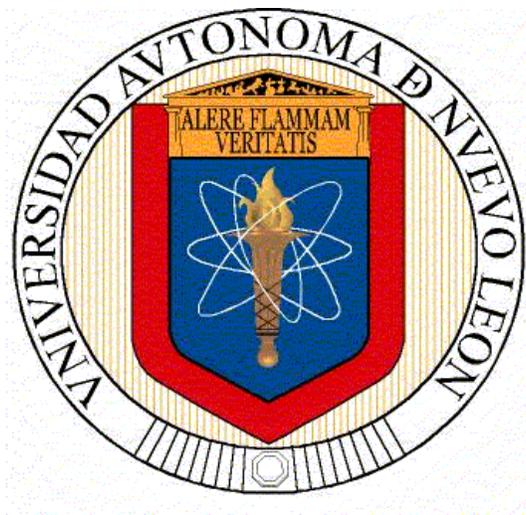


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE LA CÁSCARA DE  
FRIJOL DE SOYA PARA SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE EN EL  
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON  
COLORANTE VERDE DE MALAQUITA**

**POR**

**CYNTHIA VIRIDIANA SEPÚLVEDA CERVANTES**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
PROCESOS SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE 2014**

# ÍNDICE

RESUMEN.....	5
AGRADECIMIENTOS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	8
1. Introducción.....	9
1.1 Antecedentes	
1.1.1 Producción de carbón activado.....	15
1.1.2 Carbón activado a partir de residuos agroindustriales.....	19
1.1.3 Colorante Verde de malaquita.....	25
1.1.4 Procesos de remoción de colorantes en solución acuosa.....	27
1.2 Aportación científica.....	28
1.3 Hipótesis.....	28
1.4 Objetivo general.....	28
1.5 Objetivos específicos.....	29
2. Material y métodos	
2.1 Metodología	

2.1.1	Precursor .....	31
2.1.2	Productos químicos .....	31
2.1.3	Adsorbato .....	31
2.1.4	Producción de Carbón activado .....	32
2.1.5	Caracterización de materiales .....	33
2.1.6	Diseño de experimentos .....	35
2.1.7	Experimentos de adsorción en el equilibrio .....	36
2.1.8	Experimentos de cinética de adsorción .....	37
2.1.9	Regeneración del carbón activado usado para la adsorción .....	38
3.	Resultados y discusión	
3.1.	Propiedades del precursor .....	39
3.2.	Análisis estadístico .....	41
3.3.	Propiedades fisicoquímicas .....	46
3.3.1.	Área superficial y volumen de poro .....	46
3.3.2.	Distribución de carga superficial .....	48
3.3.3.	Análisis FTIR – ATR .....	50
3.3.4.	Morfología del CACFS .....	52
3.4.	Experimentos de adsorción en el equilibrio .....	53
3.5.	Cinética de adsorción .....	57
3.5.1.	Modelos cinéticos de adsorción .....	57
3.5.2.	Modelos de difusión intraparticular .....	58
3.6.	Estudios de desorción .....	62
4.	Conclusiones .....	64

Recomendaciones .....	66
-----------------------	----

Referencias .....	67
-------------------	----

## **Apéndices**

Apéndice A. Titulaciones potenciométricas para determinar $\text{pH}_{\text{pcc}}$ .....	75
--	----

Apéndice B. Método Boehm para la determinación de sitios ácidos y básicos totales .....	76
--	----

Apéndice C. Método estándar para la determinación del número de yodo del carbón activado .....	76
---	----

Apéndice D. Densidad de bulto .....	82
-------------------------------------	----

## **RESUMEN**

Actualmente es necesaria la búsqueda de alternativas para la eliminación de este contaminante de las aguas que se vierten a los cuerpos de agua a fin de evitar el daño a la salud del hombre, a los ecosistemas acuáticos y al medio ambiente.

Cabe destacar que el presente trabajo es el primero en generar carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya, por lo que representará un conocimiento adicional en el campo de la adsorción de contaminantes tales como el colorante verde de malaquita en soluciones acuosas. Se propone optimizar la producción y propiedades adsorbentes del carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya que es un residuo abundante, rico en carbón y que no ha sido aprovechado con este fin.

## **Agradecimientos**

En primera instancia agradezco a todas las personas promotoras de la educación en México, gobierno y asociaciones civiles por el apoyo a estudiantes con ganas de desarrollarse en diversas áreas del conocimiento; de manera especial a CONACYT y a la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme efectuar el proyecto de tesis en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas y los fondos para llevarlo a cabo.

A todos los docentes que a lo largo de mi vida he tenido el honor de aprender de ellos.

Mis asesores, Dr. Eduardo Soto Regalado y Dra. Ma. Teresa Garza González, por brindarme la oportunidad de crecer en una vasta gama de conocimiento tanto escolar como personal, son sin duda un ejemplo impulsor para un esfuerzo productivo.

Para mi comité tutorial Dr. Felipe Cerino Córdova, Dr. Jacobo Ruiz Valdes, Dr. Bernardo García Reyes, un sincero agradecimiento por tener siempre la disposición de escuchar y compartir.

A los doctores investigadores de la División de estudios de posgrado de la FCQ, quienes me apoyaron con instrumentación y material para los experimentos realizados, gracias por reconocer lo valioso del trabajo en equipo.

La obtención del grado de maestro en ciencias requiere de disciplina y convicción; sin embargo, hay momentos en los que necesitamos la mano de un amigo, es por

esta razón que les hago extensivo un agradecimiento especial a todos mis héroes a lo largo de este camino.

*A Dios por colmarme de bendiciones*

*A mis abuelos Cecilio y Juana pilares de mi familia*

*A Catalina y Victoria, mis musas, mis mayores orgullos*

*“No hay vida sin derrotas y triunfos,*

*de cada uno depende aprender de ambas”.*

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Usos del carbón activado obtenido a partir de residuos agroindustriales.	18
<b>Tabla2.</b>	Tipos de activación en la producción de carbón activado.	20
<b>Tabla 3.</b>	Resumen de investigaciones recientes sobre producción de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su aplicación como adsorbente.	22
<b>Tabla4.</b>	Carbones activados a partir de residuos agroindustriales producidos en atmósfera de nitrógeno utilizados para la remoción del colorante verde de malaquita en soluciones acuosas.	25
<b>Tabla5.</b>	Materiales y equipo utilizados en el presente trabajo de tesis.	30
<b>Tabla 6.</b>	Factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos.	36
<b>Tabla 7.</b>	Análisis proximal y elemental para la cáscara de frijol de soya.	39
<b>Tabla 8.</b>	Condiciones y resultados experimentales para la producción de carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya.	42
<b>Tabla 9.</b>	Análisis de varianza para número de yodo, determinado por un diseño factorial con puntos centrales.	42
<b>Tabla 10.</b>	Análisis de varianza para el porcentaje de rendimiento, determinado por un diseño factorial con puntos centrales.	43
<b>Tabla 11.</b>	Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden, en la adsorción de verde de malaquita con el mejor carbón activado producido.	58
<b>Tabla 12.</b>	Parámetros del modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris y los valores de difusión para el VM adsorbido con carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya.	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Oferta y demanda mundial de soya. Información con base en los años comerciales locales, con excepción de Brasil y Argentina que a un año que abarca de octubre a septiembre.	13
<b>Figura 2.</b>	Principales estados productores de soya en México.	14
<b>Figura 3.</b>	Estructura química del colorante verde de malaquita.	25
<b>Figura 4.</b>	Análisis termogravimétrico y térmico diferencial para la cáscara de frijol de soya.	40
<b>Figura 5.</b>	Gráfica de superficie de respuesta para a) el número de yodo y b) porcentaje de rendimiento.	45
<b>Figura 6.</b>	Isoterma de adsorción por el método de Brunauer Emmett Teller.	47
<b>Figura 7.</b>	Distribución del volumen de poro por el método BJH para el carbón activado producido a las mejores condiciones.	48
<b>Figura 8.</b>	Distribución de carga superficial para a) (---) CFS y (-) CACFS correspondiente al cambio del pH con respecto a los mililitros de HCl y NaOH añadidos a la solución; b) con respecto al pH de la solución con CACFS añadido.	49
<b>Figura 9.</b>	Análisis de FTIR-ATR para la cáscara de frijol de soya (---) y el CA obtenido a condiciones óptimas (-).	52
<b>Figura 10.</b>	Micrografías por SEM de a) cáscara de frijol de soya sin impregnación a 5,000X, b) CACFS producido en las mejores condiciones a 5,000X, c) CACFS producido en las mejores condiciones a 350,000X.	53

- Figura 11.** Isoterma de adsorción de VM por el mejor CA producido a pH 9; dosis de CA de 2 g/L a) a 30°C, b) a 40°C, c) a 50°C. 55
- Figura 12.** Isoterma de adsorción de VM por el mejor CA producido datos ajustados al modelo de Freundlich a pH 9; dosis de CA de 2 g/L a) a 30°C, b) a 40°C, c) a 50°C. 57
- Figura 13.** Cinética de adsorción del colorante verde de malaquita (VM) por el mejor carbón activado producido. Variación de las concentraciones de: (◆) VM a 30°C, (■) VM a 40°C, (▲) VM a 50°C con respecto al tiempo a pH 9 y concentración inicial de VM de 300 mg/L. 59
- Figura 14.** Cinética de adsorción de VM con el mejor CA producido a) a 30°C, b) a 40°C, c) a 50°C con una muestra de 2g/L de CA,  $C_0$  de 300 mg/L y pH 9 con los datos experimentales ajustados a un modelo de pseudo-segundo orden. 59
- Figura 15.** Cinética de adsorción de VM con CACFS a pH 9 a a) 30, b) 40 y c) 50 °C usando 2 g/L de CACFS. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas de los valores predichos por el modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris. 61

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico concentrado
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de sodio
<b>CA</b>	Carbón activado
<b>CACFS</b>	Carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya
<b>VM</b>	Colorante verde de malaquita
<b>NaCl</b>	Cloruro de sodio
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de zinc
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 5H<sub>2</sub>O</b>	Tiosulfato de sodio pentahidratado
<b>KIO<sub>3</sub></b>	Yodato de potasio
<b>I<sub>2</sub></b>	Yodo
<b>KI</b>	Yoduro de potasio
<b>Fig.</b>	Figura
<b>DEP.</b>	División de estudios de posgrado
<b>TGA/DTA</b>	Análisis termogravimétrico/ Análisis térmico diferencial
<b>FTIR/ATR</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia total atenuada
<b>EDS</b>	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X
<b>MEB</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>Q</b>	Capacidad de adsorción (mg/g)
<b>Ce</b>	Concentración de colorante en el equilibrio (mg/L)
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial de colorante (mg/L)
<b>N</b>	Concentración normal de una solución

<b>mg/L</b>	Concentración en miligramos por litro
<b>g</b>	Gramo
<b>h</b>	Horas
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	Metro cuadrado por gramo
<b>mL</b>	Mililitros
<b>min</b>	Minutos
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>pH<sub>pcc</sub></b>	pH punto de carga cero
<b>%P/V</b>	Porcentaje peso - volumen
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>V</b>	Volumen de la solución (L)
<b>λ</b>	Longitud de onda (nm)
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>%R</b>	Porcentaje de rendimiento

# **CAPÍTULO I**

## **1. Introducción**

En México se encuentran valiosos recursos naturales, el agua es uno de los recursos más consumidos, proviene de ríos, arroyos, lagos, presas y acuíferos del subsuelo. En el norte del territorio nacional, el porcentaje de lluvia que se capta por escurrimiento es de 4%, mientras que en el sureste y las zonas costeras se capta hasta el 50% del escurrimiento. La problemática que corresponde al cuidado del agua se acentúa en nuestro país por ser el onceavo en escala mundial con más población, la cual es de 101.7 millones de habitantes, teniendo una densidad poblacional de 52 personas por Km<sup>2</sup> en promedio (1).

Al igual que en muchos otros países, en México el interés y reclamo de la sociedad por atender los problemas ambientales confrontó al gobierno con la preocupante realidad de la insuficiencia de conocimiento e información sobre los ecosistemas naturales que permitiera evaluar objetivamente la situación del medio ambiente y los recursos naturales, los factores que los afectan y el resultado de las acciones implementadas para detener y revertir el deterioro del medio ambiente y de los recursos naturales. Dada la problemática existente es necesario desarrollar y dar a conocer nuevos procesos para eliminar la presencia de contaminantes en el agua tales como: metales pesados, colorantes, y pesticidas, entre otros (1).

Existen varias tecnologías para la eliminación de contaminantes del agua; sin embargo, se trabaja continuamente para mejorar estos procesos a fin de que sean más baratos y eficientes. Entre estas tecnologías se encuentra la adsorción, la cual se considera generalmente como un proceso eficaz para el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes, metales pesados y otros contaminantes, lo anterior debido a su alta área superficial específica y la posibilidad de incorporar grupos funcionales en dicha área, por lo que el carbón activado podría tener una fuerte afinidad para la unión de los contaminantes orgánicos o inorgánicos en soluciones acuosas (2).

Hoy en día, el carbón activado se utiliza ampliamente para la eliminación de los colorantes de efluentes de la industria textil, puesto que tiene una capacidad de adsorción relativamente alta para gran variedad de colorantes. El carbón activado disponible comercialmente es derivado generalmente de materiales naturales tales como la madera, turba, petróleo, etcétera y por lo tanto, aún se le considera costoso. Debido a razones económicas, se han investigado los residuos agroindustriales para la producción de carbón activado, para producir adsorbentes de bajo costo (3).

Existe una gran cantidad de residuos agroindustriales baratos, con alto contenido de carbono y compuestos inorgánicos, que pueden ser utilizados como materia prima para la producción de carbón activado debido a su bajo costo y alta disponibilidad, por lo que representan una fuente viable para la obtención de carbón activado. Los parámetros que tienen la mayor influencia en el proceso de

producción de carbón activado, son el tamaño de partícula, relación de impregnación del agente activante, tiempo y temperatura de activación, así como la velocidad de calentamiento; estas condiciones pueden modificarse para optimizar la producción del carbón activado y sus características como material adsorbente (4).

Un gran número de industrias como textiles, papel, acero, petróleo, pesticidas, pinturas, disolventes, productos farmacéuticos, entre otros, descargan grandes volúmenes de agua contaminada con productos químicos orgánicos e inorgánicos, por lo que dichos efluentes deben de ser tratados antes de su descarga. Con frecuencia, el sabor, olor y color del agua indican que está contaminada, pero a menudo la presencia de contaminantes peligrosos sólo se puede detectar mediante pruebas químicas y biológicas específicas (5).

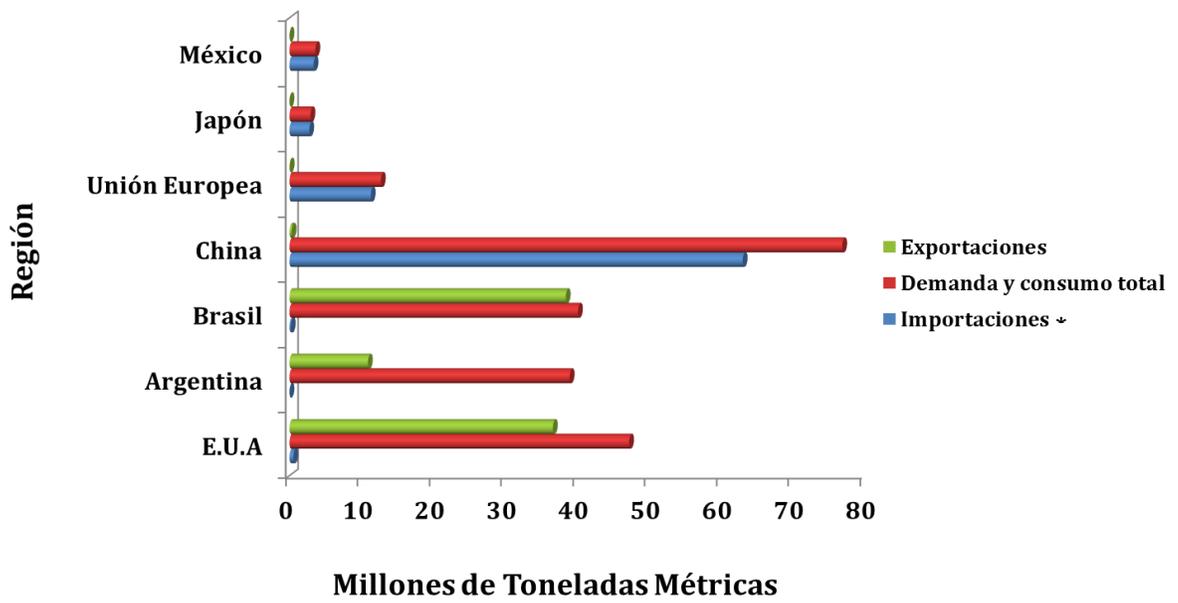
Los colorantes son utilizados por una amplia variedad de industrias químicas y alimenticias, por lo que gran parte de sus aguas residuales contienen este tipo de compuestos. Actualmente, algunos de estos colorantes, de acuerdo con la Agencia Europea de seguridad Alimenticia (AESA) han sido considerados como ilegales y otros no autorizados para utilizarse en alimentos ya que podrían resultar tóxicos. Entre estos se encuentran: sudan I y IV, rodamina B, naranja II, sudan rojo 7B, metanil amarillo, auramine, rojo congo, amarillo mantequilla, naftol amarillo, verde de malaquita y verde de leucomalaquita, entre otros (5).

