impregnado y aglutinado con carboximetilcelulosa (CAG aglutinado).

En la figura 20 se observa que la carga superficial del carbón es positiva para valores de pH menores al punto de carga cero (pH_{pcc}) y negativa para valores de pH mayores al pH_{pcc} , siendo este comportamiento típico de los carbones activados. Los valores de pH_{pcc} son de 3.9 para el carbón activado impregnado y 5.1 para el carbón activado granular aglutinado. En la tabla 16 se reportan los resultados de la determinación de los sitios activos de las carbones 3 IMP y 3CMC, donde se observa que la concentración de sitios ácidos es mayor que la concentración de sitios básicos. Para la muestra 3 IMP el porcentaje de sitios ácidos es de 80 % y para la muestra 3CMC es 78.6%, lo cual indica que ambos carbones son de carácter ácido.

Por otro lado el carbón activado granular impregnado (3 IMP) tiene un pH_{pcc} menor que el carbón activado granular aglutinado (3 CMC) y es concordante con la concentración de sus sitios ácidos totales.

Con el fin de identificar grupos funcionales en la superficie de los materiales, se obtuvieron los espectro de infrarojo con transformada de Fourier del residuo de café, el carbón activado impregnado y del carbón activado impregnado y aglutinado con carboximetilcelulosa. La banda ancha situada alrededor del número de onda de 3400 cm^{-1} se suele atribuir a grupos hidroxilo o agua adsorbida. La banda alrededor de 1700 cm^{-1} por lo general es causada por la vibración de tensión del $\text{C}=\text{O}$ en cetonas, aldehídos, lactonas y grupos carboxilo; la banda alrededor de 1600 cm^{-1} se atribuye al anillo aromático o la vibración de estiramiento $\text{C}=\text{C}$. Esto indica la formación de grupos que contienen carbonilo,

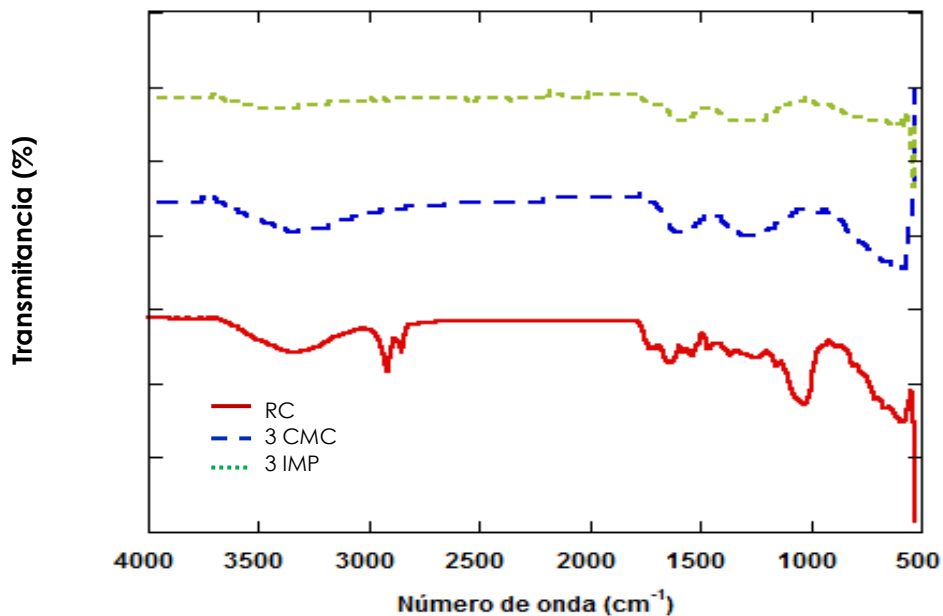


Figura 21. Espectro FTIR del residuo de café (RC), carbón activado impregnado (3 IMP) y del carbón activado impregnado y aglutinado (3 CMC).

En solución acuosa las características de la superficie del adsorbente dependen de las interacciones entre los complejos superficiales y el agua. Dependiendo del pH de la solución unos grupos funcionales de la superficie ceden protones (sitios ácidos) y otros aceptan protones (sitios básicos).

La determinación de los sitios activos (ácidos y básicos) de los mejores carbones activados obtenidos (3 IMP y 3 CMC) se realizaron por la metodología establecida por Boehm, en el cual se sugiere neutralizar el uso de las bases fuertes como el NaOH para neutralizar los tres tipos de ácidos (fenólicos, lactónicos y carboxílicos), el NaCO₃ para neutralizar los grupos fenólicos y carboxílicos y el NaHCO₃ para neutralizar los grupos fenólicos. Los resultados experimentales observados en la tabla 16 muestra que ambos

adsorbentes son de carácter ácido, el carbón activado 3 IMP tiene una concentración de sitios ácidos totales de 3 mEq/g y 0.75 mEq /g de sitios básicos totales, el carbón activado 3 CMC tiene una concentración de sitios ácidos totales de 2.75 mEq/g y 0.75 mEq/g de sitios básicos totales.

Tabla 16

Sitios ácidos y básicos de carbones activados granulares estudiados (Método de Boehm)

Muestra de carbón activado	Sitios ácidos y básicos				
	Fenólicos (mEq/g)	Lactónicos (mEq/g)	Carboxílicos (mEq/g)	Ácidos totales (mEq/g)	Básicos totales (mEq/g)
3 IMP	1.75	0.75	0.5	3.0	0.75
3 CMC	0.5	1.0	1.25	2.75	0.75

3.5 Pruebas de Adsorción de fenol en el equilibrio

El efecto del pH de la solución en la remoción de fenol para los diferentes adsorbentes fue estudiado, los resultados de capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de fenol en los diferentes adsorbentes se muestran en las figuras 22, 23, 24 y 25. La mayor capacidad de adsorción de fenol se presenta en la mayoría de los casos a un pH 7. Este comportamiento puede explicarse considerando la superficie del carbón activado a los diferentes pH en la adsorción del fenol. La dependencia del pH en la adsorción de fenol, en gran medida se relaciona con el tipo y estado iónico de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón y también en la química de

fenol en solución. El punto de carga cero de las muestras de carbón activado está entre pH 3 y 5. A medida que el pH aumenta, la carga global de la superficie se hace negativa y la adsorción del fenol disminuye, esto es debido a la repulsión electrostática entre el fenol y las cargas negativas de la superficie del adsorbente.

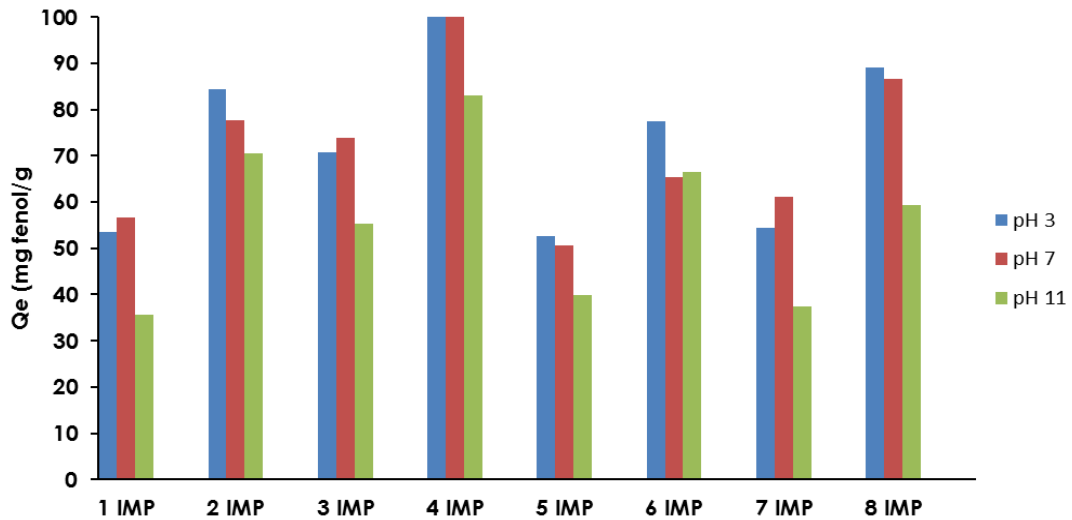


Figura 22. Capacidad de adsorción al equilibrio de fenol en carbonos activados impregnados a pH 3, 7 y 11.

