

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CADMIO UTILIZANDO CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE AGUAJE Y DE ACEITUNA

Tesis para optar el Título de **Licenciado en Química**, que presenta el bachiller:

Daniel Christopher Obregón Valencia

ASESOR: Dra. María del Rosario Sun Kou.

Lima, Diciembre del 2012

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se centró en el estudio de la adsorción del ión cadmio, que es un metal pesado muy tóxico aún a bajas concentraciones, empleando carbones activados (CA) preparados a partir de semillas de aguaje (serie AG) y de aceituna (serie AC).

El carbón activado se obtuvo mediante una activación química, utilizando ácido fosfórico como agente activante. Se ensayaron tres grados de impregnación distintos: 0,75 ,1 y 1,5 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$, y la activación térmica se realizó a tres diferentes temperaturas: 400, 500 y 600°C.

La caracterización fisicoquímica de los carbones activados se realizó empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción y desorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), titulación Boehm y análisis termogravimétrico (ATG).

Los resultados de la caracterización indicaron que un aumento de la temperatura de activación de 400 a 600°C produjo una disminución del área superficial principalmente en la zona microporosa. Además, se observó un aumento de la acidez superficial del carbón activado. Esta misma tendencia creciente se determinó en la capacidad de adsorción. Por el contrario, al incrementarse la razón de impregnación en los carbones activados a 600°C, se apreció un incremento del área superficial y una tendencia descendente en la acidez superficial, que también se reflejó en la capacidad de adsorción de estos carbones. Adicionalmente, se pudo apreciar que al aumentar el pH de la solución de 2 a 5, la capacidad de adsorción de cadmio aumenta apreciablemente. Por los resultados obtenidos se puede establecer que la naturaleza del precursor, la temperatura de activación, la razón de impregnación y el pH de la solución fueron las variables con mayor influencia en las propiedades adsorbentes de los CA.

Los mejores carbones obtenidos fueron: AG0.75_600 entre los carbones de la serie AG, y AC1_600 para la serie AC. Estos carbones se caracterizaron por tener una alta mesoporosidad (140 y 125 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y acidez superficial (2,43 y 2,37 $\text{mmol H}^+ \cdot \text{g}^{-1}$) lo que favoreció la adsorción de cadmio.

Finalmente, todas las isotermas de adsorción presentaron un ajuste predominante con el modelo Redlich-Peterson por medio del cual se pudo determinar que la adsorción del ión cadmio tenía una mayor predominancia a una isoterma tipo Langmuir, esto indicaría que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del carbón.

FACULTAD DE
CIENCIAS E
INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUIMICA

TÍTULO : Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna

ÁREA : Físico Química

ASESOR : Dra. María del Rosario Sun Kou

ALUMNO : Daniel Christopher Obregón Valencia

CÓDIGO : 2005.4095.412

FECHA : 27 de junio de 2012

NUMERO : 182



DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

El cadmio es uno de los metales pesados con mayor presencia y toxicidad en el medio ambiente. El límite máximo permisible de este metal en agua potable es de 0,003 mg/L de acuerdo al D.S. N°002-2008-MINAM de la Legislación Peruana. Adicionalmente, este metal no es biodegradable y se asimila, almacena y concentra en los organismos vivos viajando a través de la cadena alimenticia.

Entre los sistemas de tratamiento de las aguas residuales contaminadas se ha encontrado que el proceso de adsorción con materiales porosos y de elevada área superficial ha resultado ser el más empleado por su bajo costo, eficiencia, versatilidad e insensibilidad en presencia de sustancias tóxicas. Entre los materiales adsorbentes más empleados se distingue el carbón activado debido a su estructura altamente porosa y a su química superficial, sin embargo, el costo del mismo es aún alto, ello ha motivado la búsqueda de nuevos materiales abundantes y económicos que sirvan como precursores para la preparación de éste o de otros materiales adsorbentes.