El colorante verde de malaquita ha sido considerado como mutagénico y cancerígeno, por lo que ha sido retirado del mercado alimenticio e industrial en

países europeos, no obstante en México aún no existe una legislación que regule el manejo de este colorante y actualmente es utilizado en piscicultura como agente antimicrobiano, en odontología para revelar la placa bacteriana, en biología para tinción de esporas, en medicina como fungicida, y en la industria química para teñido de telas y papel (5).

Teniendo en cuenta lo anterior, es necesaria la búsqueda de alternativas para la eliminación de este contaminante de las aguas que se descargan a los cuerpos de agua a fin de evitar el daño a la salud del hombre, a los ecosistemas acuáticos y al medio ambiente.

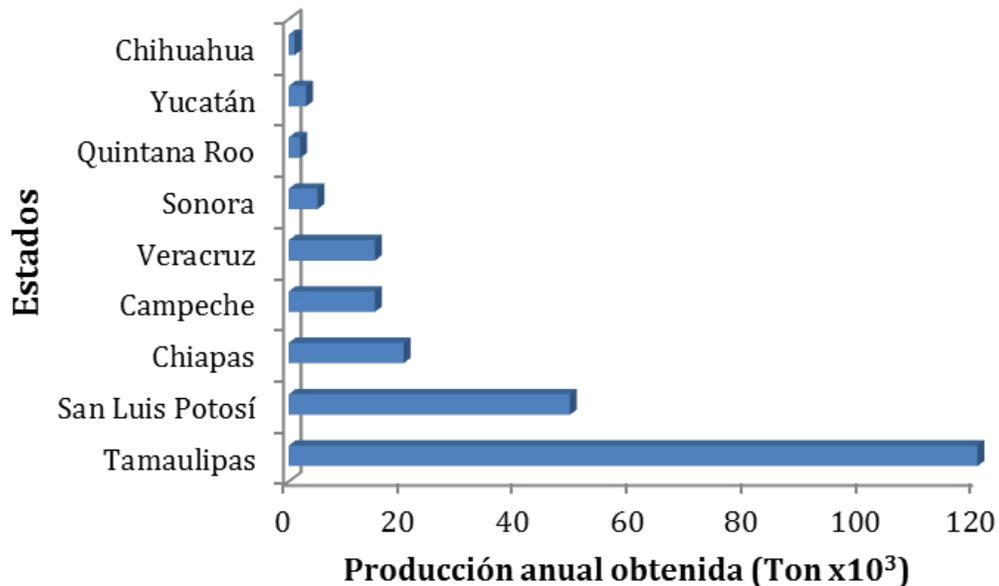
En el presente trabajo se estudiará la factibilidad en el uso de la cáscara de frijol de soya como precursor para la producción de carbón activado, así como su capacidad como adsorbente de un colorante catiónico, debido a su rico contenido de carbono alta disponibilidad a nivel mundial como material de seco en la diferentes industrias dedicadas a la extracción de aceite de soya para el consumo humano, por lo que se propone optimizar la producción y propiedades adsorbentes del carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya.



**Fig. 1.** Oferta y demanda mundial de soya. (Información con base en los años comerciales locales, con excepción de Brasil y Argentina a un año que abarca de octubre a septiembre), \*Exportaciones, demanda y consumo total, e importación en orden descendente en la gráfica.

En la figura 1 se observa que los máximos exportadores a nivel mundial de soya son Brasil, Argentina y Estados Unidos. En el caso de México el consumo de soya representa el 85% de importación de los países antes mencionados; por lo tanto, el porcentaje restante es invertido en cosechas mexicanas debido a la insuficiencia de la cosecha nacional para satisfacer las necesidades de las empresas; en donde solamente el estado de Tamaulipas cuenta con una cosecha sustancial a diferencia de los ocho estados restantes productores de soya, como se observa en la figura 2 (6).

La proporción en peso de cáscara de frijol de soya es de la octava parte con respecto al peso total del grano entero, de acuerdo a datos proporcionados por una empresa productora de aceite de soya.



**Fig. 2.** Principales estados productores de soya en México. Elaborado por ASERCA con datos del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) con información de las delegaciones de la SAGARPA al 28 de febrero de 2013 (6).

La importancia de la presente investigación radica en que es la primera en reportar la producción de carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya, por lo que se aportará un conocimiento adicional en el campo de la adsorción y el uso de desechos agroindustriales como precursores de carbones activados.

## **1.1. Antecedentes**

### **1.1.1. Producción de carbón activado (CA)**

El CA es un término comúnmente utilizado para describir los materiales carbonosos que contienen una estructura interna de poros bien desarrollada. El carbón activado es el adsorbente más utilizado en el mundo con aplicaciones en diversas áreas, como la adsorción de contaminantes procedentes de fases gaseosas y líquidas. Debido al gran número de aplicaciones, la producción y caracterización de CA es de gran interés tanto en aplicaciones científicas como industriales (7).

El CA ha sido reconocido como uno de los adsorbentes más populares y ampliamente utilizado en tratamiento de aguas residuales en todo el mundo. El carbón de leña, precursor de carbón activado moderno, es el adsorbente más antiguo conocido en la purificación del agua. Las propiedades adsorbentes específicas del carbón fueron descubiertas por primera vez por Scheele en el año 1773 para el tratamiento de los gases, seguida de decoloración de soluciones en el año 1786 y proporcionaron la primera exposición sistemática de la capacidad de adsorción de carbón vegetal en la fase líquida. En los años siguientes Lowitz estableció el uso de carbón para la eliminación del mal sabor y los olores del agua durante los años 1789 – 1790. El crédito para el desarrollo de carbón activado comercial es de un químico sueco Von Ostreijko que obtuvo dos patentes en 1900 y 1901, en la cobertura de los conceptos básicos de la química y la activación térmica

(o física) de carbón, con cloruros de metales y el dióxido de carbono y vapor de agua, respectivamente (8).

El proceso de activación química de aserrín con cloruro de zinc se llevó a cabo por primera vez en una planta de Austria en Ausing en el año 1914 a escala industrial, y también en la planta de tinte de Bayer en el año 1915. En este tipo de activación, la pirolisis del material carbonoso se llevó a cabo en la presencia de productos químicos deshidratantes tales como, el cloruro de zinc o el ácido fosfórico (7).

El CA puede ser producido a partir de cualquier material rico en carbono elemental; sin embargo, en la práctica, el carbón y los materiales lignocelulósicos son las dos fuentes principales para la producción de carbones activados comerciales (Cas). En los últimos años, ha habido un creciente interés en la producción de Cas a partir de subproductos agrícolas y los desechos residuales de diversas industrias. La composición, estructura, cualidades y características de los Ca dependen de las propiedades físicas y químicas de los precursores, el agente activante, y el procedimiento de preparación (9).

La activación química se lleva a cabo normalmente a una temperatura relativamente más baja que mediante un método físico. Además, el área superficial del producto final es mucho mayor cuando se utiliza la activación química (9).

La producción de CA implica el tratamiento térmico de un precursor bajo una atmósfera inerte, siendo durante este paso donde se forma una estructura porosa. En la activación química, la generación de esta estructura porosa asistida por la

adición de reactivos químicos tales como,  $ZnCl_2$  y  $H_2PO_4$ . En la activación física, un gas oxidante como el aire,  $CO_2$  o vapor de agua se añade durante el proceso térmico a una temperatura superior a los  $900^\circ C$ . Las condiciones de producción definirán las características físicas y químicas del CA obtenido, las cuales son función de las variables de operación para la producción; por lo tanto, es posible generar CA con características específicas para una aplicación particular (10).

La manera más común para estudiar la producción de CA a partir de nuevos precursores es mediante el cambio de una variable de producción a la vez, para la evaluación de las características específicas del carbón activado; tal como, el área superficial, el volumen de poros y/o la capacidad de adsorción son asistidas con ayuda de diversas técnicas como la determinación del número de yodo. Sin embargo, mediante esta estrategia no es posible estudiar los efectos de todos los factores a la vez, así como sus interacciones y optimizar el proceso de producción; de ahí el interés de utilizar el diseño de experimentos para la producción de CA mediante la cáscara de frijol de soya.

El proceso de activación se lleva a cabo en dos pasos simultáneamente, la mezcla del precursor con los agentes químicos activantes, que pueden ser agentes deshidratantes u oxidantes, y el segundo paso que es referente a la carbonización.

La activación química ofrece varias ventajas en comparación a la activación física, ya que se lleva a cabo en una sola etapa, la combinación de carbonización y activación, misma que es realizada a temperaturas bajas ( $<800^\circ C$ ) y, por lo tanto, resulta en el desarrollo de una mejor estructura porosa (11).

Básicamente existen dos etapas principales para la preparación y fabricación de carbón activado: 1) la carbonización de la materia prima por debajo de 800°C, en ausencia de oxígeno, y 2) la activación física o química del producto carbonizado, lo anterior se describe en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Tipos de activación en la producción de carbón activado (2, 4, 11, 12).

<b>Activación</b>	<b>Número de Etapas</b>	<b>Material</b>
Física	2	Cáscara de pistacho, cáscaras de semilla de girasol, piña, colza, residuos de algodón, cáscaras de maní, cáscaras de almendra, madera de roble, cáscaras de maíz, rastrojo de maíz, paja de arroz, cáscara de arroz, cáscaras de nuez, bagazo de caña de azúcar, residuos de oliva.
Química	1	Mazorca de maíz, semillas de olivo, cáscara de arroz, paja de arroz, cáscara de yuca, cáscaras de nuez, cáscaras de nuez de Macadamia, cáscaras de avellana, cáscaras de maní, huesos de albaricoque, cáscaras de almendra.
Vapor Pirólisis	- 1	Hueso de oliva, paja, madera de abedul, bagazo, miscanthus, cáscaras de maní, rastrojo de maíz, huesos de albaricoque, huesos de cereza, semillas de uva, cáscaras de nuez, cáscaras de almendra, cáscaras de avena.

Además conocer el área superficial del carbón activado es importante ya que sus características fisicoquímicas, pueden afectar fuertemente su reactividad y desempeño como material adsorbente. Los carbones producidos por pirólisis a una temperatura mayor de 400°C presentan una alta área superficial cuando son utilizados agentes activantes. Las áreas superficiales más altas son probablemente debido al tratamiento térmico aunado a las características que le puede brindar el agente activante con el que fue tratado, provocando así la apertura de los poros restringidos del carbón (4).

El tamaño así como la distribución de microporos, mesoporos y macroporos determinan las propiedades de adsorción del carbón activado. Por ejemplo, un tamaño de poro pequeño no permite el acceso de grandes moléculas de adsorbato y los poros grandes pueden no ser capaces de retener moléculas pequeñas de adsorbato, aún y cuando se presente afinidad electrónica entre el adsorbente y adsorbato (13).

Los materiales con mayor contenido de lignina (semillas de uva, huesos de cereza, etc.) desarrollan carbón activado con estructura macroporosa y mesoporosa, mientras que las materias primas con un alto contenido de celulosa (hueso de albaricoque, cáscaras de almendra, etc.) producen una estructura microporosa (4).

### **1.1.2. Carbón activado a partir de residuos agroindustriales**

Se ha reportado la producción de carbones activados (CAs) se utilizan residuos convencionales (de la agricultura y la industria de la madera) y no convencionales (de las actividades industriales y municipales); los cuales son competitivos con CAs comerciales, esto se logra sobre todo cuando los procesos de activación se optimizan teniendo en cuenta tanto la materia prima utilizada para la producción de carbón como los factores que afectan directamente el proceso de activación (14).

Los carbones activados son conocidos como adsorbentes muy eficaces debido a su porosidad, alta área superficial (de hasta 3000 m<sup>2</sup>/g), y características químicas específicas de su superficie. Estas características únicas hacen de los CAs materiales muy versátiles, que han sido estudiados no sólo como adsorbentes, sino también como catalizadores utilizados para diferentes propósitos, tales como la eliminación de contaminantes de las fases gaseosa o líquida y la purificación o recuperación de los productos químicos. Sin embargo, debido a sus altos costos de producción, estos materiales tienden a ser más caros que otros adsorbentes (15). Lo anterior se puede corroborar con la información presentada en la tabla 2, en donde se reportan las diferentes aplicaciones de los CA dependiendo de la naturaleza de los diferentes precursores.

**Tabla 2.** Usos del carbón activado obtenido a partir de residuos agroindustriales.

<b>Precursor</b>	<b>Usos</b>
Cáscaras de almendra	Tratamiento de gas industrial (control de la contaminación atmosférica)
Cáscaras de cacahuete, paja de arroz	Adsorción de azul de metileno (purificación de líquidos)
Cáscara de nuez	Trazas de metales
Cáscara de arroz, cáscara de naranja	Adsorción de colorantes ácidos
Fibra de palma kernel	Eliminación de iones
Cáscaras de coco	Eliminación de arsénico
Paja de trigo	Eliminación de nitratos y plaguicidas
Cáscara de arroz	Tratamiento de aguas residuales
Huesos de oliva de Jordania	Tratamiento de agua subterránea
Cáscara de arroz, cáscara de cacahuete	Eliminación de metales pesados
Residuo de la producción de azúcar de remolacha	Eliminación de fenoles y compuestos fenólicos

Diferentes tipos de residuos agroindustriales han sido utilizados para la remoción de contaminantes en medio acuoso, tales como: huesos de albaricoque (15), cáscara de Macadamia (16), cáscara de avellana (15), cáscara de almendra (5) (15), mazorca de maíz (17) (18) (19) (20), semilla de oliva (21), cáscara de nuez (3) (22), cáscara de arroz (23) (24) (25), cáscara de cacahuete (26), cáscara de yuca

(27), bagazo de agave (*Agave Salmiana*) (28), hueso de aceituna (29), raíz de vetiver (30), tallo de algodón (31), para ver otros ejemplos observar tabla 3. De los residuos estudiados la cáscara de arroz muestra claras ventajas en cuanto a que se puede generar una gran variedad de materiales carbonáceos baratos y sostenibles con características para una amplia gama de aplicaciones como la purificación de líquidos. Estudios recientes reportan la producción de carbón poroso que deriva de las cáscaras de arroz, el cual ha mostrado buenos valores de área superficial y volumen de poro, una cinética de adsorción rápida y capacidades apreciables de adsorción, en comparación con los estudios realizados a la mazorca de maíz, la cual hasta el momento es el desecho agroindustrial con menores propiedades para su desarrollo como precursor de materiales adsorbente (3) (12).

De acuerdo a los diferentes estudios que se muestran en la tabla 3 se puede observar que los residuos agroindustriales son una fuente importante para la producción de CA. Las variables más estudiadas en la producción del CA son temperatura de carbonización, tipo de agentes activantes, relación de impregnación, tiempo y temperatura de activación.

En los trabajos realizados se encontró que la temperatura de carbonización utilizada varía entre 100 – 900 °C, la temperatura de activación entre 300 – 850 °C y tiempo de activación entre 1 – 6 h. además se han estudiado una gran diversidad de agentes activantes; sin embargo, los carbones activados con  $ZnCl_2$  presentaron mayores valores de área superficial y volumen acumulado de poro. Debido a lo anterior es que se ha decidido utilizar el cloruro de zinc como agente activante para

el precursor y realizar un diseño de experimentos factorial variando tres niveles (relación de impregnación, tiempo y temperatura de activación).

**Tabla 3.** Resumen de investigaciones recientes sobre producción de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su aplicación como adsorbente.