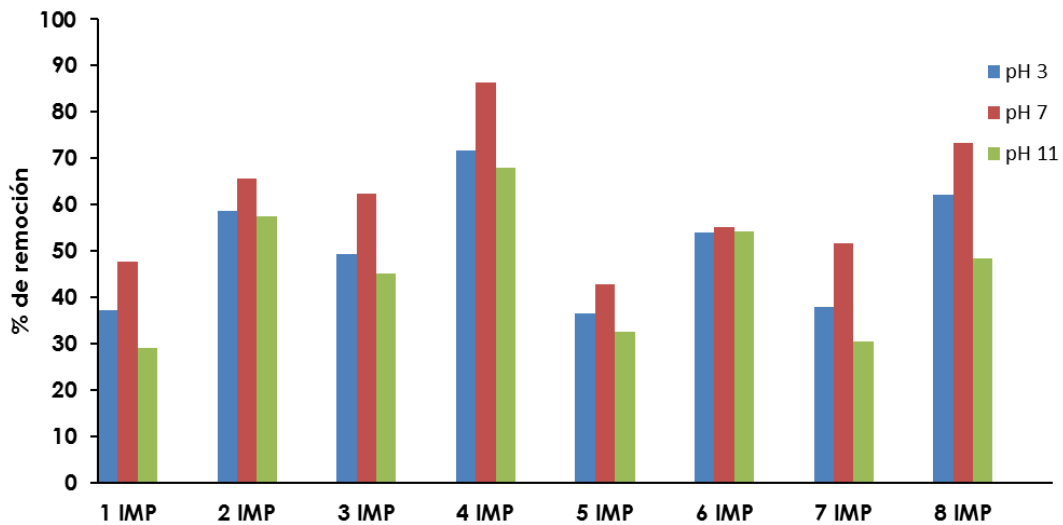


Figura 23. Porcentaje de remoción de fenol en carbonos activados impregnados a pH 3, 7 y 11.

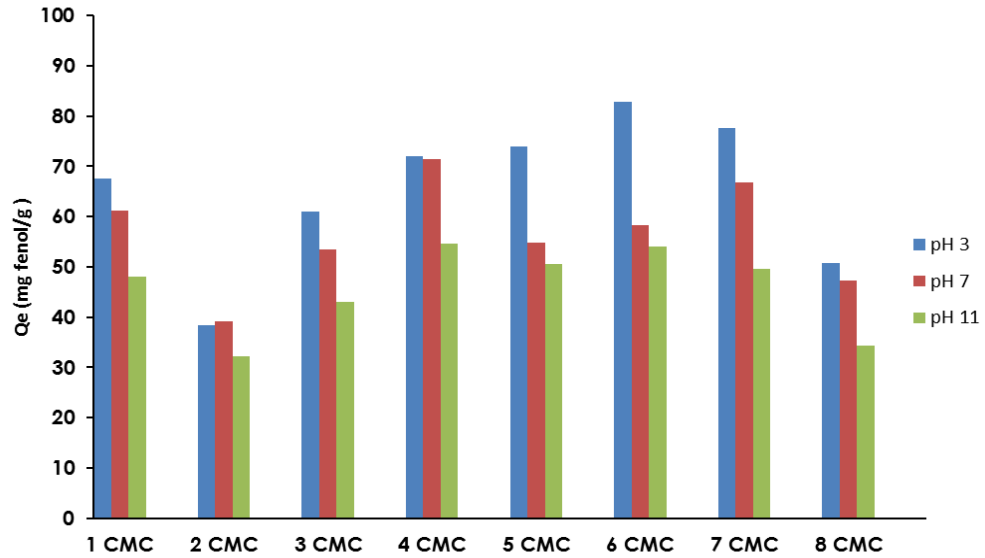


Figura 24. Capacidad de adsorción de fenol al equilibrio en carbonos activados impregnados y aglutinados a pH 3, 7 y 11.

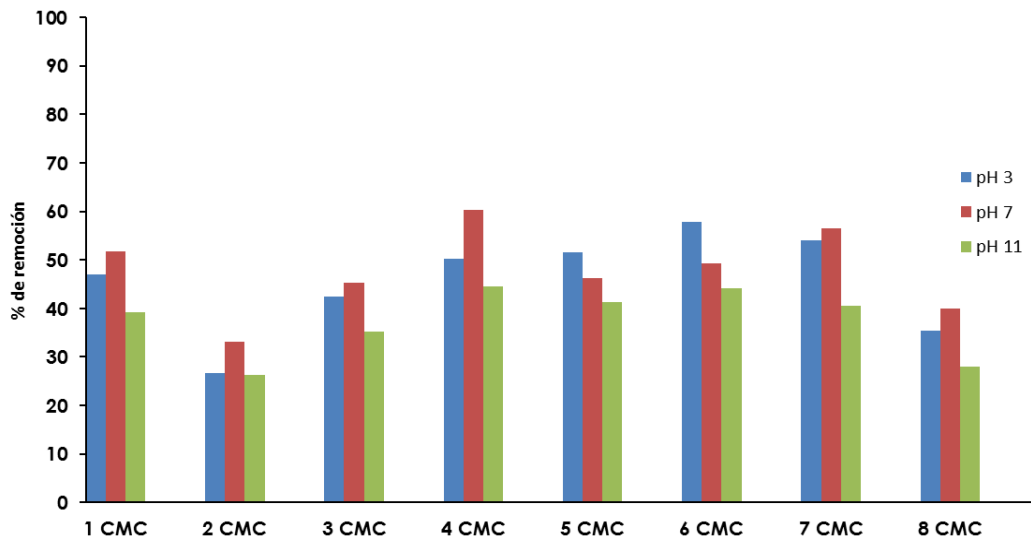


Figura 25. Porcentaje de remoción de fenol en carbonos activados impregnados y aglutinados a pH 3, 7 y 11.

En cuanto a los resultados del porcentaje de remoción de fenol a diferentes pH, se observa que cuando aumenta el pH de la solución a 11, la remoción de fenol disminuye en todos los casos. Esto se puede atribuir a la

repulsión electrostática entre el ion fenolato y las cargas negativas de la superficie del adsorbente, ya que a $\text{pH} > \text{pK}_a$ del fenol (9.8) el fenol se está parcialmente presente en su forma iónica.

3.6 Cinética de adsorción del fenol en el carbón activado granular

Para establecer el modelo cinético de adsorción de fenol en el carbón activado granular a diferentes velocidades de agitación, se ajustaron los datos experimentales obtenidos con las muestras 3 IMP y 3 CMC al modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de difusión intrapartícula. Las figuras 26, 27 y 28 muestran los resultados experimentales de la cinética de adsorción de fenol en el carbón activado granular impregnado y las figuras 29, 30 y 31 en el carbón activado granular impregnado y aglutinado junto con los valores estimados de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula (Weber & Morris).