Diversas investigaciones han demostrado que un material lignocelulósico es una materia prima adecuada para la producción de carbón activado. Nuestro país importa el 95% de la demanda de carbón activado, la cual alcanza a nivel nacional las 1,354 toneladas. Debido a ello y a la gran variedad de recursos presentes en nuestro territorio, la síntesis de carbón activado utilizando nuevas alternativas como materia prima, se convierte en un atractivo tema de investigación.

El presente estudio tiene por objetivos: preparar carbones activados a partir de las semillas de aguaje y de aceituna, provenientes de las regiones de Ucayali y Arequipa, respectivamente. Analizar y comparar la capacidad de adsorción de los carbones activados y encontrar las condiciones más óptimas que potencialicen su capacidad de remoción de cadmio presente en soluciones acuosas.

Para esta investigación se utilizarán diversas técnicas espectroscópicas y texturales, que permitan establecer las características físico-químicas de los carbones activados y de esta manera relacionarlas con sus propiedades adsorbentes. Este estudio se complementará con la correlación de los resultados experimentales obtenidos de los diferentes carbones activados con los modelos cinéticos y de isoterma de adsorción, a fin de poder establecer el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de adsorción de cadmio.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR:

FIRMA DEL COORDINADOR:



Dedicatoria

*Para mi mamá,
mis hermanos y
padrinos.*

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá, por su apoyo incondicional y amor que siempre me acompaña permitiéndome culminar mis estudios y el desarrollo de esta tesis. A mis padrinos que siempre estuvieron presentes.

A la Dra. María del Rosario Sun Kou, por permitirme formar parte de su equipo de investigación y por la dedicación brindada a lo largo del desarrollo de este trabajo.

A Anita, Lesly, Angela, Fabi, Fabiola, Nidia, Magaly, Rodrigo y Javier por su amistad y todos los momentos compartidos dentro del laboratorio durante el desarrollo de la tesis. A Margaret, Cynthia, Nora, César, Luis Muroya, Angélica y a todos aquellos amigos químicos e informáticos (que no alcancé a mencionar) por su amistad, por los ánimos que me daban para continuar con la tesis y escucharme. Asimismo, a la Dra. Magdalena Pavlich, el Dr. Gino Picasso y a Gloria Delgadillo por la información proporcionada para el desarrollo de la tesis.

A los integrantes de la familia de Química que conocí: A Milka Cajahuanca, Angel, Nicolás y Nino. Un agradecimiento especial a Milka por todas sus sugerencias en el desarrollo de los análisis de adsorción atómica.

Finalmente, un agradecimiento especial a mi amigo Luis Huerto por las semillas de aguaje y a la empresa Nobex por proporcionarme las semillas de aceituna.

ÍNDICE

RESUMEN	I
TEMA DE TESIS	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
ÍNDICE	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
GLOSARIO	XIII
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
I. MARCO TEÓRICO	4
I.1. ADSORCIÓN	4
I.1.1. Adsorción de especies iónicas	
I.1.2. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-fluido	5
I.1.3. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas	6
I.1.4. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-liquido	8
I.2. MODELOS CINÉTICOS	9
I.2.1. Modelo cinético de pseudo primer orden	
I.2.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden	9
I.2.3. Modelo de difusión Intraparticular	10
I.3. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	10
I.3.1. Modelo de Langmuir	11
I.3.2. Modelo de Freundlich	12
I.3.3. Modelo de Temkin	12
I.3.4. Modelo de Redlich-Peterson	12
I.4. MATERIAL ADSORBENTE, CARBÓN ACTIVADO	13
I.4.1. Propiedades físicas y químicas	14