Precursor	Adsorbato/ Remoción (%)	Temperatura (°C) y tiempo de carbonización (h)	Temperatura (°C) y tiempo de activación (h)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tratamiento químico	Ref.
Bagazo de caña de azúcar	n.d.	n.d.	400 – 800 / 1	2060	1.07	ZnCl <sub>2</sub>	(32)
Cáscara de arroz	Fe (II)/ 100, Mn (III)/ 100, Zn (II)/100, Cu (II)/ 100, Cd (II)/ 100	650 – 800/ n.d. 700 – 950/ n.d. Ambiente/ n.d. 600 – 900/ n.d. 700 – 900/ n.d.	n.d. n.d. n.d. n.d. n.d.	280 – 3014 66 – 1581 66 – 1581 66 – 1581 438.9	1.88 0.27 – 0.536 3.528 0.27 – 0.536 0.27 – 0.536	KOH/NaOH K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub> *7H <sub>2</sub> O/ ZnCl <sub>2</sub> / Ác. Carboxílico H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(12)
Cáscara de cacahuete	n.d. n.d. n.d.	500/2 500/2 500/2	300 – 750/ 6 500 – 700/3 500/ 3 – 6	420 228 – 268 240 – 1177	0.173 0.033 – 0.076 0.036 – 0.57	ZnCl <sub>2</sub> KOH H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(10)
Cáscara de Macadamia	n.d.	450/ 1 450/ 1	500 800	1718 1169	0.723 0.529	ZnCl <sub>2</sub> KOH	(16)

Cáscara de semilla de girasol	n.d.	100/1	400 – 800 / 1	2240	0.95	ZnCl <sub>2</sub>	(32)
Cáscara de yuca	n.d.	650/ 3	750	1183	0.583	KOH	(26)
Hueso de aceituna	Cd (II)/ 98	650/2	n.d.	790.25	n.d.	ZnCl <sub>2</sub>	(29)
Mazorca de maíz	n.d.	500/ 2	500/ 2	960	0.629	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(17)
Mazorca de maíz	n.d.	400 – 800/-	n.d.	400 – 1410	0.19 – 0.70	ZnCl <sub>2</sub>	(19)
Mazorca de maíz	n.d.	500 – 800/ 1	n.d.	0.1 – 1.806	n.d.	KOH	(19)
	n.d.	500 – 800/1	n.d.	0.2 – 1.541	n.d.	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Raíz de vetiver	Fenol/ 68	800/ 1	600/ 1	1350	0.76	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(30)
	Azul de metileno/ 94	800/ 1	600/ 1	1298	1.19		
Tallo de algodón	Azul de metileno/ 90	Microondas 560W 9min	n.d.	794.84	n.d.	ZnCl <sub>2</sub>	(31)
Hueso de Dátil	Sulfuros/ n.d.	500, 600, 700/ 1	500, 600, 700/ 3	800 – 1270	0.44 – 1.65	ZnCl <sub>2</sub>	(33)
Residuos de llanta	Fenol/ 60, Negro 5/ 50 Rojo 31/ 40	500 (5°C/ min)	850 (20°C/ min)	985	0.79	Vapor	(34)
Residuos de coco	Rojo congo/ 67 Azul de	700/ 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	(35)

	metileno/ 58 Azul ácido brillante/ 48						
Residuos de coco	Azul de metileno/ 100 Rodamina B/ 98 Rojo 12B/ 99 Rojo congo/ 93 Rojo Prusia/ 95 Naranja prucia/ 97	700/ n.d.	n.d.	910	0.363	ZnCl <sub>2</sub>	(35)
Residuo de albaricoque	Azul de metileno/ 96 Violeta cristal/ 95	500 / 1	n.d.	1060	0.79	ZnCl <sub>2</sub>	(36)

---

\*nd: no disponible

En la tabla 4 se muestran diferentes estudios en los que se usaron residuos agroindustriales como precursores de carbón activado para la remoción del colorante verde de malaquita en soluciones acuosas.

Conforme con los resultados mostrados en la tabla 4, se puede realizar una discusión en cuanto a la contribución de cada agente activante así como el tiempo y temperatura de activación en la producción de los CAs. Dependiendo de la aplicación que se desee dar a un carbón activado para la remoción de verde de malaquita en soluciones acuosas, la tabla 4 ayuda a generar un panorama sobre características que se pueden esperar de un CA producido en las condiciones mencionadas y contando con un precursor similar al utilizado en los experimentos, en consecuencia a que la naturaleza química del CA influye significativamente en su capacidad de adsorción, debido a que su balance de carga superficial, sus grupos funcionales o la cantidad de sitios ácidos y básicos, podrían condicionar su capacidad de adsorción hacia especies catiónicas o aniónicas.

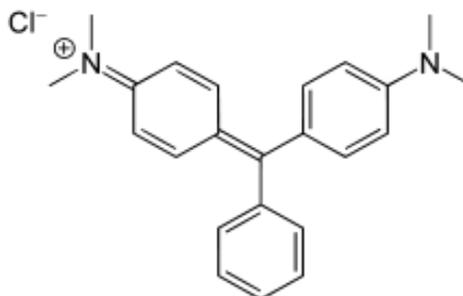
**Tabla 4.** Carbones activados a partir de residuos agroindustriales producidos en atmósfera de nitrógeno utilizados para la remoción del colorante verde de malaquita en soluciones acuosas.

Precursor	Temperatura (°C) y tiempo (min) de activación	Agente activante	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Ref.
Cáscara de rambután	778 / 102	KOH	988.24	2.56	329.49	(37)
Fibra de coco	700/ 60	ZnCl <sub>2</sub>	205.27	---	27.44	(38)
Hojas usadas para té	450/ 60	NaOH	423	0.51	256.4	(39)
Raíz de Arundo donax	300/ 60	---	158	2	8.69	(40)
Residuos de albaricoque	500/ 60	ZnCl <sub>2</sub>	1060	2.98	116.27	(36)

### 1.1.3. Colorante verde de malaquita (VM)

El colorante verde de malaquita es un colorante catiónico nombrado como 4-[[[4-dimetilaminofenil]-fenil-metil]-N, N-dimetil-anilina. Su estructura se presenta en la Figura 3, y podrá ser adsorbida por un carbón activado que cuente con sitios

ácidos los cuales pueden llegar a favorecer la atracción electrostática para una adsorción adecuada.



**Fig.3.** Estructura química del colorante verde de malaquita.

El verde de malaquita (VM) es utilizado como pigmento de seda, piel y papel. Además es un agente fungicida, especialmente contra hongos que atacan a los peces; su principal metabolito es el leuco verde de malaquita, el cual se acumula por largos periodos de tiempo en el cuerpo de un pez y puede permanecer en él hasta que son consumidos por el hombre dañando su salud (41). La estructura química de este colorante le proporciona propiedades químicas, las cuales le dan la capacidad para fijarse en la célula de los peces y en materiales químicos. Se ha reportado que este contaminante causa carcinogénesis, mutagénesis, modificaciones cromosomales, teratogénesis y toxicidad respiratoria (42). Pruebas de laboratorio en ratas han demostrado su efecto cancerígeno en concentraciones de 100 µg/L (43). Cuando colorantes como éste son descargados en los cuerpos de agua, afecta significativamente la actividad fotosintética de la flora acuática, debido a que su presencia reduce la penetración de la luz que es la fuente de energía de los organismos fotosintéticos (44).

El colorante VM ha generado mucha preocupación con respecto a su uso, debido a sus efectos tóxicos reportados. La toxicidad del colorante aumenta con el tiempo de exposición, temperatura y concentración. Efectos histopatológicos de VM incluyen lesiones de tejidos de múltiples órganos. Se producen significativas alteraciones en los parámetros bioquímicos de la sangre en los peces expuestos (45).

#### **1.1.4. Procesos de remoción de colorantes en solución acuosa**

Debido a la estabilidad química y baja biodegradabilidad de los colorantes, los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son ineficientes para eliminar los colorantes en aguas de desecho. Los tratamientos que se han utilizado para eliminar estos contaminantes son métodos fisicoquímicos, entre los que se pueden mencionar, la coagulación – floculación, oxidación química e intercambio iónico. Estos tratamientos tienen algunas desventajas, como son la generación de otras especies químicas contaminantes, la generación de lodos residuales que requieren adecuada disposición, el consumo de reactivos, etcétera. Por otro lado, la adsorción representa una alternativa viable y sustentable para el tratamiento de estos efluentes, ya que no se requieren equipos altamente especializados y los materiales adsorbentes pueden ser regenerados para su reutilización (34).

El oxígeno, hidrógeno, azufre y nitrógeno están presentes generalmente en CA en la forma de grupos funcionales y/ o átomos unidos químicamente a su

estructura. En la estructura del carbón activado, los principales grupos funcionales que, en general, se consideran responsables de la captación de contaminantes son: carboxilo, carbonilo, fenoles, lactonas, y quinonas, entre otros. Las propiedades específicas de adsorción de cada CA pueden ser influenciados significativamente por estos grupos funcionales (46).

Los grupos funcionales en la superficie del carbón derivan principalmente del proceso de activación del precursor, tratamiento térmico y químico. La naturaleza y la concentración de los grupos funcionales de la superficie pueden ser modificadas mediante tratamientos térmicos o químicos adecuados para mejorar el rendimiento del CA para la eliminación de contaminantes específicos (46).

## **1.2. Aportación científica**

El desarrollo de la presente investigación permitirá contribuir en la producción de un nuevo adsorbente, ecológico y económico, obtenido a partir de un residuo agroindustrial, como es el caso de la cáscara de frijol de soya. En la literatura consultada no se encontró ningún reporte de la obtención de CA a partir de estos residuos generados del proceso de obtención de aceite de soya.

### **1.3. Hipótesis**

La cáscara de frijol de soya tratada químicamente es un precursor de carbón activado mayoritariamente mesoporoso eficiente como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con el colorante verde de malaquita.

### **1.4. Objetivo general**

Desarrollar un carbón activado mayoritariamente mesoporoso a partir de la cáscara de frijol de soya, mediante la activación química, para el tratamiento de aguas contaminadas con colorante verde de malaquita.

### **1.5. Objetivos específicos**

- Caracterizar la cáscara de frijol de soya.
- Estudiar el efecto de la relación de impregnación del agente activante, temperatura y tiempo de activación en el proceso de producción de carbón activado.
- Determinar las mejores condiciones para la producción de carbón activado mediante la activación química de la cáscara de frijol de soya.
- Caracterizar el carbón activado producido.
- Realizar los estudios de adsorción en el equilibrio del colorante verde de malaquita.
- Estudiar la cinética del proceso de adsorción del colorante verde de malaquita.
- Evaluar el desempeño del carbón activado en varios ciclos de adsorción – desorción.

## CAPÍTULO II

### 2. Material y métodos

**Tabla 5.** Materiales, equipo y ubicación utilizados en el presente trabajo de tesis.

Material	Reactivos	Equipo	Ubicación (FCQ)
Material volumétrico de vidrio	Agua bidestilada HCl concentrado $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2$ , KI, $\text{KIO}_3$ , Almidón, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH Colorante verde de malaquita (reactivos gdo. Analítico) Cáscara de frijol de soya	Estufa SL SHEL LAB FX 14 Horno con reactor rotatorio Carbolite Balanza analítica (AND Modelo HR-200) Tamiz (malla 325,100) Shaker Barnsted   Lab Line MaxQ 4000 TGA / DTA SDT TA Instruments 2960 SEM (nanoSEM 200, Nova)  Fisisorción de nitrógeno Analizador ASAP 2020 (Micromeritics) Espectrofotómetro UV-vis Varian Cary 50  FTIR - ATR	DEP Laboratorio de Ingeniería Química      DEP Laboratorio de Materiales II Laboratorio de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados   DEP Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental Laboratorio de Servicios Profesionales

## **2.1 Metodología**

### **2.1.1 Precursor**

La cáscara de frijol de soya (CFS) fue utilizada como precursor para la producción del carbón activado a partir de ésta cáscara (CACFS); este material es un residuo agroindustrial de una empresa local productora de aceite de soya. El precursor se lavó cinco veces con agua bidestilada hasta que se obtuvo una solución incolora. Después fue secada a 60 °C durante 12 h y se tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 0.6 y 1 mm (malla de tamiz 18/30). Posteriormente la biomasa fue impregnada con cloruro de zinc y se carbonizó en un horno marca Carbolite con reactor de cuarzo rotario.

### **2.1.2 Productos químicos**

Todos los productos químicos utilizados fueron de grado analítico y obtenidos de Desarrollo de Especialidades Químicas S. A de C. V. (DEQ); en el caso del nitrógeno al 85% de pureza para el horno se obtuvo de AOC México.

### **2.1.3 Adsorbato**

Se preparó una solución stock de 1000 mg/L con VM (DEQ). Se realizaron diluciones apropiadas para obtener concentraciones iniciales de VM desde 5 a 1000 mg/L, las cuales se utilizaron para realizar curvas de calibración, cinéticas y experimentos de adsorción. Se prepararon soluciones de VM utilizando agua bidestilada, hidróxido de sodio y etanol como disolventes. Las concentraciones iniciales y finales de VM se determinaron mediante un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 50) a una longitud de onda de 617 nm.

#### **2.1.4 Producción de Carbón activado**

El precursor se impregnó con  $\text{ZnCl}_2$  en tres relaciones de impregnación: 1, 2, y 3 g  $\text{ZnCl}_2$ /g CACFS. Se disolvieron en agua cantidades conocidas de cloruro de zinc (50, 100 y 150 g), a continuación se añadió la proporción correspondiente de precursor (mezclando con un agitador magnético) y se calentó la mezcla a la temperatura de ebullición por 6 h. Después, el precursor impregnado húmedo se secó a 60 °C durante 12 h. Una masa conocida de precursor impregnado seco se calienta en un horno rotatorio a una velocidad de 6 °C/min hasta llegar a la temperatura de activación (450 °C, 550 °C y 650 °C) bajo un flujo constante de nitrógeno de 1 L/min. Una vez que se alcanzó la temperatura de activación, las muestras se mantuvieron a temperatura constante para diferentes tiempos de activación (30, 105 y 180 min). A continuación el CACFS se lavó con una solución de HCl 0.1 N para eliminar el agente activante del material poroso. El CACFS se separó de la solución por filtración y se lavó varias veces con agua destilada hasta

que se obtuvo una solución no turbia y un pH constante; finalmente, el CACFS lavado se secó a 60 °C por 12 h y se guardó la muestra en un desecador.

El porcentaje de rendimiento (%R) fue calculado utilizando la Ec. 1 de la siguiente manera:

$$\%R = \left( \frac{g CA_{Lavado}}{g Precursor_{Impregnado}} \right) \times 100 \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

%R = Porcentaje de rendimiento

g CA<sub>Lavado</sub> = Carbón activado lavado, g

g Precursor<sub>Impregnado</sub> = Cáscara de frijol de soya impregnada, g

### 2.1.5 Caracterización de materiales

Con el fin de aplicar la pirólisis, el precursor se debe caracterizar adecuadamente por medio de un análisis elemental para conocer el carbono fijo, material volátil, cenizas, y contenido de humedad. El análisis elemental (C, H, N, S) se realizó utilizando un analizador elemental (2400 Serie II, Perkin Elmer), a una temperatura de combustión de 974 °C, temperatura de reducción de 501 °C con un detector del horno a 82.6 °C a una presión de 244.3 mmHg. El análisis proximal se llevó a cabo de acuerdo con el método descrito en la norma ASTM D3172 (47).

El área superficial es una propiedad muy importante de los carbones activados para los procesos de adsorción, y se puede determinar por un método de fisisorción de nitrógeno o estimar por el número de yodo, la cual es una técnica en donde se mide la cantidad de yodo (0.01 N I<sub>2</sub>-KI) adsorbido sobre la superficie del carbón activado de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D4607 (48). Aunque el método de yodo sólo indica el área de la superficie que existe en los poros presentes en los carbones activados; el área superficial se determina de forma rápida y no es necesario un equipo especial como el método de fisisorción de nitrógeno.

La distribución del tamaño de poro es un parámetro importante que es útil para determinar si un adsorbato podrá difundirse hacia los grupos funcionales dentro de la superficie interna del carbón activado. La distribución del tamaño de poro y área superficial específica se obtuvieron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -197.562 °C y 51 presiones parciales diferentes (0.0095 a 0.2015), usando la ecuación de BET. La isoterma de adsorción de nitrógeno se determinó utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. El CACFS fue analizado después de la desgasificación a 500 µm de Hg durante 240 min. La morfología superficial del CACFS se estudió por Microscopía Electrónica de Barrido (Nano SEM 200, Nova) con un voltaje de aceleración de 15 kV.