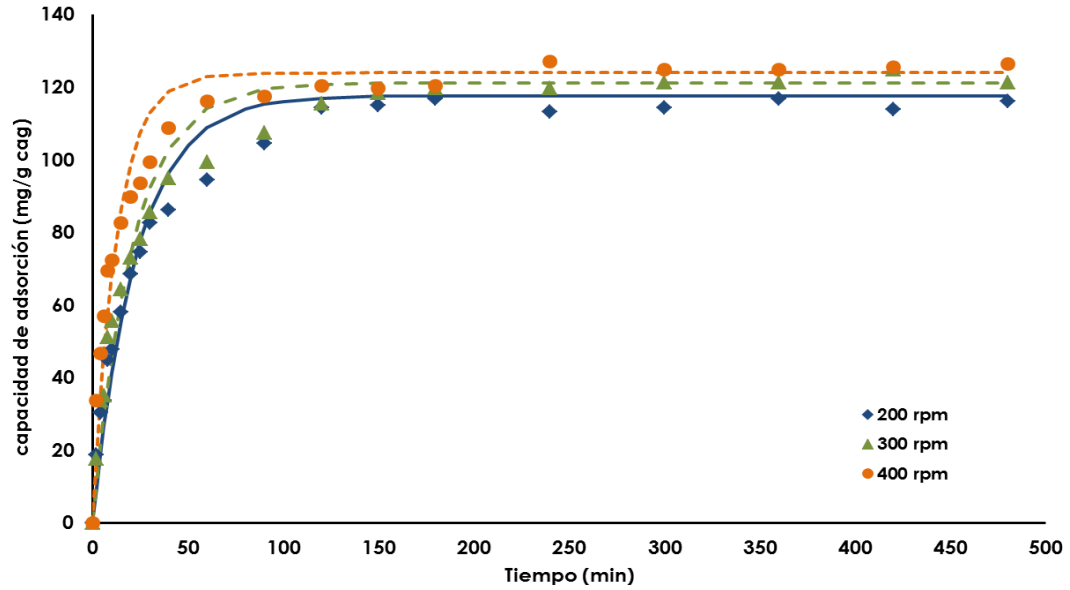


Figura 26. Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado (3IMP) a pH 7, temperatura 30 °C, usando concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo primer orden.

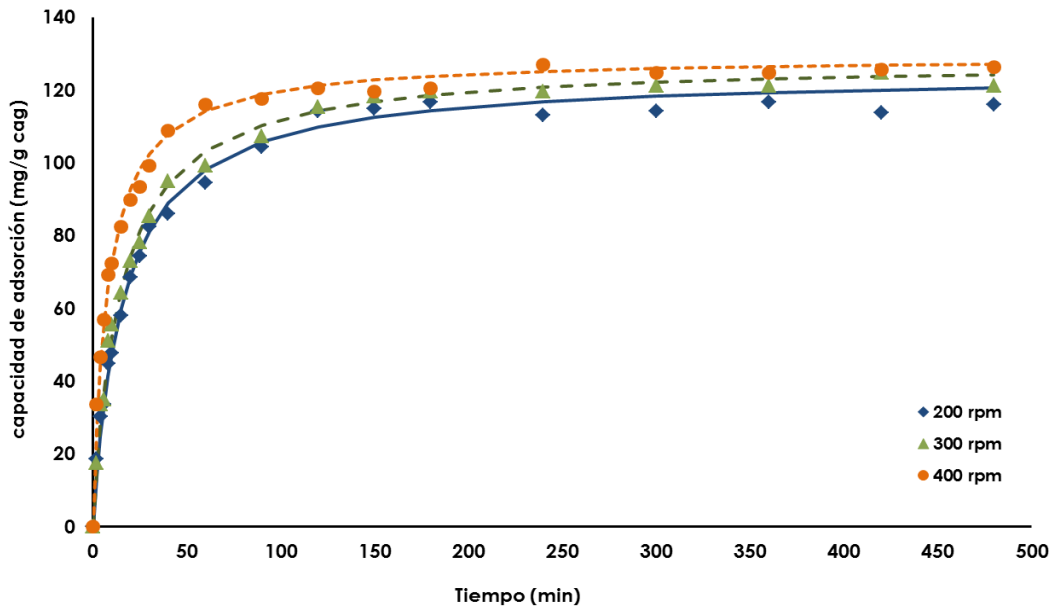


Figura 27. Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado (3IMP) a pH 7, temperatura 30 °C, usando concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo segundo orden.

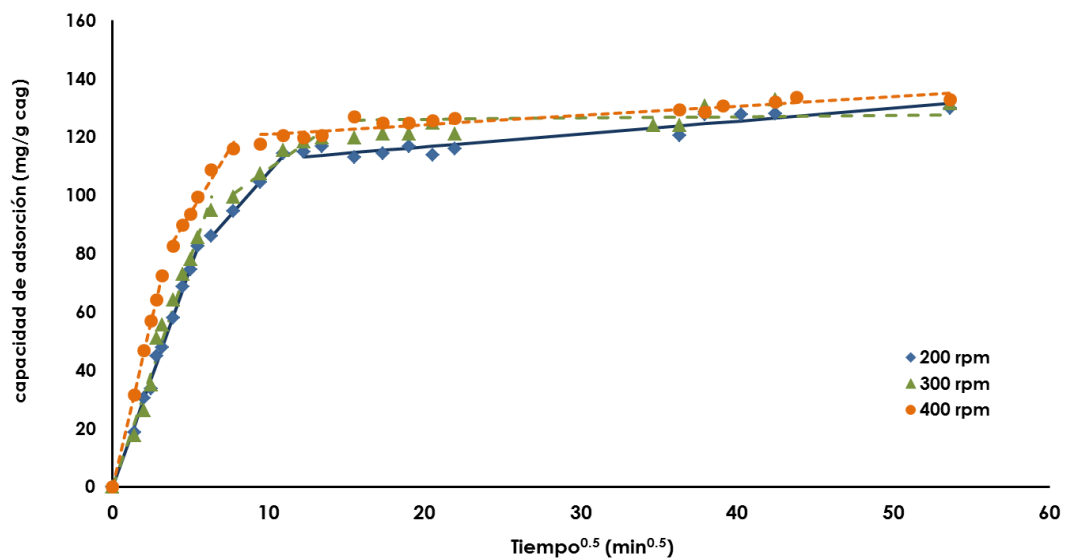


Figura 28. Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado (3 IMP) a pH 7, temperatura 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de difusión intrapartícula.

De acuerdo a los resultados mostrados en las figuras 26 y 27, la capacidad de adsorción de fenol en el carbón activado granular impregnado (3 IMP) no cambia significativamente a partir de un tiempo de 100 minutos, no obstante el experimento fue realizado hasta alcanzar el equilibrio, en un tiempo de 1440 minutos. Además se observa que al aumentar la velocidad de agitación se incrementa la capacidad de adsorción en tiempos menores a 480 minutos, debido a la disminución de la resistencia a la transferencia de masa externa a velocidades de agitación mayores.