I.5.	MATERIALES PRECURSORES, SEMILLAS DE AGUAJE Y DE ACEITUNA	15
I.6.	ADSORBATO: CADMIO	16
I.6.1.	Ocurrencia y aplicaciones	16
I.6.2.	Toxicidad	17
II.	PARTE EXPERIMENTAL	18
II.1.	ANÁLISIS DE MATERIAL PRECURSOR	18
II.1.1.	Identificación taxonómica de los materiales precursores	18
II.1.2.	Imágenes por estereoscopio	19
II.1.3.	Análisis de humedad, ceniza, volátiles y contenido de lignina.	20
II.1.4.	Contenido de lignina	21
II.2.	PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS	22
II.2.1.	Impregnación	22
II.2.2.	Activación térmica	23
II.2.3.	Lavado, secado y tamizado	24
II.3.	NOMENCLATURA	25
II.4.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS	26
II.4.1.	Microscopía electrónica de barrido	26
II.4.2.	Análisis termogravimétrico	26
II.4.3.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	26
II.4.4.	Método de titulación Boehm	26
II.4.5.	Adsorción – desorción de N ₂	27
II.5.	ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	27
II.5.1.	Influencia de la naturaleza del precursor, de las condiciones de preparación del carbón y pH de la solución de cadmio	28
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
III.1.	ANÁLISIS DE LOS MATERIALES PRECURSORES	30
III.1.1.	Análisis de humedad, material volátil y ceniza	30
III.2.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	31
III.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	35
III.3.1.	Análisis morfológico de los materiales precursores	35
III.3.2.	Análisis morfológico de los carbones activados	35

III.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER	39
III.4.1. Análisis FTIR de las semillas de aguaje y de aceituna	39
III.4.2. Análisis FTIR de CA sintetizados a distintas temperaturas de activación	41
III.4.3. Análisis FTIR de CA sintetizados a distintos grados de impregnación	43
III.5. CUANTIFICACIÓN DE LA ACIDEZ DE SUPERFICIE DEL CARBÓN ACTIVADO	45
III.5.1. Efecto temperatura	45
III.5.2. Efecto grado de impregnación	46
II.6. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CARBONES ACTIVADOS	48
III.6.1. Análisis de las isothermas de adsorción de N ₂ y de la distribución de poros	48
III.7. PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADMIO EN LOS CARBONES ACTIVADOS	57
III.7.1. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio	57
III.7.2. Modelamiento de las curvas cinéticas de adsorción	62
III.7.3. Isothermas de adsorción de cadmio	69
III.7.4. Modelamiento de las isothermas de adsorción	72
IV. CONCLUSIONES	78
V. RECOMENDACIONES	80
VI. BIBLIOGRAFÍA	81
VII. ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura porosa del carbón activado. Imagen adaptada de: Norit Electronic version Technical Bulletin [6].	4
Figura 2. A) Tipos de isothermas de adsorción. B) Ciclo de histéresis según la clasificación de la IUPAC [7].	7
Figura 3. Principales isothermas de adsorción en el sistema sólido-líquido [9].	8
Figura 4. Representación esquemática del carbón activado de acuerdo a un modelo computarizado de Zegarra y Glandt [17].	14
Figura 5. Grupos funcionales característicos en la superficie del carbón activado. Adaptado de Carlos Moreno Castilla, 2004 [18].	15
Figura 6. Frutos de aguaje (derecha) y aceituna (izquierda).	19
Figura 7. Foto de aguaje: endosperma (interior, izquierda) y testa (recubrimiento, derecha).	19
Figura 8. Foto de semilla de aceituna: parte interior (interior, izquierda) y exterior (exterior, derecha).	20
Figura 9. Etapas de preparación de los CA: impregnación (derecha) y activación (izquierda).	23
Figura 10. Diagrama de flujo del proceso utilizado para la preparación de carbón activado.	24
Figura 11. A) Análisis termogravimétrico (TG) y B) análisis térmico diferencial de la semilla de aguaje.	33
Figura 12. A) Análisis termogravimétrico (TG) y B) análisis térmico diferencial (DTA) de la semilla de aceituna.	34
Figura 13. Microfotografías SEM de la semilla de aguaje (izquierda) y de la semilla de aceituna (derecha). Ampliación: 312x.	35
Figura 14. Microfotografía de AG0,75_600 (lado izquierdo) y AC0,75_600 (lado derecho. Aumentos de 126x, 1010x y 5000x.	37
Figura 15. Microfotografía de AG1_600 (lado izquierdo) y AC1_600 (lado derecho) con ampliaciones de 326x, 1010x y 5000x.	38
Figura 16. FTIR espectros de los materiales precursores empleados.	39
Figura 17. Espectros FTIR de la semilla de aguaje con tratamiento térmico y los CA preparados $1g_{H_3PO_4}/g_{Precursores}$ y a distintas temperaturas de activación.	42
Figura 18. Espectro FTIR de la semilla de aceituna con tratamiento térmico y de los CA preparados a $1g_{H_3PO_4}/g_{Precursores}$ y a distintas temperaturas de activación.	43