La identificación de los grupos funcionales en el carbón activado es importante para la comprensión de las interacciones entre el adsorbato y adsorbente. Los grupos funcionales de la superficie se identificaron

cualitativamente usando un espectrómetro FTIR – ATR (Perkin Elmer) con un escanéo de la muestra de 4000 a 525  $\text{cm}^{-1}$ .

Un adsorbente en una solución acuosa adquiere una carga superficial positiva o negativa como resultado de las interacciones entre los grupos funcionales en el adsorbente y el ion  $\text{H}^+$  o iones  $\text{OH}^-$  presentes en la solución.

Cuando las cargas positivas y negativas son iguales, la carga superficial neta del adsorbente es neutro; este valor de pH se conoce comúnmente como el punto de carga cero (pHpcc). El pHpcc del CACFS se determinó mediante titulaciones potenciométricas; 19 volúmenes diferentes de NaOH y HCl 0.1 N se colocaron en matraces de aforación de 25 mL y se llenaron hasta la marca con solución de NaCl 0.1 N. A continuación, se añadieron 100 mg de CACFS a las soluciones y se agitaron por un periodo de 5 días a 29 °C. El pH final se midió al transcurso del tiempo determinado; la experimentación con respecto a las muestras del blanco se llevó a cabo de manera simultánea sin muestra de CACFS y en las mismas condiciones.

La adsorción puede ser fuertemente afectada por la naturaleza y la cantidad de grupos oxigenados superficiales. Los estudios de la acidez superficial se determinaron con base en el método reportado por Y. S. Kim, S. J. Yang, *et al.* (49). Las muestras por triplicado (100 mg) de CACFS se agitaron en soluciones de 25 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , NaOH y HCl 0.1 N durante 48 h, a 29 °C. Transcurrido el tiempo estimado se procedió a filtrar las soluciones y titular con NaOH y HCl 0.1 N. los resultados son expresados en meq de  $\text{H}^+$  por gramo de adsorbente.

### 2.1.6 Diseño de experimentos

Las mejores condiciones para la producción de carbón activado a partir de cáscara de frijol de soya se determinaron mediante el uso de un diseño factorial  $2^3$  con un punto central. Dos respuestas (el porcentaje de rendimiento y número de yodo) fueron estudiadas simultáneamente mediante la variación de tres factores (la temperatura de activación, tiempo de activación, y la relación de la impregnación) a diferentes niveles, como se muestra en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos.

Variable independiente	Código del factor	Niveles del factor		
		-1	0	1
		Niveles de factor actual		
Impregnación (g $ZnCl_2$ /g precursor)	A	1	2	3
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	B	450	550	650
Tiempo de activación (min)	C	30	105	180

Se utilizó un análisis de varianza para medir la magnitud de los efectos de los factores para las dos variables de respuesta estudiadas: el porcentaje de rendimiento y el número de yodo. El coeficiente de determinación ajustado ( $R^2_{adj}$ ) se utilizó como una medida de la proporción de la variabilidad total observada descrita por el modelo (50). Se utilizaron modelos cuadráticos para construir las superficies de las variables de respuesta y para encontrar el valor máximo de

respuestas utilizando el software Design Expert (versión 7.0.0, Stat-Ease, Inc., EE.UU.).

### 2.1.7 Experimentos de adsorción en el equilibrio

Para determinar la dosis de adsorbente apropiado para ser utilizado en experimentos de adsorción en el equilibrio, se añadió una masa conocida de CACFS (0.02 a 0.25 g) a matraces de 50 ml que contenían 25 ml de soluciones de 500 mg/L de verde de malaquita, se agitaron a 200 rpm a 25 ° C durante 24 h. La dosis seleccionada se utilizó en los experimentos de equilibrio de concentraciones iniciales variables de verde de malaquita de 5 a 1000 mg/L a temperaturas de 30, 40, y 50 ° C. El pH de la solución se ajustó a 9 durante lo largo de la experimentación mediante la adición de NaOH y/o HCl según fuera necesario. Las concentraciones iniciales y finales de verde de malaquita se midieron por UV-vis a 617.5 nm. La cantidad de colorante adsorbido sobre el carbón activado ( $q$ ) y el porcentaje de eliminación ( $R$ ) de verde de malaquita se calcula de acuerdo con la Ec. 2 y la Ec. 3, respectivamente.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad \text{Ec.2}$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec.3}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de verde de malaquita,  $V$  es el volumen de la solución,  $W$  es la masa de carbón activado, y  $C$  es la concentración residual en el equilibrio a cualquier tiempo  $t$ , para definir  $q_e$  o  $q_t$  respectivamente.

### **2.1.8 Experimentos de cinéticas de adsorción**

Los experimentos cinéticos se realizaron en un reactor tipo batch con canastilla rotatoria. La canastilla contenía el adsorbente y se sumergió en un reactor con la solución del colorante VM. Es importante señalar que el reactor cuenta con seis deflectores igualmente espaciados para evitar la formación del vórtice, y un agitador en forma de canastilla para una mezcla completa. El reactor se sumergió parcialmente en un baño de agua para mantener constante la temperatura de la solución del colorante. Se colocó en la canastilla que se une al eje del agitador una masa conocida de CACFS (100 mg), mientras que 1 litro de la solución del colorante VM de una concentración conocida (300 mg/L) fue vertida en el reactor; el valor de pH de la solución se mantuvo en 9; una vez que se iniciaron los experimentos, los contenidos se mezclaron a una velocidad de 200 rpm. Las muestras de la solución fueron tomadas a intervalos de tiempos seleccionados, y la capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  fue calculada con la Ec. 2 teniendo en cuenta el volumen de la muestra retirada.

### **2.1.9 Regeneración del carbón activado usado para la adsorción**

El agua bidestilada, NaOH 0.1 N, y etanol 10% V/V fueron seleccionados como los agentes de regeneración. Se añadieron muestras de 0.02 g de carbón activado en 25 ml de solución de concentración conocida de colorante (10, 50, 100, 200, 400 y 500 mg/L) a 30 ° C. Estos experimentos se agitaron continuamente a 200 rpm y el pH de la solución se ajustó a 9 hasta que se alcanzó el equilibrio. La capacidad de adsorción en el equilibrio se calculó con la Ec. 2. El adsorbente se separó de las soluciones del colorante por centrifugación y posterior decantación, y el colorante se desorbe de los carbones activados con 25 mL de los eluyentes. El carbón activado regenerado se separó por centrifugación y decantación para ser utilizado en pruebas de adsorción de verde de malaquita en las condiciones descritas anteriormente y calcular el porcentaje de desorción en n números de ciclos.

## CAPÍTULO III

### 3. Resultados y discusión

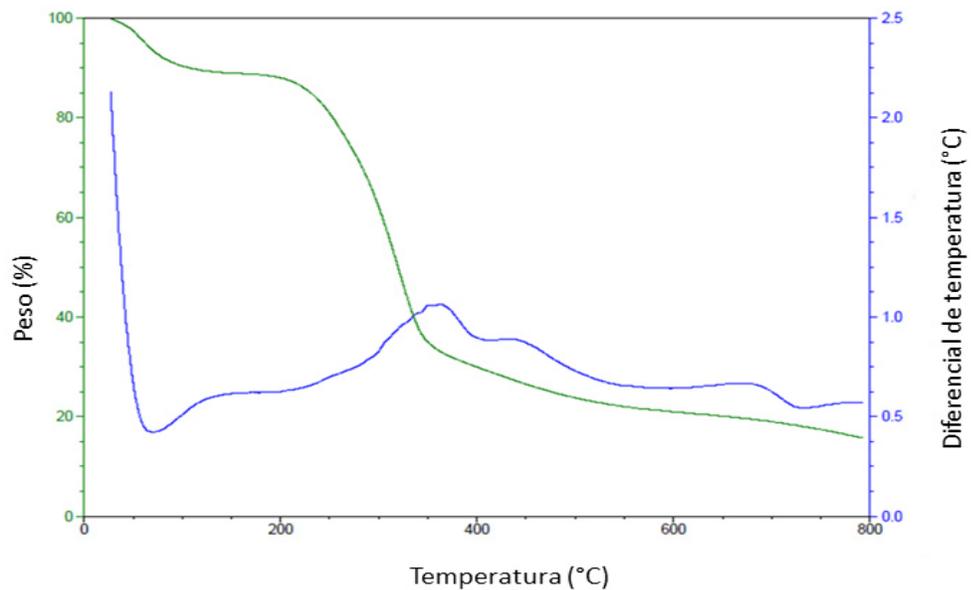
#### 3.1 Propiedades del precursor

Para la selección de la materia prima como precursor de carbón activado deben tenerse en cuenta varios factores; por ejemplo, que cuente con un alto contenido de carbono, un bajo contenido en material inorgánico (ceniza), suficiente contenido de materia volátil, alta disponibilidad, bajo costo, entre otros. Por lo tanto, la cáscara de frijol de soya puede ser considerada como una alternativa interesante para la producción de carbón activado tomando en cuenta las características antes mencionadas (Tabla 7).

**Tabla 7.** Análisis proximal y elemental para la cáscara de frijol de soya.

Análisis	Contenido	Porcentaje en peso (%)
Proximal	Ceniza	2.36
	Materia volátil	83.25
	Carbón fijo	14.39
Elemental	C	39.4
	H	8.77
	N	1.38
	S	0.825

La importancia de realizar un análisis térmico y diferencial a una muestra radica en conocer el comportamiento de los componentes con respecto al incremento de la temperatura con respecto al tiempo.



**Fig. 4.** Análisis de TGA/DTA para la cáscara de frijol de soya.

En la Fig. 4 se muestra el análisis de TGA/DTA realizado a la cáscara de frijol de soya en donde se hace otra claramente la evaporación del agua presente en la muestra alrededor de 100°C seguida de la rampa correspondiente a la pérdida del material volátil. La etapa de carbonización comienza a 450°C prolongándose hasta 650°C, en donde por encima de esta temperatura se cuenta con una muestra de ceniza y no carbón.

En cuanto al análisis térmico diferencial se observan diferentes transformaciones, las cuales corresponden a un escalón evidenciando la transformación endotérmica a consecuencia de la pérdida de humedad en la muestra entre los 50 – 100 °C, posteriormente la pérdida de material volátil entre 200 – 300 °C y finalmente las transformaciones exotérmicas escalonadas debido a los diversos rompimientos y formaciones de nuevos enlaces en la muestra después de los 300 °C.

### **3.2 Análisis estadístico**

La Tabla 8 muestra las condiciones y los resultados experimentales para la producción de CACFS. El análisis de la varianza (ANOVA) utilizado para determinar la importancia de la curvatura en el número de yodo y de porcentaje de rendimiento como respuestas en un nivel de confianza del 95% se muestran en la Tabla 9 y la Tabla 10, respectivamente. En el caso la respuesta del número de yodo, la curvatura es significativa, lo que implica que no es un punto de inflexión en el rango estudiado de variables; a diferencia de la respuesta para el porcentaje de rendimiento, donde la curvatura si es significativa. Por lo tanto, el modelo lineal (número de yodo) no es apropiado para representar el espacio de diseño y, por esta razón, se debe realizar un diseño central compuesto para ajustar a un modelo cuadrático considerando las 11 corridas experimentales (Tabla 8).

**Tabla 8.** Condiciones y los resultados experimentales para la producción de CACFS.

Corrida	Factores			Respuestas	
	Impregnación (Peso/Peso)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Número de yodo (mg/g)	Rendimiento (%)
0	0	450	30	<600	26.89
1	3	450	180	984.97	15.32
2	2	550	105	987.97	14.86
3	3	650	180	1070.81	17.52
4	1	450	180	957.49	15.01
5	2	550	105	993.54	15.08
6	3	450	30	727.54	13.55
7	3	650	30	875.32	15.52
8	1	650	180	1123.05	18.76
9	2	550	105	990.64	14.15
10	1	650	30	790.67	18.32
11	1	450	30	827.79	15.53

**Tabla 9.** Análisis de varianza para número de yodo, determinado por un diseño factorial con puntos centrales.

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrados medios</b>	<b>Valor F</b>	<b>Probabilidad</b>	
<b>Modelo</b>	1.339E+005	7	19121.78	2464.04	0.0004	significativo
<b>A</b>	203.24	1	203.24	26.19	0.0361	
<b>B</b>	16383.07	1	16383.07	2111.12	0.0005	
<b>C</b>	1.046E+005	1	1.046E+005	13484.69	< 0.0001	
<b>AB</b>	1382.26	1	1382.26	178.12	0.0056	
<b>AC</b>	10.54	1	10.54	1.36	0.3640	
<b>BC</b>	2476.97	1	2476.97	319.18	0.0031	
<b>ABC</b>	8750.49	1	8750.49	1127.59	0.0009	
<b>Curvatura</b>	11001.05	1	11001.05	1417.60	0.0007	significativo
<b>Error</b>	15.52	2	7.76			
<b>Total</b>	1.449E+005	10				

**Tabla 10.** Análisis de varianza para el porcentaje de rendimiento, determinado por un diseño factorial con puntos centrales.

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Cuadrados medios</b>	<b>Valor F</b>	<b>Probabilidad</b>	
<b>Modelo</b>	22.93	5	4.59	5.89	0.0552	significativo
<b>A</b>	1.51	1	1.51	1.93	0.2367	
<b>B</b>	0.11	1	0.11	0.14	0.7228	
<b>C</b>	1.93	1	1.93	2.48	0.1904	
<b>AB</b>	8.26	1	8.26	10.61	0.0311	
<b>BC</b>	11.12	1	11.12	14.28	0.0195	
<b>Curvatura</b>	2.52	1	2.52	3.24	0.1464	no significativo
<b>Error</b>	1.17	2	0.59			
<b>Total</b>	28.56	10				

De acuerdo con los datos de ANOVA para el número de yodo, los factores individuales más significativos eran el tiempo y la temperatura mostrando un efecto positivo para la obtención del número de yodo; siendo la relación de impregnación un factor sin una interacción significativa para la obtención del resultado.

Sobre la base de los datos de ANOVA para el porcentaje de rendimiento (Tabla 10), los factores individuales más significativos son el tiempo y la interacción entre tiempo y temperatura, a diferencia de la relación de impregnación en donde también en esta respuesta no representa un factor que

afecte el resultado pasando lo mismo con la interacción entre relación de impregnación y temperatura. Además, la temperatura no tiene un efecto significativo sobre la respuesta del porcentaje de rendimiento.