En la figura 28 se muestran el ajuste de los datos cinéticos al modelo de difusión intrapartícula propuesto por Weber and Morris [21]; donde el proceso de adsorción se da en tres velocidades cinéticas de

adsorción, el ajuste con este modelo se hizo en tres secciones lineales, donde la primer sección dentro de los 10 minutos se puede atribuir a la primera etapa de adsorción superficial externa instantánea, la sección lineal intermedia con una pendiente relativamente pequeña corresponde a la etapa de adsorción gradual donde la velocidad de difusión intrapartícula fue la velocidad controlante y finalmente la tercera sección corresponde a la etapa final del equilibrio donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a la baja concentración del adsorbato en la solución y a pocos sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente.

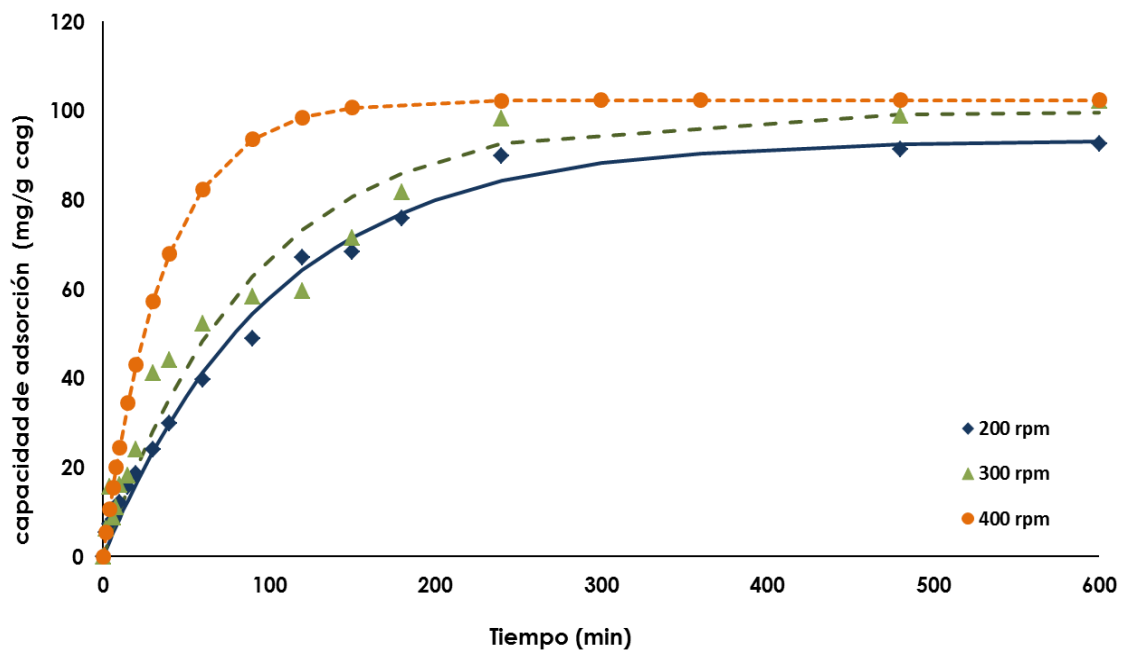


Figura 29. Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a pH 7, 30 °C, usando concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo primer orden.

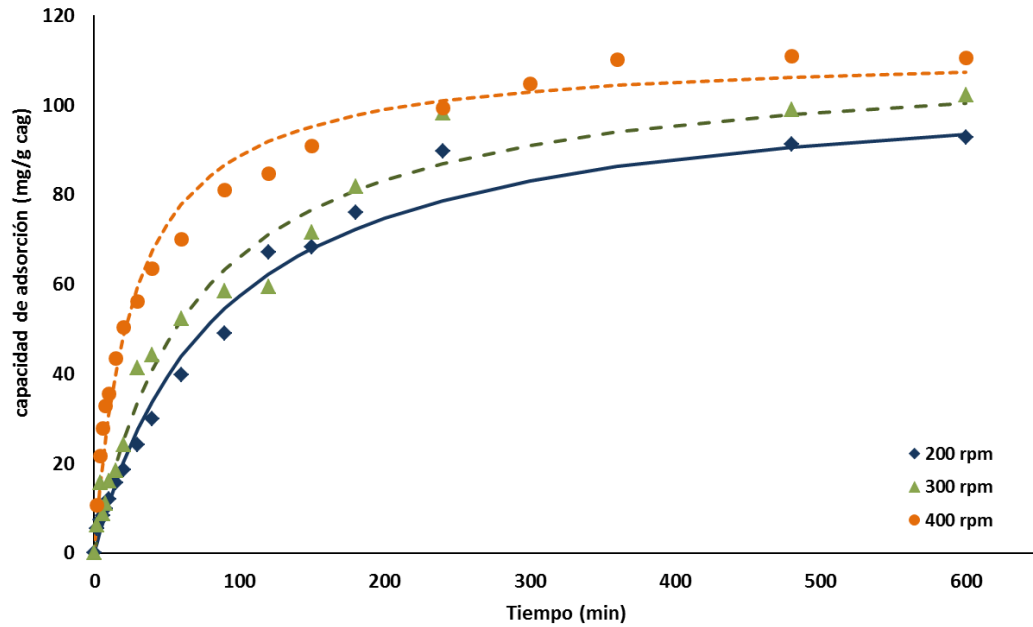


Figura 30 Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a pH 7, 30 °C, usando concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de pseudo segundo orden.

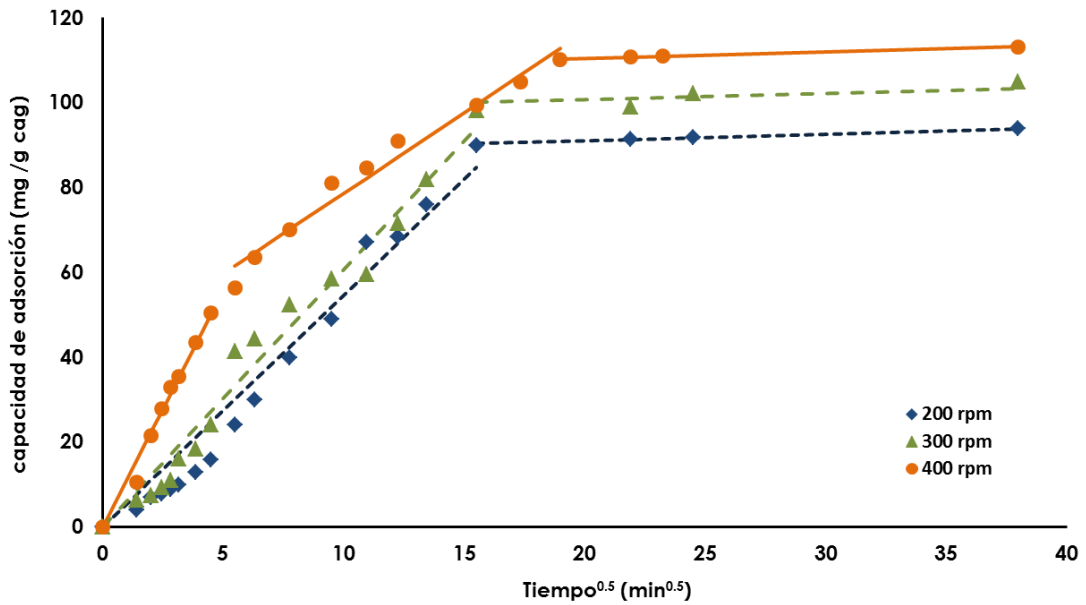


Figura 31. Cinética de adsorción del fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a pH 7, 30 °C, usando una concentración inicial de fenol de 200 mg/L, a diferentes velocidades de agitación. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con el modelo de difusión intrapartícula.