Figura 19. Espectro FTIR de la semilla de aguaje con tratamiento térmico y de los CA preparados con distintos grados de impregnación y a una temperatura de activación de 600 °C.	44
Figura 20. Espectro FTIR de la semilla de aceituna con tratamiento térmico y de los CA preparados con distintos grados de impregnación y a una temperatura de activación de 600 °C.	44
Figura 21. Isotermas de adsorción de N ₂ de la serie AG con grado de Impregnación de 1 g _{H₃PO₄} /g _{Precursores} y a distintas temperaturas de activación.	50
Figura 22. Isotermas de adsorción de N ₂ de la serie AC con grado de Impregnación de 1 g _{H₃PO₄} /g _{Precursores} y a distintas temperaturas de activación.	50
Figura 23. Isotermas de adsorción de N ₂ de la serie AG, preparados a distintos grados de impregnación y a la temperatura de activación de 600°C.	52
Figura 24. Isotermas de adsorción de N ₂ de la serie AC, preparados a distintos grados de impregnación y temperatura de activación de 600°C.	52
Figura 25. Distribución de poros de los carbones de la series AG y AC a distintas temperaturas de activación.	54
Figura 26. Distribución de poros de los carbones de la serie AG y AC con distintos grados de impregnación.	55
Figura 27. Curvas cinéticas de adsorción de la serie AG preparados con grado de impregnación 1 y a distintas temperaturas de activación. Condiciones del ensayo: pH=2 y [Cd] ₀ = 10 ppm.	57
Figura 28. Curvas cinéticas de adsorción de la serie AC preparados con grado de impregnación 1 y a distintas temperaturas de activación. Condiciones del ensayo: pH=2 y [Cd] ₀ = 10 ppm.	57
Figura 29. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre la serie AG con distintos grados de impregnación. Condiciones del ensayo: pH=2 y [Cd] ₀ = 10ppm.	59
Figura 30. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre la serie AC con distintos grados de impregnación. Condiciones del ensayo: pH=2 y [Cd] ₀ = 10 ppm.	60
Figura 31. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre AG0,75_600 en una solución pH 2 y 5.	61
Figura 32. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre AC1_600 en una solución a pH 2 y 5.	61
Figura 33. Cinéticas de adsorción para los carbones de la serie AG de acuerdo	