El coeficiente de determinación ajustado ( $R^2_{adj}$ ) para el número de yodo y el porcentaje de rendimiento fue de 0.9995 y 0.7310, respectivamente. Este resultado indica que los modelos podrían representar aproximadamente el 99% y el 73% de la variabilidad en las respuestas observadas para el número de yodo y el porcentaje de rendimiento, respectivamente.

$$\text{Número de yodo} = 1306.96A - 330.39B - 0.983C - 4.58AB + 0.594AC + 0.011BC - 4.41e^{-3}ABC$$

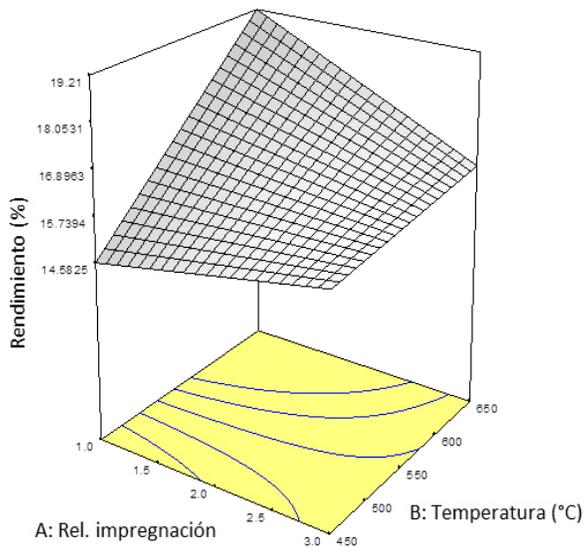
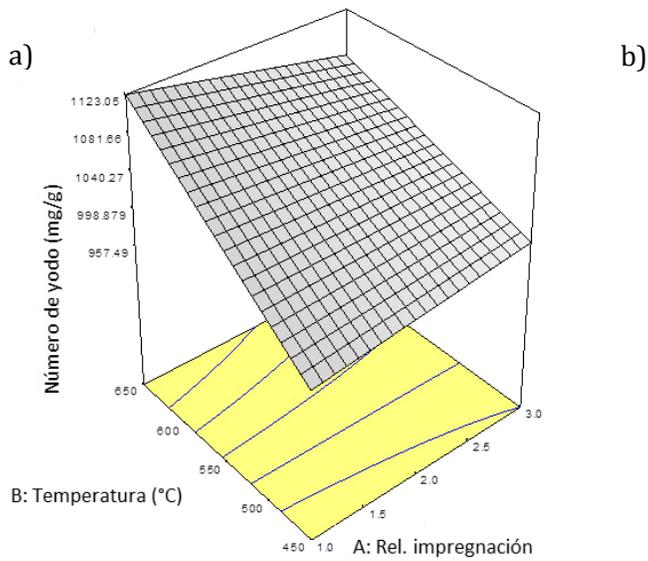
**Ec. 4**

$$\text{Porcentaje de rendimiento} = 13.39 + 5.16A + 5.01B - 0.080C - 0.010AB + 1.57e^{-4}BC$$

**Ec. 5**

Se utilizaron los modelos matemáticos para el número de yodo (Ec. 4) y el rendimiento (Ec. 5) para construir las superficies de respuesta, así como para determinar las mejores condiciones del proceso. Se seleccionó un tiempo de activación de 180 minutos debido a que en este factor se obtuvo una buena respuesta con respecto a los resultados de número de yodo y porcentaje de rendimiento, ver (Fig. 5). Por otra parte, por razones prácticas y económicas, es

deseable elegir el tiempo de activación más bajo en el rango estudiado para reducir el consumo de energía en el proceso de pirolisis; sin embargo, en el presente trabajo se eligió el tiempo y temperatura más altos por haber obtenido experimentalmente los mejores resultados. En la Fig. 5 a) y b) muestran que el número de yodo aumentó con el incremento de la temperatura cuando se fija el tiempo, y se observa un índice de yodo máximo a 650 °C independientemente de la relación de impregnación que no muestra significancia en la respuesta. En la Fig. 5 c) y d) muestran que al aumentar la temperatura y disminuir la relación de impregnación, la respuesta del rendimiento aumenta.



**Fig. 5.** Gráfica de superficie de respuesta para a) el número de yodo y b) porcentaje de rendimiento.

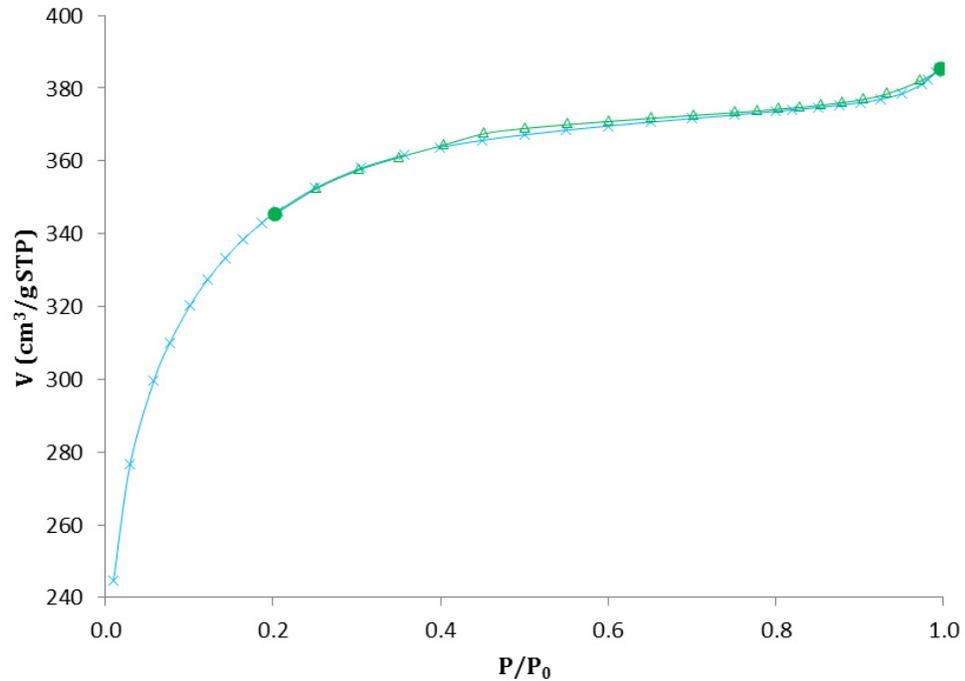
El efecto de la temperatura sobre el número de yodo y el porcentaje de rendimiento podría explicarse debido a que un aumento en la temperatura de carbonización aumenta la liberación de la materia volátil a partir del precursor,

causando un aumento en las dimensiones de los poros y, por lo tanto, causando un aumento en el número de yodo, el aumento en el porcentaje de rendimiento es debido a la disminución de materia de carbón que no se adhiere al reactor, en comparación con temperaturas de trabajo menores donde se observó la adhesión del carbón en el reactor. Con respecto al efecto de la relación de impregnación en el número de yodo, en el intervalo de temperaturas estudiadas, la  $ZnCl_2$  asume un papel como agente de deshidratación durante la activación, la inhibición de la formación de alquitranes y otros líquidos que podrían obstruir los poros de los carbonos. De esta manera, el movimiento de los volátiles a través de los poros fue mejorada, incrementando el número de yodo.

### **3.3. Propiedades fisicoquímicas**

#### **3.3.1. Área superficial y volumen de poro**

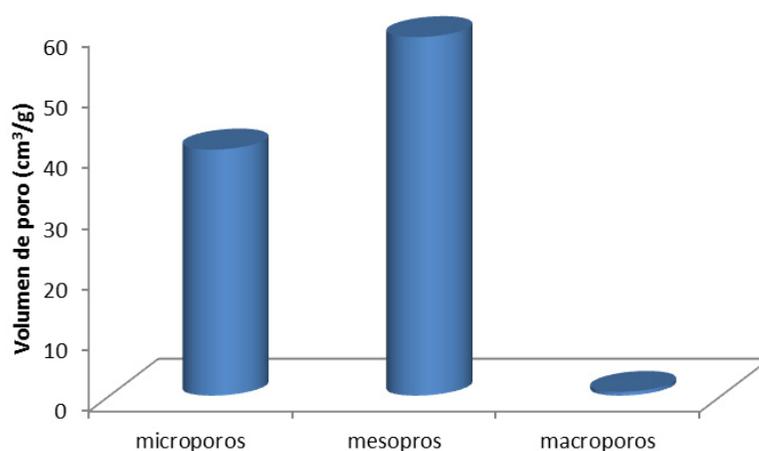
La Fig. 6 muestra las isotermas de adsorción / desorción de nitrógeno a 77 K del CFSCA producido en las mejores condiciones. Estas isotermas exhiben una gráfica típica Tipo IV de adsorción / desorción, en donde la isoterma forma un ciclo de histéresis y subidas empinadas a baja presión relativa que indica la presencia de mesoporos y estructuras de microporos.



**Fig. 6.** Isotherma de adsorción por el método de Brunauer Emmett Teller.

El área de superficial específica se calculó usando el modelo de BET. El carbón activado producido en las mejores condiciones (corrida 8) tiene una superficie de 1194.59 m<sup>2</sup>/g, que es superior a los carbones activados producidos a partir de residuos agroindustriales para la remoción de verde de malaquita de soluciones acuosas, tal como se muestra en la Tabla 4. La figura 6 corrobora que el área de superficial y el número de yodo siguen la misma tendencia, debido a que las unidades de ambos se diferencian por unidades ya que la muestra analizada (corrida 8) presenta un número de yodo de 1123.05 mg/g, con lo anterior se puede decir que el cálculo del número de yodo es un método que ayuda para estimar el área superficial en carbones activados.

La figura 7 muestra la distribución de tamaño de poro del CACFS producido en las mejores condiciones. El carbón activado tiene una estructura mesoporosa, con una fracción significativa del volumen correspondiente a microporos (<2 nm) y mesoporos (2 - 50 nm).

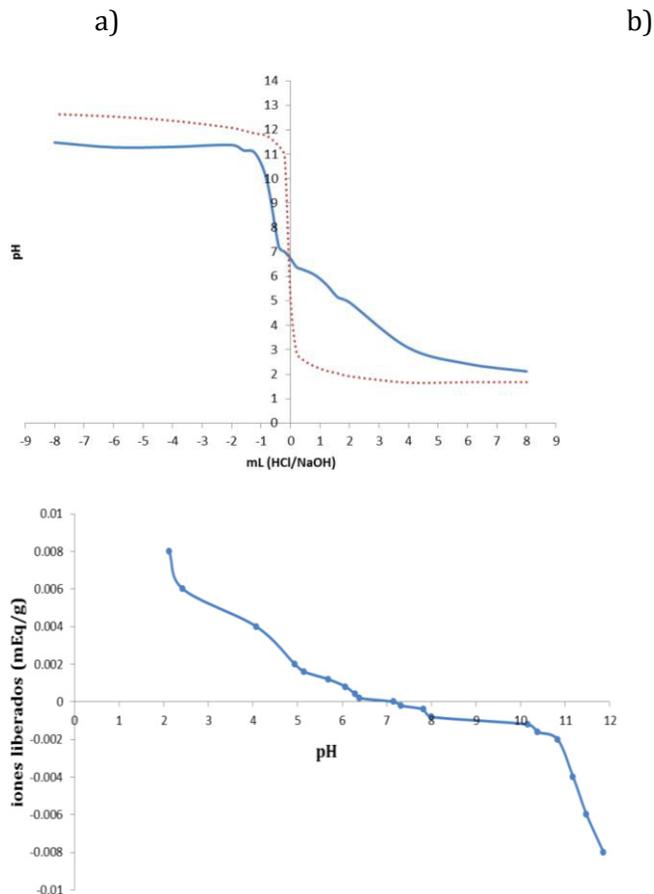


**Fig. 7.** Distribución del volumen de poro por el método BJH para el carbón activado producido a las mejores condiciones.

### 3.3.2. Distribución de carga superficial

Un adsorbente sólido en solución acuosa adquiere un balance de carga positiva o negativa como resultado de las interacciones entre los iones en la solución y los grupos funcionales sobre la superficie del adsorbente, tales como aminas, pironas, éteres, carbonilos, ácidos carboxílicos, fenoles y lactonas (5), (7), (4). Las cargas electrostáticas en la superficie del carbón activado pueden ser dilucidadas

mediante la determinación del pH en el que la superficie de carbón es neutro; este valor de pH se llama punto de carga cero ( $pH_{pcc}$ ). Los valores  $pH_{pcc}$  para CFS prima y CACFS (producidas bajo las mejores condiciones) fueron 5.03 y 6.73, respectivamente. De acuerdo con estos valores, CFS prima y CACFS pueden considerarse con superficies ligeramente ácidas. Algunos autores (7) propusieron que la formación de grupos ácidos en el carbón activado desarrollados a partir de residuos lignocelulósicos activados con cloruro de zinc son debido a la hidrólisis del precursor en condiciones ácidas, lo que conduce a la formación de grupos carboxílicos y a las reacciones entre el agente activante y precursor o productos de hidrólisis. Lo anterior puede observarse en la figura 8.



**Fig. 8.** Distribución de carga superficial para a) (---) CFS y ( )-CACFS correspondiente al cambio del pH con respecto a los mililitros de HCl y NaOH añadidos a la solución; b) con respecto al pH de la solución con CACFS añadido.

La cuantificación de los sitios ácidos y básicos totales presentes en el mejor carbón activado producido, indican que existen en cantidad equitativa 2.25 mEq/g de grupos ácidos y 2.75 mEq/g de grupos básicos.

### 3.3.3. Análisis FTIR – ATR

La composición química del precursor seleccionado se determinó mediante un análisis de espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier con reflectancia total atenuada (Fig. 9), se identificó cualitativamente los grupos funcionales en la superficie del CACFS; en el espectro infrarrojo se pueden observar los grupos funcionales característicos de un material lignocelulósico, a  $3295\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda de la vibración generada por el grupo OH de los alcoholes presentes, a  $2924$  y  $2980\text{ cm}^{-1}$  se localizan las dos bandas características a la vibración del grupo  $\text{CH}_3$  alquilo. Se observan cuatro bandas correspondientes a la señal que emiten las vibraciones del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  aromático a  $1745$ ,  $1638$ ,  $1537$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$ . De nuevo se confirma la presencia del grupo  $\text{CH}_3$  en la banda situada en  $1317\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a la deformación simétrica del grupo antes mencionado, en  $1240\text{ cm}^{-1}$  se puede ver la banda debida a la deformación que presenta el grupo fenol en la cáscara de frijol de soya. En  $1026\text{ cm}^{-1}$  se

encuentra la banda fuerte representativa de la vibración del grupo éter alifático, en el rango entre 700 y 900  $\text{cm}^{-1}$  se observan bandas con una fuerte señal que emite la vibración de bencenos sustituidos que se encuentran fuera de plano.

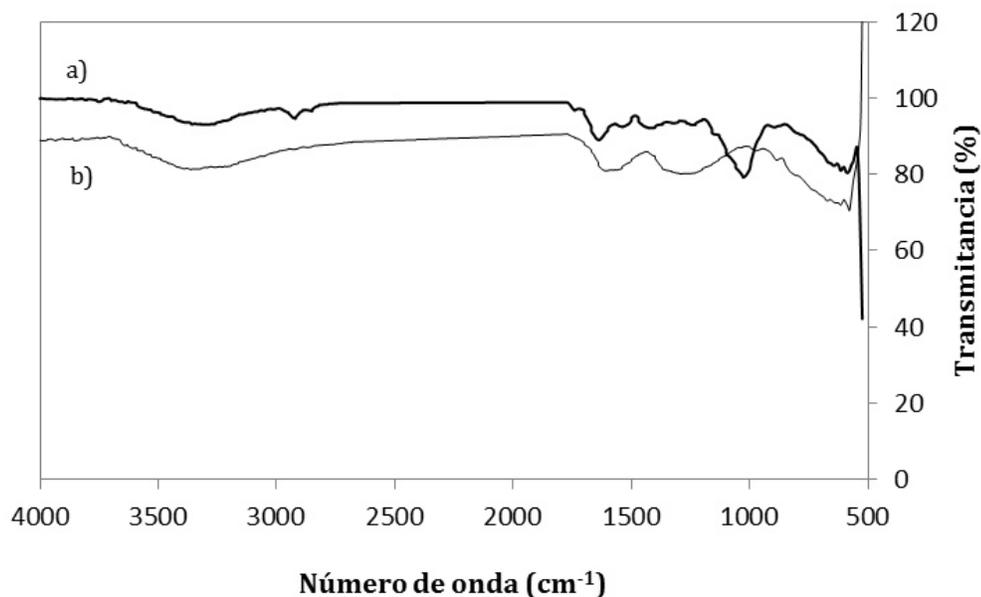
En la figura 9 se pueden observar las bandas características de diversos grupos funcionales presentes en la muestra de carbón activado producido a condiciones óptimas. En 3320  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda característica del grupo OH perteneciente a un ácido carboxílico, esto se confirma con la banda generada por el grupo OH de un ácido carboxílico fuera del plano encontrada en el rango de la huella dactilar a 980  $\text{cm}^{-1}$ . En 1620  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda debida a la vibración del enlace C=O del grupo carboxilato. En 1270  $\text{cm}^{-1}$  se distingue otra señal singular de los carbones activados, la cual pertenece a la vibración del enlace C-O del grupo de las lactonas. A partir de 800  $\text{cm}^{-1}$  se verifica la presencia de bencenos sustituidos fuera del plano.

Lo anterior se comprobó con la cuantificación de los sitios ácidos y básicos totales por el método de Bohem (49).

La composición química del carbón activado es determinante para que haya una buena afinidad entre el adsorbente y adsorbato.

Los grupos funcionales presentes en el carbón activado en conjunto con el tamaño de poro adecuado son capaces de lograr que el colorante se adsorba de forma eficiente, lo anterior tomando en consideración la naturaleza catiónica del mismo, que al asegurarse de que se encuentre en su forma ionizada será adsorbido por el CA.