De acuerdo a los resultados mostrados en las figuras 29, 30 y 31 las capacidades de adsorción de fenol en el carbón activado impregnado y aglutinado (3 CMC) aumentan rápidamente hasta un tiempo de 600 min, a las tres velocidades de agitación estudiadas, y posteriormente siguen aumentando hasta alcanzar el equilibrio, en un tiempo de 2880 minutos. Además, en tiempos menores de 600 min se observa que al aumentar la velocidad de agitación se incrementa la capacidad de adsorción, debido a la disminución de la resistencia a la transferencia de masa externa a mayores velocidades de agitación.

En la tabla 17 se presentan los resultados de los parámetros cinéticos para el carbón activado granular impregnado, de donde se puede decir que el modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo de pseudo segundo orden, dado que presenta el menor valor de desviación de error para las tres velocidades de agitación. Sin embargo este modelo no permite describir el mecanismo de adsorción, En el modelo de difusión intrapartícula, el ajuste resultó en tres secciones lineales, en la primer sección de adsorción externa el valor de la constante (k_p) cinética aumenta con la velocidad de agitación (15.024 – 22.257 mg g⁻¹ min^{0.5}).

La tabla 18 muestra el porcentaje de desviación de cada modelo para el proceso de adsorción en los carbones activados granulares impregnados y aglutinados, donde se observa que están

entre 13.52 hasta 20.16, para los modelos de pseudo primer y pseudo segundo. Para el modelo de difusión intrapartícula, la velocidad de 200 y 300 rpm se ajusta a dos secciones lineales, teniendo que la difusión intrapartícula es la etapa controlante. La cinética de adsorción para el carbón activado granular impregnado y aglutinado con una velocidad de agitación de 400 rpm, presenta la etapa inicial de difusión externa instantánea, por lo que ajusta a tres secciones lineales, este comportamiento se podría explicar de forma que los carbones activados granulares aglutinados con carboximetilcelulosa presentan bajas áreas superficiales con mesoporos y macroporos, lo que conlleva a que la etapa de difusión intrapartícula sea controlante, sin embargo a velocidad mayor de agitación se puede favorecer la difusión superficial externa como una primer etapa de adsorción, seguida de la etapa de difusión gradual intrapartícula y finalmente la difusión lenta cercana al equilibrio.

Tabla 17
Comparación de los parámetros de modelos cinéticos en la adsorción de fenol en carbón activado impregnado (pH 7 y 30 °C)

Velocidad de agitación (min ⁻¹)	Modelo cinético de adsorción					
	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Desv. (%)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Desv. (%)
200	0.0431	117.64	8.12	5.005 x 10 ⁻⁴	124.6	3.05
300	0.0476	121.13	10.42	5.454 x 10 ⁻⁴	127.9	3.86
400	0.0804	123.92	9.64	9.948 x 10 ⁻⁴	129.18	4.10

Velocidad de agitación (min ⁻¹)	Modelo cinético de adsorción								
	Difusión intraparticula								
	Primera parte lineal de la curva			Segunda parte lineal de la curva			Tercera parte lineal de la curva		
	K _p (mg g ⁻¹ min ^{0.5})	l (mg g ⁻¹)	Desv. (%)	K _p (mg g ⁻¹ min ^{0.5})	l (mg g ⁻¹)	Desv. (%)	K _p (mg g ⁻¹ min ^{0.5})	l (mg g ⁻¹)	Desv. (%)
200	15.024	0	4.85	6.020	47.880	0.24	0.440	107.859	0.75
300	15.971	0	9.39	4.184	67.882	0.50	0.255	116.578	0.70
400	22.257	0	1.06	5.589	68.628	1.55	0.300	118.61	0.97

Tabla 18
Comparación de los parámetros de modelos cinéticos en la adsorción de fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (pH 7 y 30 °C)

Velocidad de agitación (min ⁻¹)	Modelo cinético de adsorción					
	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Desv. (%)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Desv. (%)
200	9.710 x 10 ⁻³	93.33	19.64	1.090 x 10 ⁻⁴	106.79	13.52
300	1.107 x 10 ⁻²	99.65	20.16	1.286 x 10 ⁻⁴	112.04	16.48
400	2.727 x 10 ⁻²	102.38	16.19	3.391 x 10 ⁻⁴	111.98	9.02

Velocidad de agitación (min ⁻¹)	Modelo cinético de adsorción								
	Difusión intraparticula								
	Primera parte lineal de la curva			Segunda parte lineal de la curva			Tercera parte lineal de la curva		
	K _p (mg g ⁻¹ min ^{0.5})	l (mg g ⁻¹)	Desv. (%)	K _p (mg g ⁻¹ min ^{0.5})	l (mg g ⁻¹)	Desv. (%)	K _p (mg g ⁻¹ min ^{0.5})	l (mg g ⁻¹)	Desv. (%)
200	5.463	0	20.52	0.1552	87.913	0.768	-	-	-
300	6.066	0	22.45	0.143	97.851	0.59	-	-	-
400	11.143	0	17.82	3.804	40.548	3.10	0.152	107.335	3.12

3.7 Isotermas de adsorción del fenol en el carbón activado granular

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de fenol sobre el carbón activado granular se ajustaron usando los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson. La capacidad máxima de adsorción de fenol en el carbón activado granular impregnado se incrementa desde 110.6 mg g⁻¹ hasta 137.91 mg g⁻¹ (Fig. 32, 33 y 34) con la disminución en la dosificación de carbón de 2.0 g L⁻¹ a 0.5 g L⁻¹. Por otro lado, la capacidad máxima de adsorción de fenol en el carbón activado granular impregnado y aglutinado se incrementa desde 89.41 mg g⁻¹ hasta 115.81 mg g⁻¹ con la misma disminución de dosificación de carbón (Fig. 35, 36 y 37).

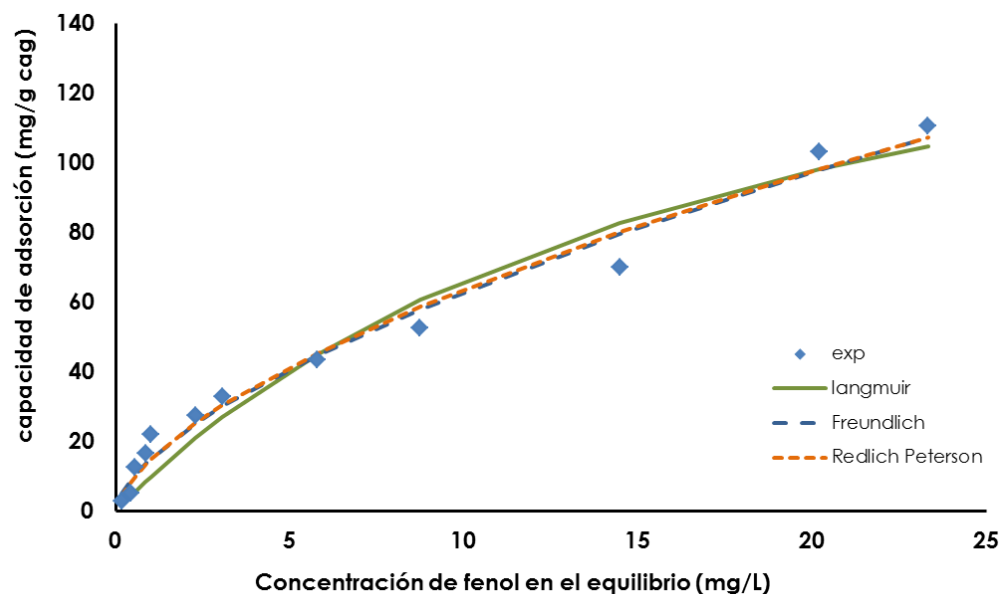


Figura 32. Isotherma de adsorción de carbón activado impregnado (3 IMP) con una relación de 2 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con los modelos de las isotermas de adsorción.