- con el modelo de difusión intraparticular. (a) Carbones con distintas razones de impregnación. (b) Carbones con diferente temperatura de activación. 67
- Figura 34. Cinéticas de adsorción para los carbones de la serie AC de acuerdo con el modelo de difusión intraparticular. (a) Carbones con diferente temperatura de activación. (b) Carbones con distintas razones de impregnación. 68
- Figura 35. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} de los carbones de la serie AG preparados con distintos grados de impregnación y una temperatura de activación de 600°C . Condiciones del ensayo: 0,015 g de CA, tiempo de contacto 4 h y pH de la solución=2 69
- Figura 36. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} de los carbones de la serie AC preparados con distintos grados de impregnación y una temperatura de activación de 600°C . Condiciones del ensayo: 0,015 g de CA, tiempo de contacto 4 h y pH de la solución=2. 70
- Figura 37. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} sobre el carbón AG0,75_600 en soluciones de diferente pH . 71
- Figura 38. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} sobre el carbón AC1_600 en soluciones de diferente pH . 72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación taxonómica del aguaje y la aceituna	18
Tabla 2. Lista de los CA y sus correspondientes condiciones de preparación.	25
Tabla 3. Análisis próximo de los precursores estudiados y referenciales.	30
Tabla 4. Grupos funcionales presentes en los materiales precursores.	40
Tabla 5. Cuantificación de acidez superficial de los CA preparados a partir de aguaje y aceituna a distintas temperaturas de activación.	46
Tabla 6. Cuantificación de la acidez superficial de los CA preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna a diferentes grados de impregnación.	47
Tabla 7. Características texturales de los CA preparados con un grado de impregnación de $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{g}_{\text{Precursor}}$ y distinta temperatura de activación.	49
Tabla 8. Características texturales de los CA preparados con diferentes grados de impregnación y a la temperatura de activación de 600°C .	51
Tabla 9. Condiciones óptimas para la obtención de CA con alta área mesoporosa y acidez de superficie a partir de semillas de aguaje y de aceituna.	56
Tabla 10. Parámetros del modelo de pseudo primer orden de los CA preparados con distintas temperaturas de activación y con un grado de impregnación de $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{g}_{\text{Precursor}}$.	62
Tabla 11. Parámetros del modelo de pseudo primer orden de los CA preparados con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C .	63
Tabla 12. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden de los CA con distintas temperaturas de activación y con un grado de impregnación de $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{g}_{\text{Precursor}}$.	64
Tabla 13. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden sobre los CA con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C .	64
Tabla 14. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden de los mejores carbones de cada serie con soluciones de cadmio a diferente pH.	64
Tabla 15. Parámetros del modelo de difusión intraparticular de los CA con distintas temperaturas de activación y con un grado de impregnación de $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{g}_{\text{Precursor}}$.	65
Tabla 16. Parámetros del modelo de difusión intraparticular sobre los CA con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C .	65

Tabla 17. Parámetros del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de cadmio de los mejores CA de aguaje y aceituna.	65
Tabla 18. Parámetros de las isothermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción de cadmio sobre los carbones activados de la serie AG.	73
Tabla 19. Parámetros de las isothermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción de cadmio sobre los carbones activados de la serie AC.	74
Tabla 20. Valores obtenidos para R_L de todos los carbones activados y a distintas concentraciones iniciales.	75
Tabla 21. Parámetros de las isothermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción de cadmio sobre los mejores carbones activados de cada serie y en soluciones a pH 5.	76



GLOSARIO

Símbolo	Descripción	Unidades
q_e	Capacidad de adsorción del adsorbato en el equilibrio	mg.g^{-1}
C_o	Concentración inicial del adsorbato	mg.L^{-1}
C_e	Concentración del adsorbato en el equilibrio	mg.L^{-1}
p	Presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio	atm
p_0	Presión de saturación del adsorbato	atm
q_t	Capacidad de adsorción del adsorbato a un tiempo t	mg.g^{-1}
k_1	Constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden	min^{-1}
k_2	Constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_{dif}	Constante del modelo de difusión intraparticular	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$
C	Límite de la capa de transferencia de masa adsorbato-adsorbente	
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir	L.mg^{-1}
R_L	Factor de separación de la isoterma de Langmuir	
K_F	Constante de la isoterma de Freundlich	$\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$
$1/n$	Medida de intensidad de adsorción de la isoterma de Freundlich	
R	Constante universal de los gases	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
b	Constante relacionada con el calor de adsorción de la isoterma de Temkin	
A	Constante de enlace en el equilibrio de la isoterma de Temkin	
$A_{\text{RP}}, B_{\text{RP}}$	Parámetros de la isoterma de Redlich-Peterson	
G	Grado de heterogeneidad de la isoterma de Redlich-Peterson	