Otra característica específica determinada en el CACFS fue la densidad de bulo, la cual dio como resultado  $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

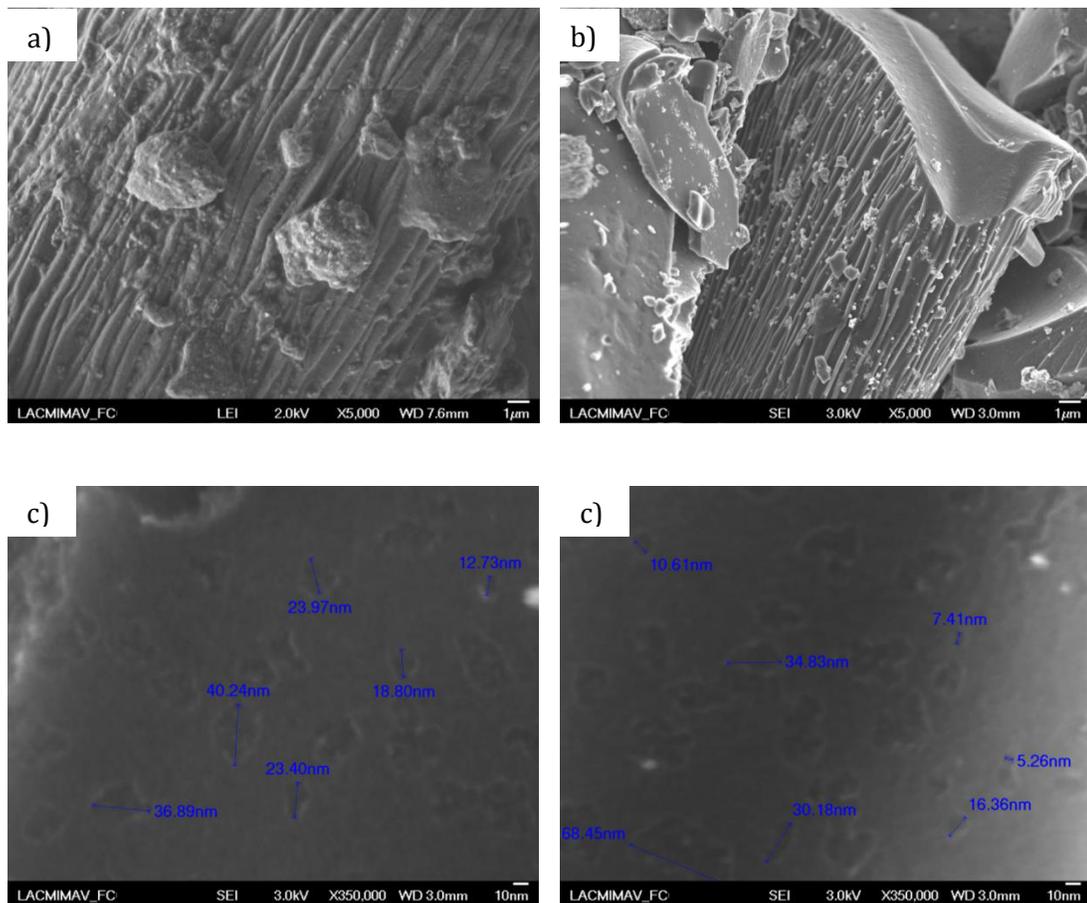


**Fig. 9.** Análisis de FTIR-ATR para a) la cáscara de frijol de soya, b) el CA obtenido en las mejores condiciones.

### 3.3.4. Morfología del CACFS

Se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de la superficie del CACFS. La figura 10 muestra micrografías de la cáscara de frijol de soya y el CACFS producido en las mejores condiciones. Como se observa en las micrografías, la activación química seguida por pirólisis fue útil en el desarrollo de la estructura porosa del carbón. En la micrografía correspondiente al precursor se muestra una superficie fibrosa (fig. 10a), mientras que en la

micrografía del CACFS (figura 10b) se observa una superficie fibrosa con poros definidos los cuales se encuentran en el tamaño de los mesoporos (2 – 50 nm). Estos resultados están relacionados con los reportados en la figura. 7, donde el volumen de poros de acuerdo al análisis de fisisorción de nitrógeno fue mayoritariamente mesoporoso.



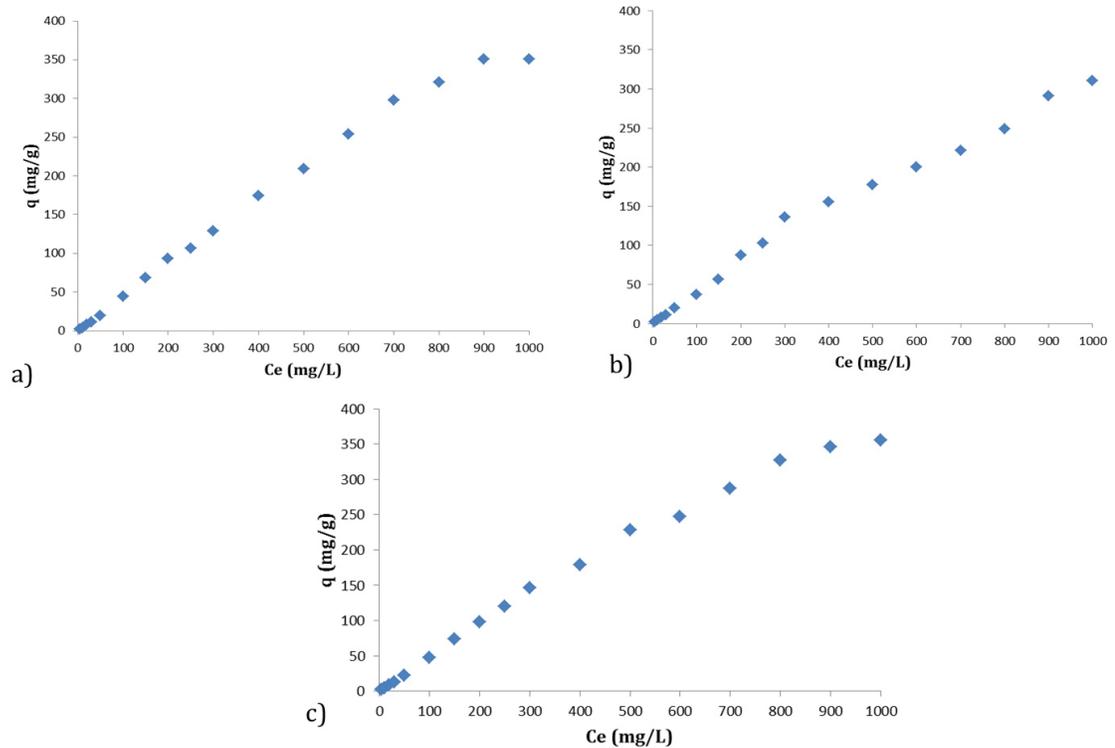
**Fig. 10.** Micrografías por SEM de a) cáscara de frijol de soya sin impregnación a 5,000X , b) CACFS producido en las mejores condiciones a 5,000X, c) CACFS producido en las mejores condiciones a 350,000X.

### 3.4. Experimentos de adsorción en el equilibrio

Las isotermas de equilibrio de verde de malaquita a pH 9 y temperaturas de 30, 40, y 50 ° C se presentan en la figura 11. La capacidad de adsorción experimental máxima de verde de malaquita con CACFS aumentó con respecto al incremento en la temperatura de 310.1 mg/g a 30 °C, 350.8 mg/g a 40°C, y 355.9 mg/g a 50°C, (Fig. 11). El valor de capacidad máxima de adsorción experimental determinada para el VM en CACFS es similar o superior a los reportados para carbón activado producido a partir de otros residuos agroindustriales (Tabla 4).

En la figura 11 se ve que la temperatura influencia notablemente la absorción de colorante en el equilibrio. La adsorción de colorante aumentó con el incremento de la temperatura lo cual indica que una alta temperatura favorece la eliminación de VM por adsorción sobre el CACFS en medio acuoso. La mejora en la adsorción con el aumento en la temperatura puede ser atribuida a la mayor cantidad de sitios activos en la superficie disponible para la adsorción, a una estructura porosa y al volumen de poros del adsorbente. Al trabajar con temperaturas relativamente altas (30 a 50 °C) conlleva una mayor velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato a través de la capa límite externa y dentro de los poros internos de la partícula adsorbente, debido a la disminución en la viscosidad de la solución (51). La mejora en la adsorción también puede ser el resultado de un aumento en la movilidad de las moléculas de colorante con un aumento de su energía cinética. Una capacidad de adsorción alta con respecto al incremento en la temperatura

significa que el proceso de adsorción de colorante se controla mediante un proceso endotérmico (51).



**Fig. 11.** Isotherma de adsorción de VM por el mejor CA producido a pH 9; dosis de CA de 2 g/L a) a 30°C, b) a 40°C, c) a 50°C.

Los datos de adsorción en equilibrio de verde de malaquita con CACFS a las diferentes temperaturas de trabajo (30, 40 y 50 °C) fueron satisfactoriamente predichos con la isoterma de Freundlich (Ec. 6) como se puede ver en la figura 12. En la derivación teórica del modelo de Freundlich (Ec. 7), no hay ningún requisito de que la cobertura debe acercarse a un valor constante correspondiente a una capa monomolecular. Según las isotermas mostradas en la figura. 11, no hay una

meseta en el rango estudiado, lo que podría sugerir que el VM se adsorbe en multicapa sobre el CACFS como se propone en la isoterma de Freundlich, o que los experimentos se llevaron a cabo en la región lineal de la isoterma de Langmuir. También, la ecuación de isoterma de Freundlich implica que la distribución de energía para los sitios de adsorción es un tipo exponencial. Esto conduce a la posibilidad de la distribución de energía no lineal para los sitios de adsorción del CACFS, lo cual es consistente con una superficie heterogénea como la de un carbón activado producido a partir de materiales lignocelulósicos, que consiste en planos basales (52).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 6}$$

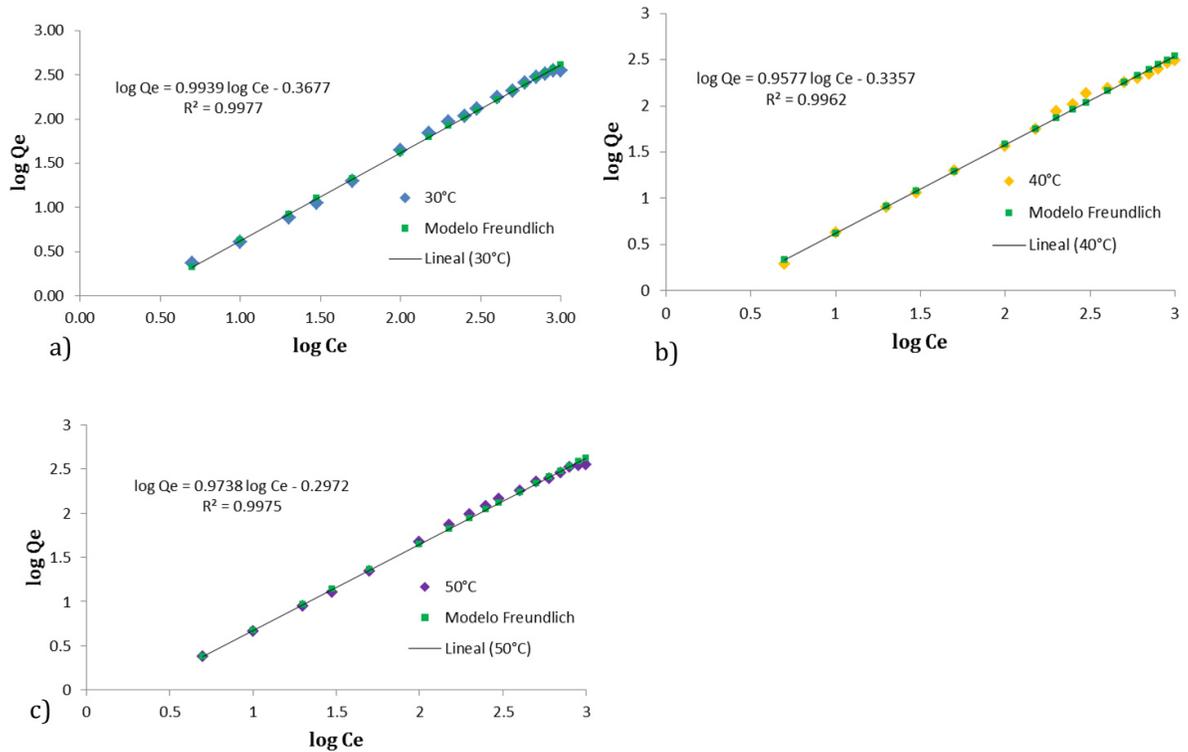
$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:  $q_e$  = es la capacidad máxima de adsorción, mg/g

$K_f$  = parámetro de la isoterma de Freundlich, L/g

$n$  = parámetro relacionado con la intensidad de adsorción

$C_e$  = Concentración en el equilibrio



**Fig. 12** Isotherma de adsorción de VM por el mejor CA producido datos ajustados al modelo de Freundlich a pH 9; dosis de CA de 2 g/L a) a 30°C, b) a 40°C, c) a 50°C.

### 3.5. Experimentos la cinética de adsorción

#### 3.5.1. Modelos de reacción de adsorción

Se utilizó el modelo de reacción de pseudo-segundo orden (Ec. 8) para predecir la cinética de adsorción de VM en CACFS. La tabla 11 muestra las constantes de velocidad de adsorción, la capacidad de adsorción en el equilibrio. Pocos ejemplos han sido satisfactorios para el ajuste de los datos experimentales de una cinética con el modelo de pseudo-primer orden (37), (38), (39), (51).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_t q_e^2} + \frac{tq}{q_e} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:  $q_e$  = cantidad de colorante adsorbido por el CA en el equilibrio, mg/g

$q$  = cantidad de colorante adsorbido por el CA (calculada), mg/g

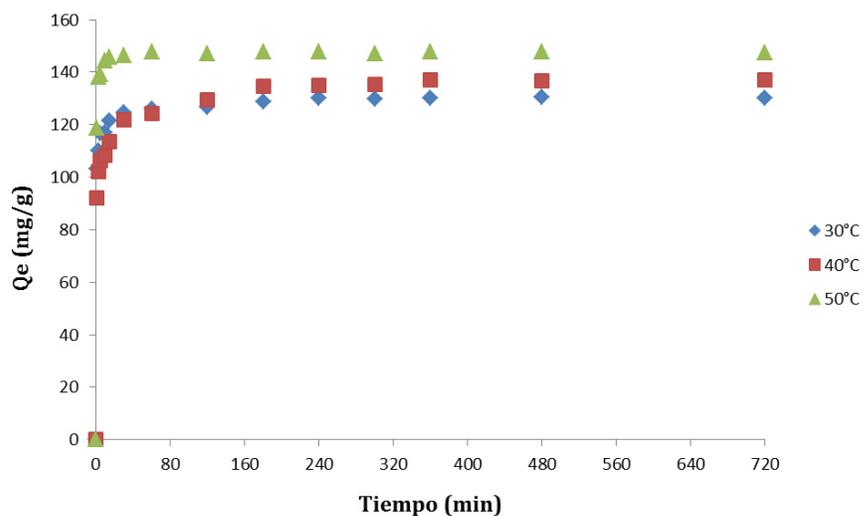
$R^2$  = coeficiente de determinación

$K_t$  = constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden,  
mg/L\*min

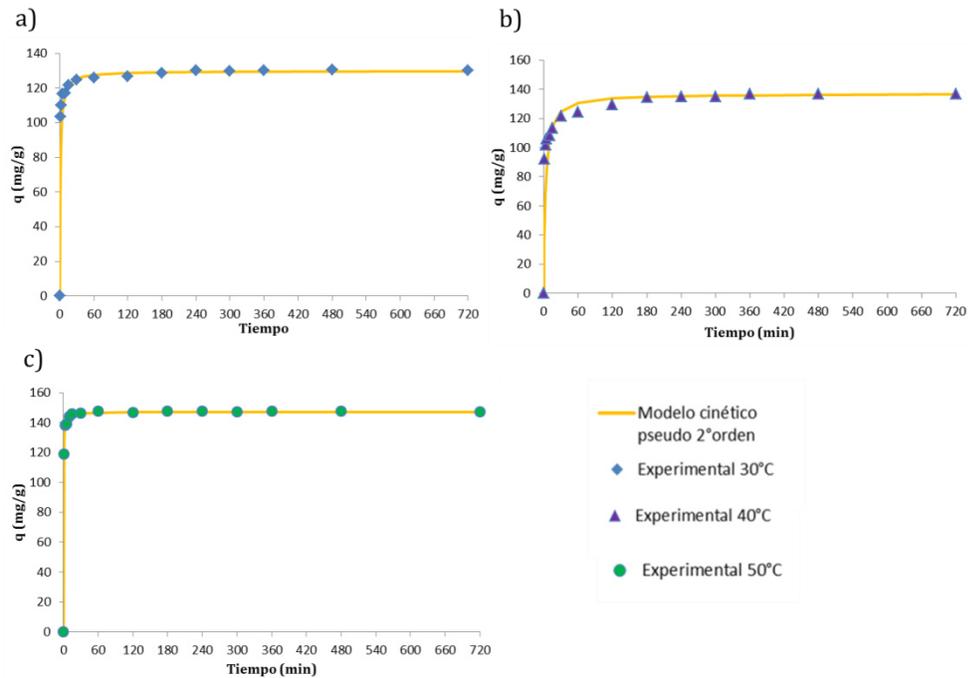
**Tabla 11.** Parámetros cinéticos del modelo de pseudo-segundo orden, en la adsorción de VM con el mejor CA producido.