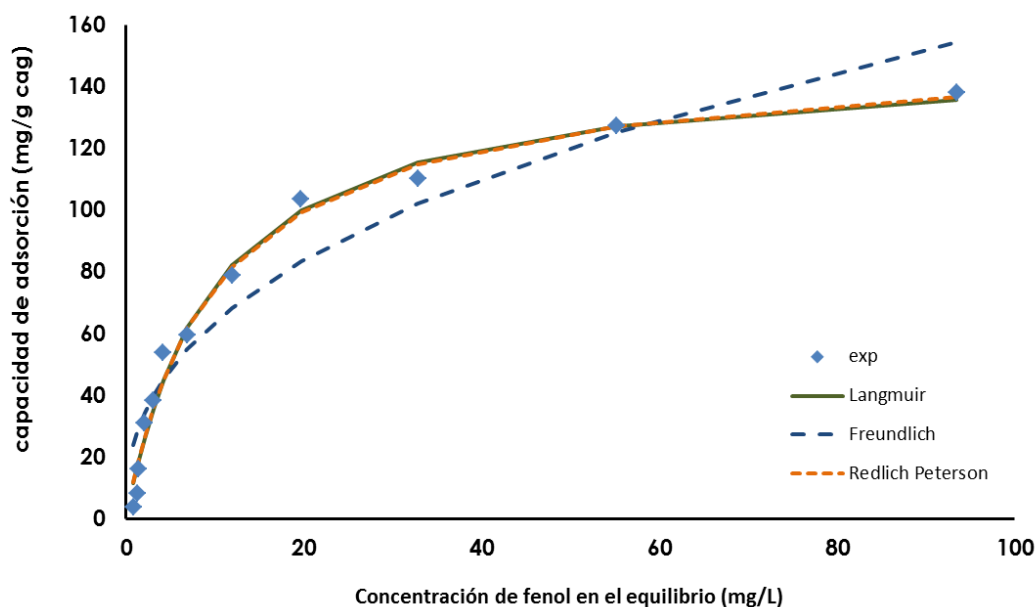


Figura 33. Isotherma de adsorción de carbón activado impregnado (3 IMP) con una relación de 1 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con las isothermas de adsorción.

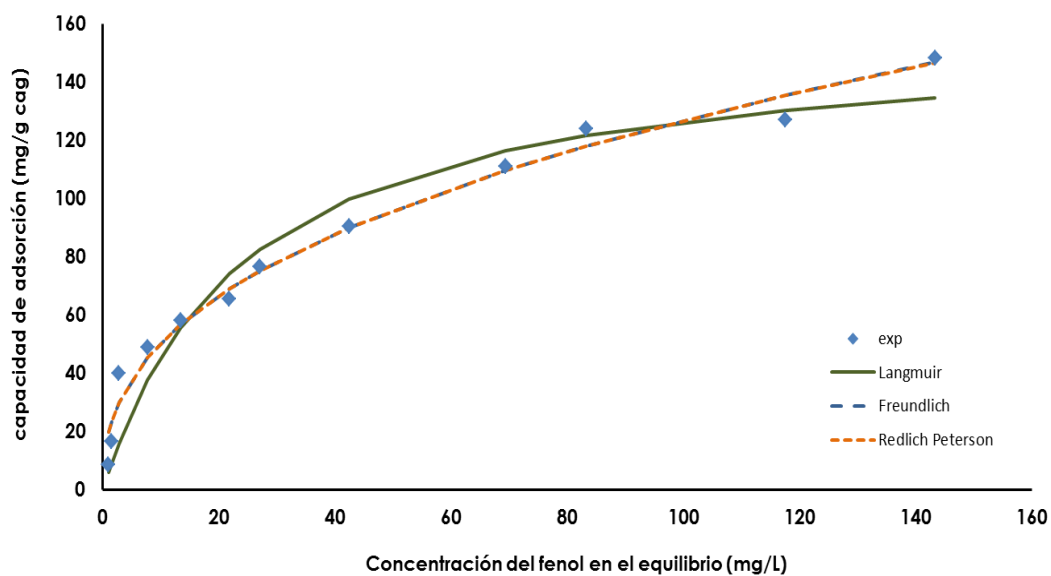


Figura 34. Isotherma de adsorción de carbón activado impregnado (3 IMP) con una relación de 0.5 g/L de solución de fenol, temperatura de 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con las isothermas de adsorción.

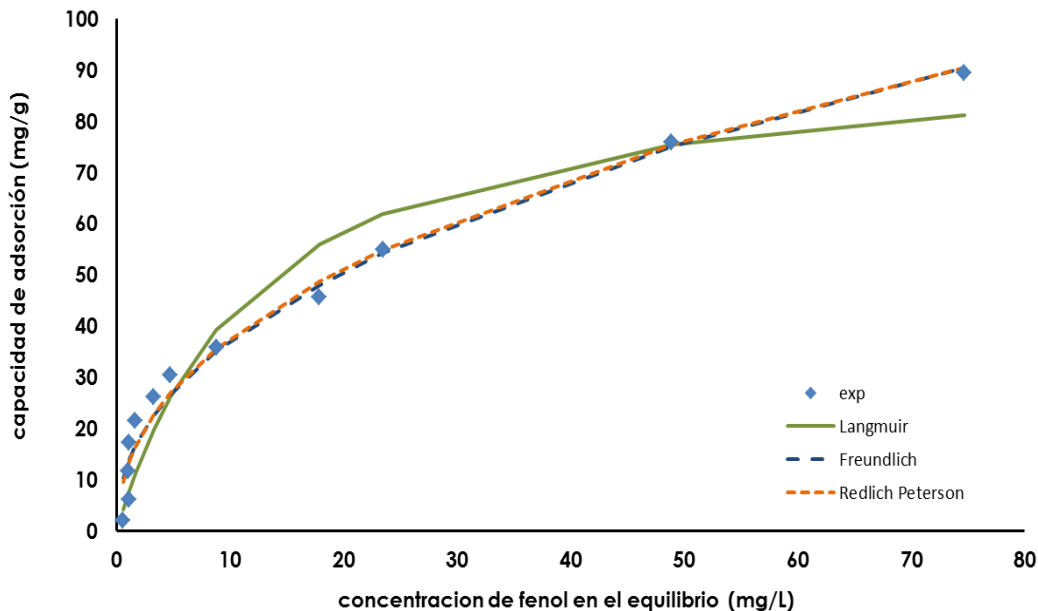


Figura 35. Isotherma de adsorción de carbón activado impregnado y aglutinado (3 CMC) con una relación de 2 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con los modelos de las isothermas de adsorción.