INTRODUCCIÓN

El interés por la remoción de metales pesados presentes en el agua ha tomado una vital importancia en nuestra época debido a dos importantes factores: el mayor volumen de residuos tóxicos que se vierten en el agua (frecuentemente compuestos orgánicos y metales pesados) generado por las industrias y a una mayor conciencia que existe en las instituciones gubernamentales y en la población, en relación a la preservación del ambiente. Debido a ello, se ha incrementado la búsqueda de opciones económicas y eficientes para la remoción de dichos residuos, incentivando el desarrollo de investigaciones encaminadas a la síntesis de nuevos materiales adsorbentes o diseñando nuevos procesos de purificación del agua.

Los metales pesados (plomo, cromo, arsénico, entre otros), son sustancias que se metabolizan en el cuerpo, presentan toxicidad para los seres vivos incluido el hombre y pueden almacenarse en tejidos animales y vegetales.

Entre uno de los metales pesados con mayor presencia y toxicidad en el ambiente encontramos al cadmio [1]. Este metal no es biodegradable y se asimila, almacena y concentra en los organismos vivos viajando a través de la cadena alimenticia. La legislación peruana, de acuerdo al D.S. N° 002-2008 -MINAM, tiene como límite máximo permisible de cadmio en agua potable los 0,003 mg/L [2].

Entre los métodos que pueden aplicarse están: precipitación, ósmosis reversa, reacciones de oxidación avanzada, intercambio iónico, adsorción, entre otros [3].

A nivel industrial el carbón activado es utilizado ampliamente para la purificación de agua debido a su bajo costo y fácil implementación, así como a su gran versatilidad, ya que su estructura porosa y la naturaleza química en su superficie puede ser controlada para una necesidad específica.

Diversas investigaciones han demostrado que los materiales lignocelulósicos son una materia prima adecuada para la producción de carbón activado. A nivel mundial, la principal materia prima usada para la producción de carbón activado es la cáscara de coco. Nuestro país importa el 95% de su demanda de carbón activado que alcanza a nivel nacional las 1354 toneladas anuales [4]. Debido a ello la síntesis de carbón activado utilizando nuevas alternativas como materia prima se convierte en un atractivo tema de estudio.

Las semillas de aguaje y de aceituna provenientes de los Departamentos de Ucayali y Arequipa, respectivamente, se convierten en una materia prima alternativa interesante

para la producción de carbón activado en nuestro país debido a su composición lignocelulósica. El presente estudio tiene como objetivo principal analizar y comparar la capacidad de adsorción de los CA preparados a partir de dichos precursores a fin de establecer el efecto de la naturaleza del material precursor y de las condiciones de preparación en las propiedades adsorbentes del carbón activado.



OBJETIVOS

General

Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio de los carbones activados preparados.

Objetivos Específicos

1. Preparar carbón activado a partir de semillas de aguaje y aceituna (materiales precursores) mediante una activación química, empleando ácido fosfórico como agente activante.
2. Determinar las mejores condiciones de preparación del carbón activado por medio del estudio de la influencia de los siguientes parámetros: naturaleza del precursor, temperatura de activación, razón de impregnación (relación agente activante/precursor) y pH de la solución.
3. Realizar la caracterización fisicoquímica de los carbones activados mediante diferentes técnicas espectroscópicas y texturales: microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TG), adsorción-desorción de N_2 , espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) y titulación Boehm.
4. Realizar un estudio comparativo de la capacidad de adsorción del cadmio de los diferentes carbones activados, mediante la evaluación de las curvas cinéticas e isotermas de adsorción.
5. Correlacionar los resultados experimentales con los modelos tanto cinéticos como de las isotermas de adsorción.