Temperatura	$C_0$ de VM (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Pseudo Segundo-orden		
			$K_t$ (min <sup>-1</sup> )	$q_c$ (mg/g)	$R^2$
30°C	300	130.1	0.00697	129.87	1
40°C	300	136.7	0.00243	136.98	0.99
50°C	300	147.4	0.04203	147.06	1

La figura 13 muestra los resultados experimentales de la cinética de adsorción del colorante verde de malaquita con CACFS a diferentes temperaturas y en la figura 14 los valores predichos con el modelo de pseudo-segundo orden. La eliminación de VM aumentó con el tiempo y alcanza el equilibrio en aproximadamente 4 horas a una velocidad de agitación de 200 min<sup>-1</sup>.



**Fig. 13.** Cinética de adsorción del colorante verde de malaquita (VM) por el mejor carbón activado producido. Variación de las concentraciones de: (◆) VM a 30°C, (■) VM a 40°C, (▲) VM a 50°C con respecto al tiempo a pH 9 y concentración inicial de VM de 300 mg/L.



**Fig. 14.** Cinética de adsorción de VM con el mejor CA producido a) a 30°C, b) a 40°C, c) a 50°C con una muestra de 2g/L de CA,  $C_0$  de 300 mg/L y pH 9 con los datos experimentales ajustados a un modelo de pseudo-segundo orden.

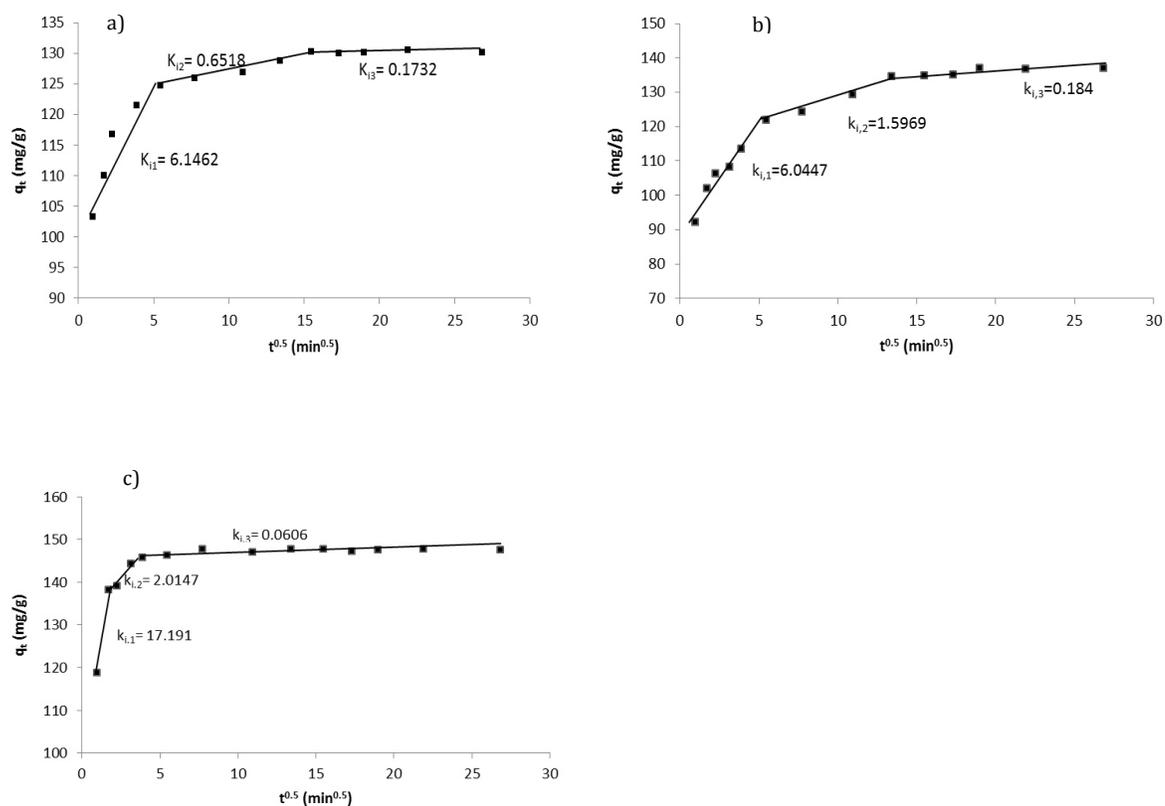
### 3.5.2. Modelos de adsorción para la difusión intraparticular

Los datos de adsorción de VM se representaron de acuerdo con la ecuación que modela la difusión intraparticular basada en el modelo de Weber – Morris (Ec. 9). La gráfica de  $q_t$  contra  $t^{1/2}$  debe ser una línea recta en la sección estudiada cuya pendiente da el valor de la constante de difusión. Si  $C \neq 0$ , la difusión intraparticular no controla el proceso (53).

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:  $k_i$  es la constante de velocidad de difusión intraparticular ( $\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

La adsorción se llevó a cabo con una concentración inicial de 300 mg/L, a una velocidad de 200 min<sup>-1</sup>, tres diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C), y pH 9; los resultados se muestran en la figura 15. Las diferentes gráficas muestran tres secciones lineales en cada una. Por lo tanto, se asignaron las tres diferentes secciones lineales con diferentes pendientes correspondientes a los pasos de la difusión intraparticular que ocurre durante el proceso de adsorción.



**Fig. 15.** Cinética de adsorción de VM con CACFS a pH 9 a a) 30, b) 40 y c) 50 °C usando 2 g/L de CACFS. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los valores ajustados al modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris.

**Tabla 12.** Parámetros del modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris y los valores de difusión para el VM adsorbido con CACFS.

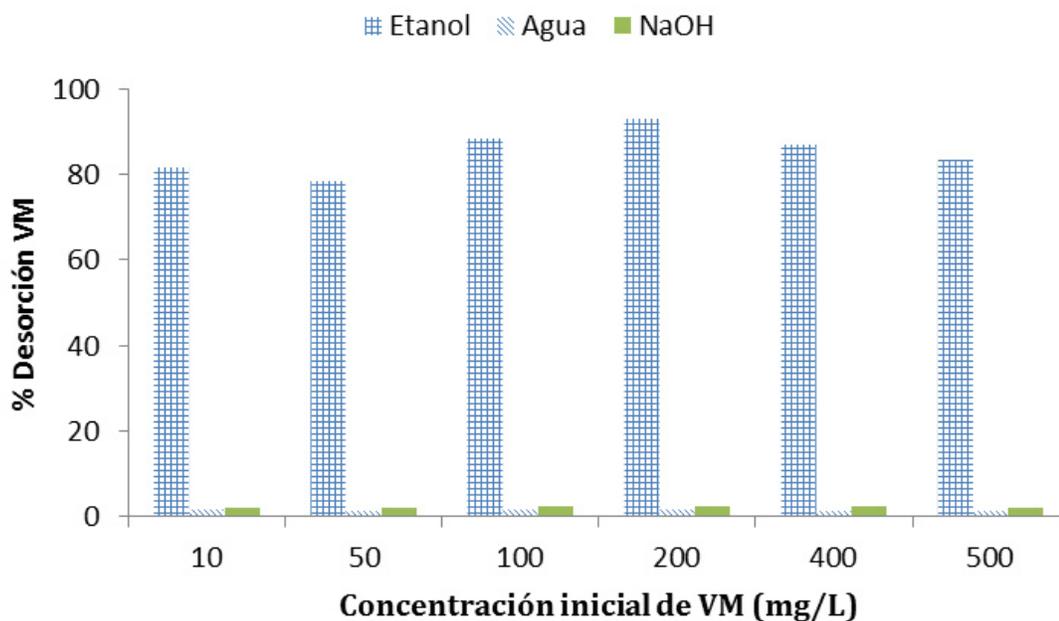
Temperatura (°C)	$K_{i1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{i2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{i3}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
30	6.1462	0.8895	0.6518	0.8937	0.1732	0.6696
40	6.0477	0.9472	1.5969	0.9861	0.1840	0.6343
50	17.1910	0.8636	2.0147	0.7150	0.0606	0.4327

### 3.6. Estudios de desorción

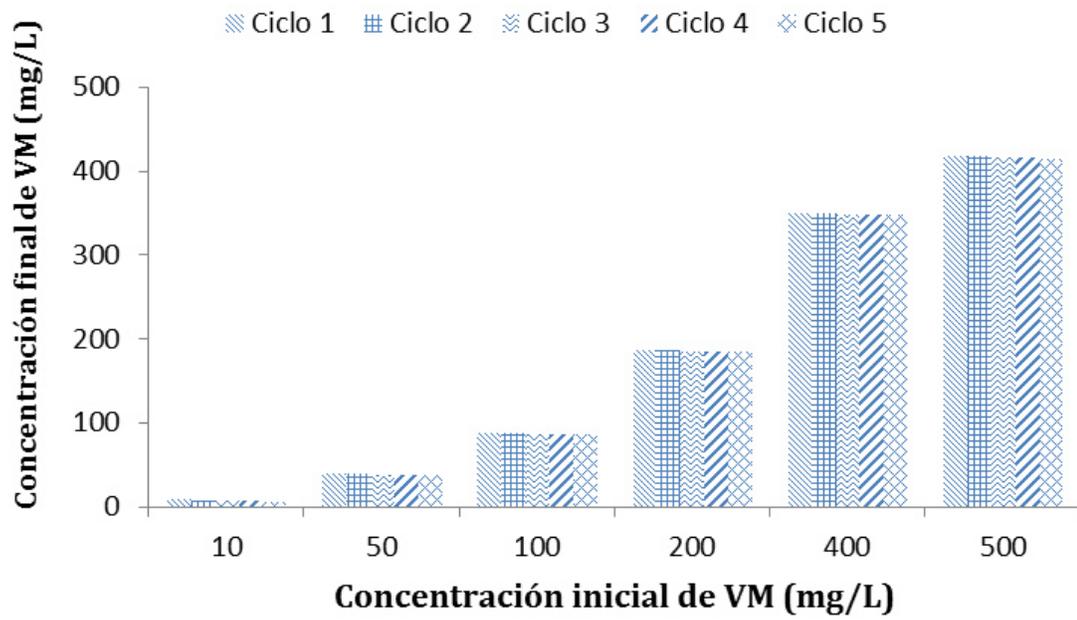
La figura 16 muestra el efecto del agua bidestilada, NaOH, y etanol en la desorción de VM del CACFS. De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 16, se observa que el etanol es el mejor eluyente para desorber el colorante verde de malaquita del CACFS, y podría ser debido a las interacciones entre el colorante y los grupos funcionales sobre la superficie del CACFS.

Por otro lado, las capacidades máximas de adsorción se obtuvieron solamente con soluciones de agua bidestilada. Es bien conocido que generante el pH de la solución puede influir fuertemente en la desorción debido al cambio de la especiación del adsorbato y la distribución de la carga superficial del adsorbente, cuando se utilizaron 0.1 N de NaOH, etanol (10 % V/ V) y agua bidestilada, los porcentajes de desorción fueron de entre 2.2, 1.3 y 98 %, respectivamente para cada eluyente. La figura 17 muestra los resultados de cinco ciclos de adsorción / desorción de VM con CACFS usando una solución de 10% de etanol V/ V como el

agente regenerador. La capacidad de desorción de VM con CACFS se mantuvo relativamente constante a diferentes concentraciones iniciales del colorante en los cinco ciclos de adsorción alrededor del 97 y 98 %, lo que indica que los sitios de adsorción en la superficie del CACFS son en unidades equitativas en las diferentes muestras para el estudio en lote. Por lo tanto, la investigación adicional debe llevarse a cabo usando una columna empacada con CACFS para la remoción del colorante VM con el fin de demostrar la regeneración de la misma muestra de carbón y corroborar su regeneración en los cinco ciclos determinados.



**Fig. 16.** Porcentaje de remoción de VM del mejor carbón activado producido con etanol, agua e hidróxido de sodio.



**Fig. 17.** Ciclos de adsorción – desorción de VM con el mejor carbón activado producido a pH 9; dosis de CA de 2 g/L a 30°C

## CAPÍTULO IV

### 4. Conclusiones

Este estudio demuestra la utilidad de un diseño experimental factorial con puntos centrales para determinar las mejores condiciones para mejorar tanto el número de yodo y el porcentaje de rendimiento en la producción de carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya como un residuo agroindustrial.

Después de realizar los experimentos del diseño, las mejores condiciones para la producción de carbón activado para la adsorción de VM son 650 °C y 180 min para la temperatura y tiempo de activación, y una relación de impregnación de 1:1 g ( $\text{ZnCl}_2$ : precursor). En estas condiciones, las respuestas pronosticadas para el mejor número de yodo y el mejor porcentaje de rendimiento fueron 1123 mg/g y 18.76 %, respectivamente. El CACFS producido en las mejores condiciones mostró una superficie porosa, con un área superficial de 1194 m<sup>2</sup>/g, que es superior a la reportada por otros carbones activados para la remoción de VM. La caracterización fisicoquímica y número de yodo de CACFS a partir de cáscara de frijol de soya son indicativos de su uso potencial como un buen adsorbente para eliminar el VM de soluciones acuosas.

Los resultados experimentales en el equilibrio y la cinética de adsorción de VM con CACFS fueron utilizados para obtener los parámetros de las isothermas de adsorción y modelos cinéticos. Sobre los datos experimentales y los ajustados, el

modelo de Freundlich es el adecuado para predecir el proceso; mientras que un modelo de pseudo-segundo orden, y el modelo de difusión intraparticular de Weber y Morris es capaz de modelar la cinética de adsorción de VM con CACFS indicando que al parecer es un proceso en multicapa o que se lleva a cabo a lo largo de toda la superficie porosa (desde macroporos hasta microporos). La capacidad máxima de adsorción de VM con CACFS se logró a pH de 9, y se aumentó a medida que se incrementó la temperatura de trabajo de 310.1 a 355.9 mg/g las cuales son similares y mayores a las reportadas para carbones activados utilizados para la remoción de VM. El equilibrio de adsorción se alcanza dentro después de las 4 horas a una concentración inicial de VM de 300 mg/ L a las tres temperaturas de trabajo (30, 40 y 50 °C). Se ha demostrado que el CACFS gastado puede ser regenerado por soluciones de etanol 10 % V/ V como eluyente y este adsorbente puede ser utilizado hasta cinco ciclos de adsorción/ desorción.

En resumen, la cáscara de frijol de soya es un precursor como residuo agroindustrial es altamente disponible a nivel local, lo cual reduce costo en la producción de carbón y le proporciona un valor agregado a un residuo; el carbón activado producido es mayoritariamente mesoporoso y eficiente ya que se emplearon los medios necesarios para su producción consiguiendo la remoción del colorante verde de malaquita y logrando a que presente capacidades de adsorción relativamente altas y comparables con las ya reportadas, por lo que se puede considerar como una alternativa a los carbones activados comerciales utilizados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes catiónicos.

## Recomendaciones

Para investigaciones futuras se recomienda trabajar en un diseño de experimentos que incluya la velocidad de rotación del horno como factor para verificar su contribución en la producción de un carbón activado granular a partir de la cáscara de frijol de soya. Al obtener un carbón granular es posible estudiar el proceso en una columna empaca, lo cual es importante para la comparación de los resultados obtenidos en un proceso en lote.

En el presente trabajo se encontró que la relación de impregnación de 1:1 entre el precursor y agente activante produjo el mejor carbón activado; por lo anterior se recomienda trabajar con relaciones de impregnación menores a la unidad para evitar el consumo de reactivo y los gases clorados en el proceso de pirolisis.