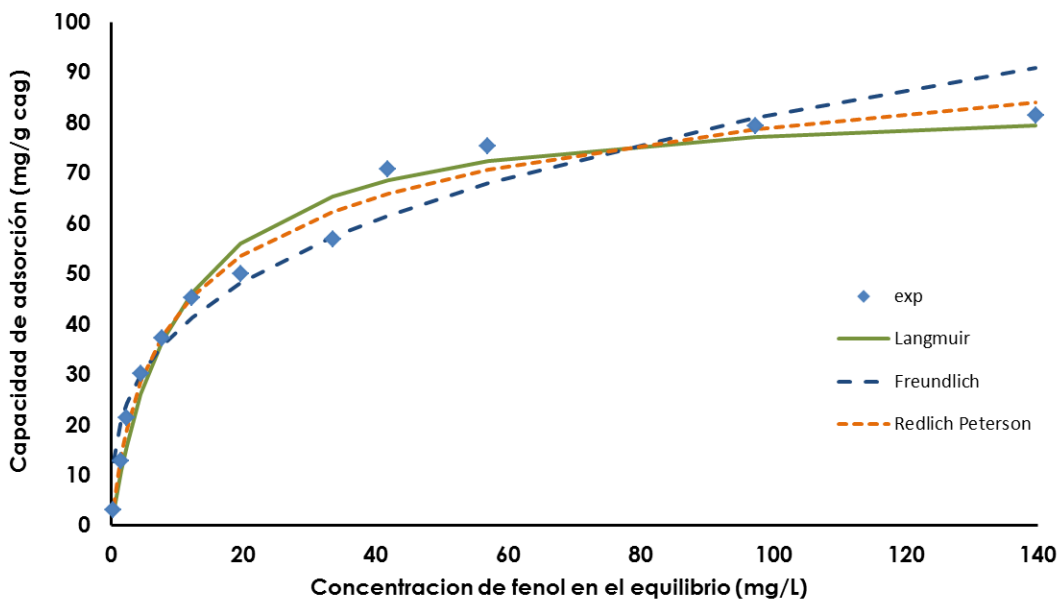


Figura 36. Isotherma de adsorción de carbón activado impregnado y aglutinado (3 CMC) con una relación de 1 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con los modelos de las isothermas de adsorción.

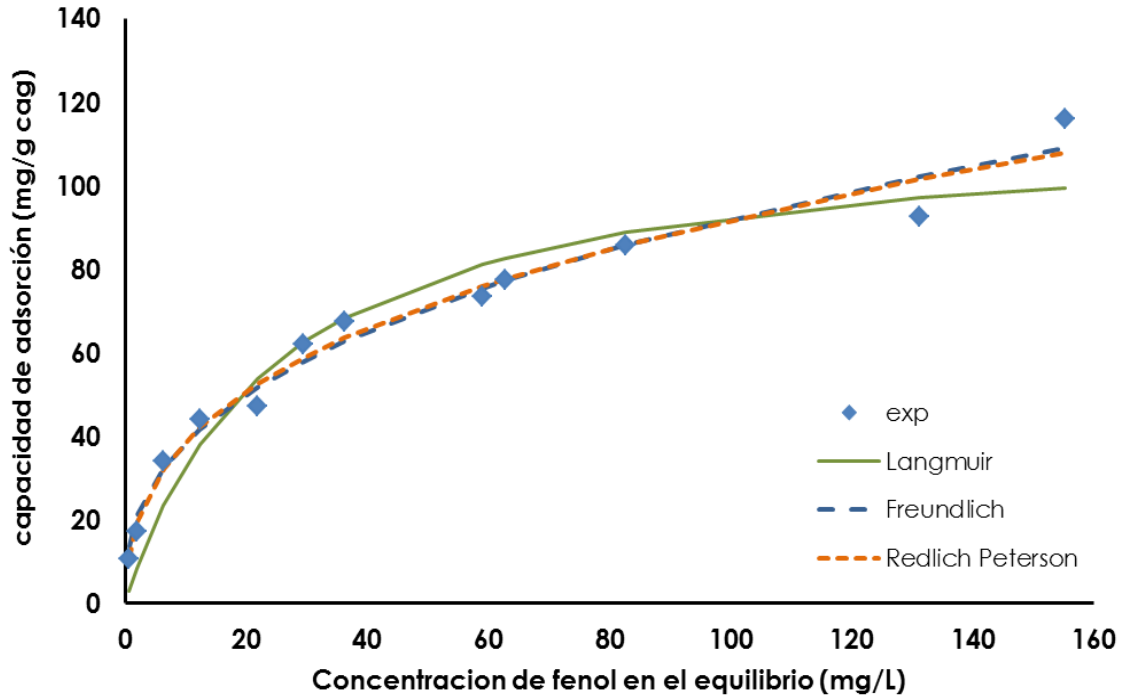


Figura 37. Isotherma de adsorción de carbón activado impregnado y aglutinado (3 CMC) con una relación de 0.5 g/L de solución de fenol, temperatura 30 °C y pH 7. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores estimados con los modelos de las isotermas de adsorción.

Los valores de las constantes de las isotermas se estimaron usando un método de mínimos cuadrados. Los valores de las constantes así como su porcentaje de desviación para el carbón activado impregnado 3 IMP se muestran en la tabla 19. Se puede decir que para una dosificación baja del adsorbato el equilibrio puede ser descrito con el modelo de Langmuir (Fig. 39) y para dosificación alta de carbón (Fig. 37) no se llega a una parte plana en la última parte de la curva, lo que sugiere que el fenol se adsorbe en el carbón activado granular en multicapas, como se propone en la isoterma de Freundlich. El mismo comportamiento presenta el carbón activado granular impregnado y aglutinado, teniendo el modelo de Langmuir para dosificación

baja de carbón (0.5 g L⁻¹) y el modelo de Freundlich para dosificación alta de carbón (2 g L⁻¹).

Tabla 19
Parámetros de las isothermas de adsorción de fenol en carbón activado impregnado (3IMP) a partir de los datos experimentales a pH 7 y 30 °C.

Dosificación de adsorbente (g/L)	Langmuir			Freundlich			Redlich- Peterson			
	q _{max}	b	Desv. (%)	K	n	Desv. (%)	K _{RP}	α _{RP}	β	Desv. (%)
2	186.25	0.055	3.02	14.860	1.590	2.604	79.76	36.72	0.413	2.397
1	149.77	0.102	3.884	25.680	2.530	9.437	15.92	0.112	0.977	4.003
0.5	157.62	0.041	2.139	20.016	2.492	2.260	2724.7	3595.7	0.599	2.249

Tabla 20
Parámetros de las isothermas de adsorción de fenol en carbón activado impregnado y aglutinado (3CMC) a partir de los datos experimentales a pH 7 y 30 °C.

Dosificación de adsorbente (g/L)	Langmuir			Freundlich			Redlich- Peterson			
	q _{max}	b	Desv. (%)	K	n	Desv. (%)	K _{RP}	α _{RP}	β	Desv. (%)
2	94.611	0.081	3.687	13.397	2.257	6.412	90.097	22.189	0.579	5.864
1	85.387	0.097	1.164	18.404	3.090	4.297	13.218	0.242	0.864	0.787
0.5	115.55	0.039	2.265	15.980	2.629	1.001	51.016	4.669	0.651	0.648

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

En este estudio se demostró la factibilidad técnica de utilizar residuos de café como precursor para la obtención de carbón activado granular sin o con aglutinante.