I. MARCO TEÓRICO

I.1. ADSORCIÓN

La adsorción es un fenómeno de superficie que involucra la transferencia de masa del adsorbato (gas o líquido) a la superficie de un sólido (adsorbente). Este proceso ocurre en la región interfacial, en tres etapas consecutivas (Figura 1). En la primera etapa (difusión externa), el adsorbato se acerca a la superficie externa del sólido, venciendo la resistencia que se encuentra acumulada en una fina película límite alrededor del adsorbente. La superficie externa que expone el sólido es normalmente menor al 1 % del total existente (superficie externa e interna). En la segunda etapa, denominada de difusión interna, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido. Finalmente, en la última etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente presentándose la adsorción propiamente dicha [5].

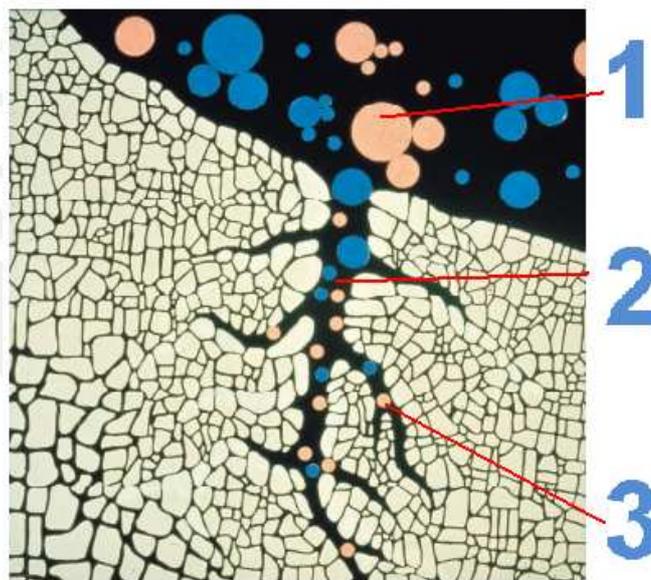


Figura1. Estructura porosa del carbón activado. Imagen adaptada de: Norit electronic version Technical Bulletin [6].

I.1.1. Adsorción de especies iónicas

La remoción por precipitación de los metales pesados da como resultado la formación de hidróxidos insolubles, o coprecipitado junto al carbonato de calcio. Este tratamiento puede generar una buena cantidad de sedimento, aumento del pH de las aguas residuales y no elimina completamente todos los metales.

El intercambio iónico consiste en pasar agua contaminada con metales pesados, en forma continua sobre un intercambiador con resina catiónica y otro intercambiador con

resina aniónica, las cuales remplazarán los cationes y aniones por H^+ y OH^- , respectivamente. Este proceso presenta el riesgo de taponamiento por crecimiento de bacterias o por deposición de materia coloidal en los poros de la resina.

La ósmosis reversa emplea una membrana semipermeable que permite el paso del fluido que va a ser purificado y al mismo tiempo retiene los contaminantes. El inconveniente de la osmosis reversa es el alto consumo de energía debido a las presiones de bombeo y la restauración de la membrana.

El proceso de adsorción de metales sobre la superficie de un sólido adsorbente es más económico y técnicamente más fácil de emplear. Este proceso puede involucrar una variedad de fenómenos interrelacionados entre sí, tales como: fisisorción, quimisorción, precipitación en la superficie, intercambio iónico y la formación de sustancias complejas en la superficie del sólido.

I.1.2. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-fluido

Para un sistema sólido-fluido (gas o líquido) constituido por uno o varios solutos (adsorbato), un disolvente (generalmente agua) y un sólido (adsorbente), se utiliza la denominada isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción es una expresión matemática que proporciona información de la cantidad de adsorbato que puede ser retenido sobre el adsorbente en el equilibrio y a una temperatura constante.