Podría haber una contribución trascendental el estudiar y diseñar técnicas para la fabricación de una trampa para los gases producidos en la pirolisis, una técnica de recuperación del agente activante utilizado para la impregnación y una técnica de limpieza eficaz para el carbón activado producido.

La composición química del reactor utilizado en el horno rotatorio es importante para evitar el desgaste y ruptura del mismo, dependiendo del agente activante que se utilice para impregnar el precursor.

## Referencias

1. Secretaría del medio ambiente y recursos naturales. Informe de la situación del medio ambiente en México. Distrito Federal: Compendio de estadísticas ambientales, 2008.
2. Loredo C., Soto R. E., Cerino C. F., García R. R., García L. A., Garza G. M. Determining optimal condition to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *J. Environ. Manag.*, 2013; 125: 117 - 125.
3. Deng H., Yang L., Tao G., Dai J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation - Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *J. Hazard. Mat.*, 2009; 166: 1514 - 1521.
4. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *s.l. : Sust. Energ. Rev.*, 2007; 11: 1966 - 2005.
5. Zumriye A. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem*, 2005; 40: 997 - 1026.
6. SAGARPA - ALGUNOS DERECHOS RESERVADOS©. POLÍTICAS DE PRIVACIDAD, <http://www.sagarpa.gob.mx>. ASERCA, fecha y hora de captura: 10 de mayo de 2013, 14: 33: 03. consulta: 10 de mayo de 2013, 20:00.

7. Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpa M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications: Review. *Chem. Eng. J.*, 2013; 219: 499 - 511.
8. Sontheimer H., Crittenden J., Summers R. *Activated carbon for water treatment*, 2nd ed., Forschungstelle Engler - Bunte Institute, Universitat Karlsruhe, Germany 1988.
9. Srenscek J., Kaminska W., Michalkiewicz B., Korenb C. Production, characterization and methane storage potential of KOH activated carbon from sugar molasses. *Ind. Crops Prod.*, 2013; 47: 153 - 159.
10. Sudaryanto Y., Hartono S., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Biores. Technol.*, 2006; 97: 734 - 739.
11. Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y., Guo Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical - thermal process - A review. *Colloid Interface Sci.*, 2011; 163: 39 - 52.
12. Tzong - Horng L. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass - based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *J. Chem. Eng.*, 2010; 158: 129 - 142.
13. Ahmedna M., Marshall W., Husseiny A., Rao R., Goktepe I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res.*, 2004; 38: 1062 - 1068.

14. Dias J., Alvim M., Almeida M., Rivera J., Sánchez M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manag.*, 2007; 85: 833 - 846.
15. Aygun A., Yenisoy - Karakas S., Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003; 66: 189 - 195.
16. Ahmadroup A., Do D. The preparation of activated carbon from Macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 1997; 35: 1723 - 1732.
17. El-Hendawy A., Samra S., Girbis B. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2001; 180: 209 - 221.
18. Tsai W., Chang C., Lee S. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. *Carbon*, 1997; 35: 1198 - 1200.
19. Tsai W., Chang C., Wang S., Chang C., Chien S., Sun H. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resour. Conserv. Recy*, 2001; 32: 43 - 53.
20. Tsai W., Chang Y., Lee S., A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Biores. Technol.*, 1998; 64: 211 - 7..
21. Stavropoulos G., Zabaniotou A. Production and characterization of activated carbons from olive - seed waste residue. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2005; 82: 79 - 85.

22. Fan M., Marshall W., Daugaard D., Brown R. Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Biores. Technol.*, 2001; 93: 103 - 7.
23. Oh G., Park R. Preparation and characteristics of rice - straw - based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*, 2002; 81: 327 - 36.
24. Yalcin N., Servic V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon*, 2000; 38: 1943 - 5.
25. Girgis B., Yunis S., Soliman A. Characteristics of activated carbon from peanuts hulls in relation to conditions of preparation. *Matter Lett*, 2001; 57: 164 - 72.
26. Sudaryanto Y., Hartono S., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technol.*, 2006; 97: 734 - 9.
27. Nieto D., Rangel M. Production of activated carbon from organic by products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the response surface methodology. *Ind. Crop. Prod.*, 2011; 34: 1528 - 1537.
28. Kula I., Uğurlu M., Karaoğlu H., Çelik A. Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation. *Biores. Technol.*, 2008; 99: 492 - 501.
29. Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J., Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. Hazard Mat.*, 2009; 165: 1029 - 1039.

30. Hui D., Le Y., Guanghui T., Jiulei D. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation - Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *J. Hazard. Mat.*, 2009; 166: 1514 - 1521.
31. Ahmedna M., Marshall W., Husseiny A., Rao R., Goktepe I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res.*, 2004; 38: 1062 - 8.
32. Bamufleh H. Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by  $ZnCl_2$ . *Applied Catalysis A: General*, 2009; 365: 153 - 158.
33. Tanthapanichakoon W., Ariyadejwanich P., Japthong P., Nakagawa K., Mukai S., Tamon H. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. *Water Res.*, 2005; 39: 1347 - 1353.
34. Namasivayam C., Sangeetha D. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto  $ZnCl_2$  activated coir pith carbon. *s.l. : J. Hazard. Mat.*, 2006; B135: 449 - 452.
35. Basar C. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *J. Hazard. Mat.*, 2006; B135: 232 - 241.

36. Hadi M., Samarghandi M., McKay G. Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. *J. Chem. Eng.*, 2010; 160: 408 - 416.
37. Azmier A., Alrozi R. Removal of malaquite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Chem. Eng.*, 2011; 171: 510 - 516.
38. Uma, Banerjee S., Sharma Y. Equilibrium and kinetic studies for removal malaquite green from aqueous solution by low cost activated carbon. *J. Chem. Eng.*, 2013; 19: 1099 - 1105.
39. Akar E., Altinisik A., Seki Y. Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malaquite green from aqueous solution. *Ecol. Eng.*, 2013; 52: 19 - 27.
40. Zhang J., Li Y., Zhang C., Jing Y. Adsorption of malaquite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J. Hazard. Mat.*, 2008; 150: 774 - 782.
41. Stammati A., Nebbia C., De Angelis I., Giuliano-Albo A., Carletti M., Rebecchi C., Zampaglioni F., Dacasto M. Effects of malachite green (MG) and its major metabolite leucomalquite green (LMG), in two human cell lines. *Toxicology in Vitro*, 2005; 19: 853 - 858.
42. Srivastava S., Sinhá R., Roy D. Toxicological effects of malaquite green: a review. *Aquatic Toxicol.*, 2004; 66: 319 - 329.

43. Manjanatha M., Shelton S., Bishop M., Shaddock D., Heflich R., Webb P., Blankenship L., Beland F., Greenlees K., Culp S. Analysis of mutations and bone marrow micronuclei in Big Blue rats fed leucomalaquite green. *Mutation Research/ Fundamental and Molecular Mechanism of Mutagenesis*, 2004; 547 (1-2): 5 - 18.
44. Fu Y., Viraraghavan T. fungal decolourization of wastewaters: a review. *Biores. Technol.*, 2001; 79: 251 - 262.
45. Namasivayam C., Kavitha D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchem. J.*, 2006; 82: 43 - 48.
46. Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpa M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications: Review. *J. Chem. Eng.*, 2013; 219: 499 - 511.
47. ASTM, D3172. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. ASTM: West Conshohocken, PA, 2007.
48. ASTM. Standard Test Method for Determination of Ionide Number of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials, 2011.
49. Kim Y., Yang S., Kim S., Lim H., Kim T., Park C. Standarization of Bohem titration analysis of surface functionalities of CNTS as reinforcements for composites. 18th International Conference on Composite Materials, 2011.
50. D., Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*, 2 ed. México, D. F., Limusa Wiley, 2010. 686.

51. Chowdhury S, Mishra R, Saha P, Kushwaha P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 2011; 265: 159 - 168.
52. Rudzinski W, Plazinski W. Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution Interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics. *J. Phys. Chem.*, 2007; 111(41): 15100 - 15110.
53. Modesto S, Martins H, Frota L, Pires R. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *J. Hazard. Mat.*, 2010; 174: 84 - 92.

## Apéndices

### Apéndice A. Titulaciones potenciométricas para determinar $\text{pH}_{\text{pcc}}$

- i. Se preparó 1 L de las siguientes soluciones 0.1 N: HCl, NaOH y NaCl. La solución de HCl fue preparada a partir del ácido concentrado, mientras que la de la sal y el hidróxido fueron hechas a partir del sólido.
- ii. Las 19 soluciones de la tabla siguiente se aforaron a 25 mL utilizando la solución 0.1 N de NaCl.

No.	HCl 0.1N (mL)	No.	NaOH 0.1N (mL)
1	8	11	0.2
2	6	12	0.4
3	4	13	0.8
4	2	14	1.2
5	1.6	15	1.6
6	1.2	16	2
7	0.8	17	4
8	0.4	18	6
9	0.2	19	8
10	0		

- iii. Cada una de las soluciones anteriores se traspasó a un matraz Erlenmeyer y se agregaron 100 mg de carbón activado. A continuación se procedió a colocarles en agitación (250 rpm) por 168 horas.
- iv. Pasadas las 168 horas se detuvo la agitación y se midió el pH de cada solución.
- v. Se repitió el mismo procedimiento desde i hasta iv para el blanco, sin presencia de carbón activado.
- vi. Por último se construyó un gráfico de pH vs mL (página 48).

**Apéndice B.** Método Bohem para determinación de sitios ácidos y básicos totales

- i. Se prepararon las siguientes soluciones 0.1 N: HCl, NaOH, NaHCO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- ii. A 25 mL HCl 0.1 N se le agregaron 100 mg de carbón activado, posteriormente se agregó la misma cantidad de carbón a 25 mL de las soluciones de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- iii. Estas soluciones se mantuvieron en agitación por 48 h, terminado el tiempo se filtraron a vacío y se tomó una alícuota de 10 mL de cada una.
- iv. La solución de HCl se tituló directamente con NaOH 0.1 N, las demás soluciones se titularon con HCl 0.1 N.

**Apéndice C.** Método estándar para la determinación del número de yodo del carbón activado (48).

*Preparación de soluciones*

1. La solución de HCl 5 % p/v se preparó añadiendo 70 mL del ácido concentrado a 550 mL de agua destilada.
2. Para la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N se disolvieron 24.82 g de tiosulfato de sodio en aproximadamente 75 mL de agua destilada y se agregó 0.1 g de carbonato de sodio para minimizar la descomposición causada por bacterias. Se trasvasó a un matraz de aforación de 1 L y se aforó hasta la marca. Se guardó en una botella ámbar y se dejó reposar 4 días antes de estandarizar.
3. Para la preparación de la solución de yodo 0.1 N se pesaron 12.7 g de yodo y 19.1 g de yoduro de potasio y se mezclaron en un vaso de precipitado. Posteriormente se agregó agua destilada lentamente mientras se agitaba, hasta llegar a un volumen de entre 50 y 60 mL. Se siguió agitando ocasionalmente y dejó reposar por 4 horas, luego se llevó a un matraz de aforación de 1 L y se aforó con agua destilada. Se guardó en una botella ámbar.
4. La solución de yodato 0.1 N se preparó secando 4 g de  $\text{KIO}_3$  grado estándar primario a 110 °C por 2 horas y dejando enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Después de esto se disolvieron 3.5667 mg del yodato en 100 mL de agua para luego aforarlo a 1 L. Se almacenó en una botella de vidrio esmerilado.
5. Se preparó la solución de almidón haciendo una pasta con 1 g de almidón y entre 5 y 10 mL de agua, luego mientras se agitaba se agregaron 25 mL más con agua y posteriormente se agregó esta mezcla a 1 L de agua hirviendo.

*Estandarización de soluciones (las estandarizaciones se realizan por triplicado y los resultados se promedian)*

1. Para la estandarización del tiosulfato de sodio se pusieron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, 25 mL de la solución preparada de  $\text{KIO}_3$  y 2 g de KI, agitando hasta que se disolviera. Se agregaron 5 mL de HCl y tituló el yodo libre con el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hasta que apareció un color ligero color amarillo. A continuación se agregaron unas gotas de almidón recientemente preparado y se continuó la titulación hasta obtener una solución incolora en el matraz. Se determinó la normalidad del tiosulfato de acuerdo a lo siguiente:

$$N_1 = (P \cdot R) / S \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

$$N_1 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (N)}$$

$$P = \text{KIO}_3 \text{ (mL)}$$

$$R = \text{KIO}_3 \text{ (N)}$$

$$S = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (mL)}$$

*Se realizan repeticiones adicionales en caso de que el rango de concentraciones obtenidas excede 0.001 N.*

2. Para la estandarización de la solución de yodo se titularon 25 mL de la solución de yodo 0.1 N con la solución ya estandarizada de tiosulfato de sodio hasta que la solución fue de un amarillo claro. Se agregaron algunas gotas de almidón y se continuó la titulación hasta que la solución era incolora. La concentración de yodo se determinó de acuerdo a lo siguiente:

$$N_2 = (S \cdot N_1) / I \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

$N_2 = \text{yodo (N)}$

$S = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (mL)}$

$N_1 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (N)}$

$I = \text{yodo (mL)}$

*Se realizan repeticiones adicionales en caso de que el rango de concentraciones obtenidas excede 0.003 N*

### *Procedimiento*

1. El carbón granulado se secó y se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador.
2. Se tamizó el carbón activado por tamices de malla 100 y 325.
3. Se pesaron las tres cantidades diferentes de carbón que serán usadas y se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250 mL (la masa de carbón depende del número de yodo estimado que se obtendrá).
4. A cada matraz se le agregó 10 mL de la solución preparada de HCl y se agitó ligeramente.
5. Los matraces se colocaron en una plancha y dejaron hervir por 30 segundos.
6. A cada matraz se le agregó 100 mL de la solución de yodo 0.1 N, se taparon y agitaron vigorosamente por 30 segundos.
7. Inmediatamente se filtró por gravedad con papel Whatman No.2V.
8. Para cada filtrado, se usaron 20 mL para enjuagar una pipeta.

9. Cada uno de los filtrados se mezcló agitando el vaso que les contenía y utilizando la pipeta.
10. Se titularon 50 mL de cada filtrado con la solución estandarizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hasta que la solución se tornó amarillo pálido, posteriormente se agregaron unas gotas de almidón y se siguió titulando hasta que la solución fue incolora. Se registraron los mL de tiosulfato utilizados

### *Cálculos*

1. Previo a calcular los valores de X/M para cada muestra de carbón se obtuvieron los valores de:

$$A = (N_2)(12693.0) \qquad \text{Ec. 12}$$

Donde:

$N_2$  = Yodo, N

$$B = (N_1)(126.93) \qquad \text{Ec. 13}$$

Donde:

$N_1$  = tiosulfato de sodio, N

$$DF = (I + H) / F$$

**Ec. 14**

Donde:

DF = factor de dilución

I = yodo, mL

H = 5% HCl, mL,

F = alícuota del filtrado, mL

2. Se calculó X/M:

$$X/M = [A - (DF)(B)(S)] / M$$

**Ec. 15**

Donde:

X/M = yodo adsorbido por gramo de carbón, mg/g

S = tiosulfato de sodio, mL

M = muestra de carbón ,g

3. Para calcular el valor de C:

$$C = (N_1 * S) / F$$

**Ec. 16**

Donde:

C = filtrado residual, N

$N_1$  = tiosulfato de sodio, N,

F = filtrado, mL

4. Se graficó X/M como ordenada y C como abscisa para cada dosis de carbón. El número de yodo se encuentra gráficamente en el valor de X/M cuando C= 0.02N. El coeficiente de regresión linear debe se encontró mayor a 0.995.
5. La dosis de carbón se encontró de la siguiente manera:

$$M = [A-(DF)(C)(126.93)(50)]/E \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

M = carbón, g

$$A = (N_2)(12693.0) \quad \text{Ec. 18}$$

DF = factor de dilución

C = yodo residual

E = número de yodo estimado del carbón

Se calcularon 3 dosis de carbón usando tres valores de C.

#### **Apéndice D. Densidad de bulto**

- i. Se pesó una cantidad determinada de carbón activado (1 g) y se pasó a una probeta.
- ii. El volumen ocupado por el carbón se sustituye en la ecuación siguiente para determinar la densidad de bulto correspondiente.

$$\rho = \frac{v}{m} [=] \frac{cm^3}{g} \qquad \text{Ec. 19}$$