El estudio del Análisis Termogravimétrico permitió la elección de la carboximetilcelulosa como el mejor aglutinante, dado que en el intervalo de temperatura estudiado, su comportamiento de pérdida de peso es similar al del residuo de café. En el rango de condiciones de activación estudiadas, la carboximetilcelulosa resultó no ser indispensable para la obtención de carbón activado granular. Adicionalmente, los carbones activados granulares impregnados con $ZnCl_2$ mostraron áreas superficiales (726.28 – 1279.96 m^2/g) mayores que los carbones activados granulares impregnados con $ZnCl_2$ y aglutinados con carboximetilcelulosa (54.14 – 684.86 m^2/g).

El carbón activado granular obtenido es un material mayoritariamente mesoporoso independientemente de la utilización del aglutinante, teniendo un porcentaje en volumen de mesoporos desde 57.53 hasta 89.2 %.

Los mejores valores de rendimiento, área superficial y porcentaje de carbón activado granular se obtuvieron en las condiciones experimentales de 600 °C, 40 min y una relación de impregnación de 1.5 g $ZnCl_2$ / g de residuo de

café, dichas condiciones fueron obtenidas mediante el análisis de superficie de respuesta. El carbón activado granular obtenido presentó una superficie preferentemente ácida, dada la mayor cantidad de sitios ácidos en su superficie.

De la caracterización fisicoquímica del carbón activado granular y del estudio de la adsorción de fenol en el carbón activado granular al equilibrio se puede decir que el carbón activado granular obtenido en este estudio es un material adsorbente sólido útil para la remoción de contaminantes orgánicos como el fenol en solución acuosa, adicionalmente el ajustar la solución en pH 7 favorece el proceso de adsorción de fenol.

Los estudios de adsorción de fenol en el carbón activado granular fueron determinados y estudiados por diversos modelos empíricos que describen el comportamiento de la adsorción, y de aquí se obtuvieron los parámetros de los diferentes modelos de isothermas. Para dosificación alta de fenol se puede decir que el modelo de Freundlich describe el comportamiento de los datos experimentales.

En el estudio cinético de adsorción de fenol en el carbón activado, el modelo de pseudo segundo orden resultó con mejor ajuste, pero debido que no describe el mecanismo de difusión. El ajuste por el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris, presenta una multilinealidad en las curvas de los datos experimentales. La primer sección lineal es debido a la adsorción superficial externa o etapa de adsorción instantánea, la segunda sección lineal corresponde a la etapa de adsorción gradual, donde la difusión intrapartícula es la velocidad controlante, y la última sección lineal es la etapa final de

equilibrio, donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir, debido a la concentración baja del adsorbato en la solución. Este modelo presenta una muy buena correlación de ajuste.

En resumen, los resultados muestran que el residuo de café es un buen precursor para producir café activado granular por activación química con ZnCl_2 . Además que es adsorbente efectivo para la remoción de fenol en solución acuosa.

REFERENCIAS

1. L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, K. Kayalvichi, G. Sekaran. "Adsorption of phenol from aqueous solution using mesoporous carbon prepared by two stage process". *Chemical Engineering Journal*, (2007) p. 279.
2. C. Michailof, G. G. Stavropoulos, C. Panayiotou. "Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons." *Bioresource Technology*, (2008) p. 6400-6408.
3. K. P. Singh, A. Malik, S. Sinha, P. Ojha. "Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material." *Journal of Hazardous Materials*, (2008) p. 626.
4. Leyva Ramos, R. "Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida, en Sólidos Porosos. Preparación, Caracterización y Aplicaciones por J:C. Moreno-Piraján, pp. 155-207, Ediciones Uniandes, Bogotá, Colombia (2007).
5. M. Ahmedna, W. E. Marshall, R. M. Rao. "Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties." *Biosource Technology*, (2000) p. 113-123.
6. Y. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, Y. Li, L. Wang, L. Ding, X. Gao, Y. Ma, Y. Guo. "Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical- thermal process- A review." *Advances in Colloid and Interface Science*, (2011) p. 39.
7. S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, J. A. Teixeira. "Production, Composition and Application of Coffee and Its Industrial Residues." *Food Bioprocess Technology*, (2011) p. 661-662.
8. Maryam Edalatmanesh, Mehrab Mehrvar, Ramdhane Dhib. "Optimization of phenol degradation in a combined photochemical-biological wastewater treatment system".
9. U. Beker, B. Gandbold, H. Dertli, D. D. GÜbayir. "Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH." *Energy Conversion and Management*, (2010) p. 235-240.
10. L. Khenniche and F. Benissad-Aisanni. "Adsorptive Removal of Phenol by

Coffee Residue Activated Carbon and Commercial Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics." *Journal of Chemical Engineering*, (2010) p. 4677- 4686.

11. A. Aygün, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman. "Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, Chemicals and adsorption properties." *Microporous and Mesoporous Materials*, (2003) p. 189-195.
12. Yunus Önal. "Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot." *Journal of Hazardous*, (2006) p. 1719-1728.
13. R.R. Bannode, J. N. Losso, W. E. Marshall, R. M. Rao, R.J. Portier. "Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons." *Biosource Technology*, (2003) p. 175-184.
14. B. Pendyal, M. M. Johns, W. E. Marshall, M. Ahmedna , R. M. Rao. "The effect of binders and agricultural on physical and chemical properties activated carbons." *Biosource Technology*, (1999) p. 247-254.
15. Tzong-Horng Liou. " Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid zinc chloride activation."
16. Nestor Tancredi, Natalie Medero, Fabiana Möller, Javier Piriz, Carina Plada, Tomas Cordero. "Phenol Adsorption onto powder and granular activated carbon, prepared from Eucaliptus wood." *Journal of Colloid and Interface Science*, (2004) p. 357-363.
17. M. Loredó-Cancino, E. Soto-Regalado, F. J. Cerino-Cordova, R. B. García Reyes, A. M. García-León, M. T. Garza-González. "Determining optimal conditions to produce activated carbon from bakery husks using single or dual optimization." *Journal of Environmental Management*, (2013) p. 117-125.
18. Cooney, D.O., "Adsorption design for wastewater treatment." 1998: Lewis Publishers. 27 - 36.
19. Ruthven, D., " Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids, in *Adsorption and Diffusion*", H. Karge and J. Weitkamp, Editors. 2008, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-43.
20. Sing, K.S.W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and applied chemistry*, 1985. 57(4): p. 603 – 619.
21. L.-G. Wang, G.-B. Yan, "Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from

- aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals." *Desalination*, (2011).
22. F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, "Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics." *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) p. 1-8.
 23. R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, "Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels". *Journal of colloid and interface science*. (2000)227, p. 437-444.
 24. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. " Modeling of adsorption isotherms of phenols and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters". *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) p. 381-394.
 25. J. N. Sahu, J. Acharya, B. C. Meikap. "Optimizing of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology". *Bioresour Technol* 101 (2010) 1974-1982.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

María de la Luz Díaz de León Garza

Candidato para el Grado de
Maestro en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Tesis: Determinación de las condiciones óptimas para la producción de carbón activado granular a partir de residuos de café para la eliminación de fenol en solución acuosa.

Campo de estudio: Procesos Sustentables

Biografía

Datos personales: Nacida en Reynosa, Tamaulipas, el 25 de Mayo de 1966. Hija de Bernardo Díaz de León Rodríguez y Lydia Garza Treviño. Madre de Karen, Carolina y Camila Garza Díaz de León.

Educación: Ingeniero Químico graduado en 1987 de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Experiencia Profesional: Profesora docente de medio tiempo de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Nuevo León de Septiembre de 1989 a la fecha. Ingeniero de Procesos en HYL División Tecnología de Marzo de 1988 a Enero del 2000.