El comportamiento de las fases involucradas se obtiene graficando a temperatura constante la capacidad de adsorción (q_e), expresada en miligramos (mg) del adsorbato por gramo (g) de adsorbente, en función de la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e), originando una isoterma de adsorción.

La capacidad de adsorción (q_e) se obtiene mediante la ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde: q_e ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el equilibrio; C_0 ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración inicial del adsorbato; C_e ($mg \cdot L^{-1}$) representa la concentración del adsorbato en el equilibrio; V (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa del adsorbente.

I.1.3. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas

En particular, para un sistema sólido-gas, la isoterma de adsorción se obtiene graficando la cantidad del adsorbato que puede ser retenido sobre el adsorbente en el equilibrio versus la presión relativa p/p_0 del gas, donde, p representa la presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio y p_0 indica la presión de saturación del adsorbato[7].

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica las isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas, en seis tipos representados en la Figura 2-A.

La isoterma Tipo I, llamada isoterma de Langmuir, es característica en sólidos microporosos (adsorbentes con poros menores a 2 nm). De acuerdo con la forma de la curva (Figura 2), se observa que, a bajas presiones, la cantidad adsorbida (q) aumenta con la presión relativa (p/p_0) debido a la alta interacción adsorbente-adsorbato, y alcanza la condición de equilibrio termodinámico (aparición de una meseta en la isoterma) indicando la formación de una monocapa de adsorción.

La isoterma Tipo II es característica de la adsorción sobre sólidos no porosos o macroporosos, la cantidad adsorbida se incrementa de forma lineal con la presión relativa y aumenta rápidamente a presiones relativas cercanas a la unidad.

La isoterma Tipo III es propia de los sistemas con una interacción muy débil de adsorbente-adsorbato, lo que hace necesario aumentar la presión relativa hasta un valor determinado para que la adsorción sea apreciable.

La isoterma Tipo IV se presenta en materiales mesoporosos; el proceso de adsorción involucra la formación inicial de una monocapa y al aumentar la presión relativa se produce la formación de una multicapa. Esta isoterma presenta un ciclo de histéresis, lo que significa que la trayectoria seguida durante el proceso de adsorción en un determinado rango de presiones relativas no coincide con la trayectoria seguida durante el proceso de desorción. Este ciclo de histéresis se asocia al llenado y vaciado de mesoporos (poros con un tamaño comprendido entre 2 a 50 nm).

La isoterma Tipo V es poco común, se relaciona con la isoterma tipo III en donde la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene solo con ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma Tipo VI representa una adsorción por multicapas sobre una superficie no porosa uniforme. Se tiene, por ejemplo, a las isotermas obtenidas por el argón o kriptón sobre carbón negro grafitizado a muy bajas temperaturas (nitrógeno líquido).

I.1.3.1. Ciclo de histéresis

La diferencia entre la curva de adsorción y desorción de algunas isothermas genera un ciclo de histéresis, lo que revela un efecto de condensación capilar en los poros de la superficie del adsorbente, por lo general, es asociado con sólidos mesoporosos (Figura 2-B).

La histéresis se presenta cuando hay una adsorción física en multicapas en las isothermas. La forma del ciclo de histéresis está relacionada con la estructura específica de los poros, la IUPAC los clasifica como Tipo H1, H2, H3 y H4 [7].

El Tipo H1 se asocia a aglomerados de forma esférica que tienen cierto grado de orden y poseen una distribución de tamaños de poros estrecha (formación de poros cilíndricos). El Tipo H2 se forma en materiales que presentan poros en forma de cuello de botella y se atribuye a los diferentes mecanismos de condensación y evaporación que ocurre en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos. El Tipo H3 se observa en materiales con agregados de partículas que presenta poros en forma de láminas. El Tipo H4 se encuentra en estructuras porosas con forma de láminas pero muy estrechas, indicando la presencia adicional de microporos.

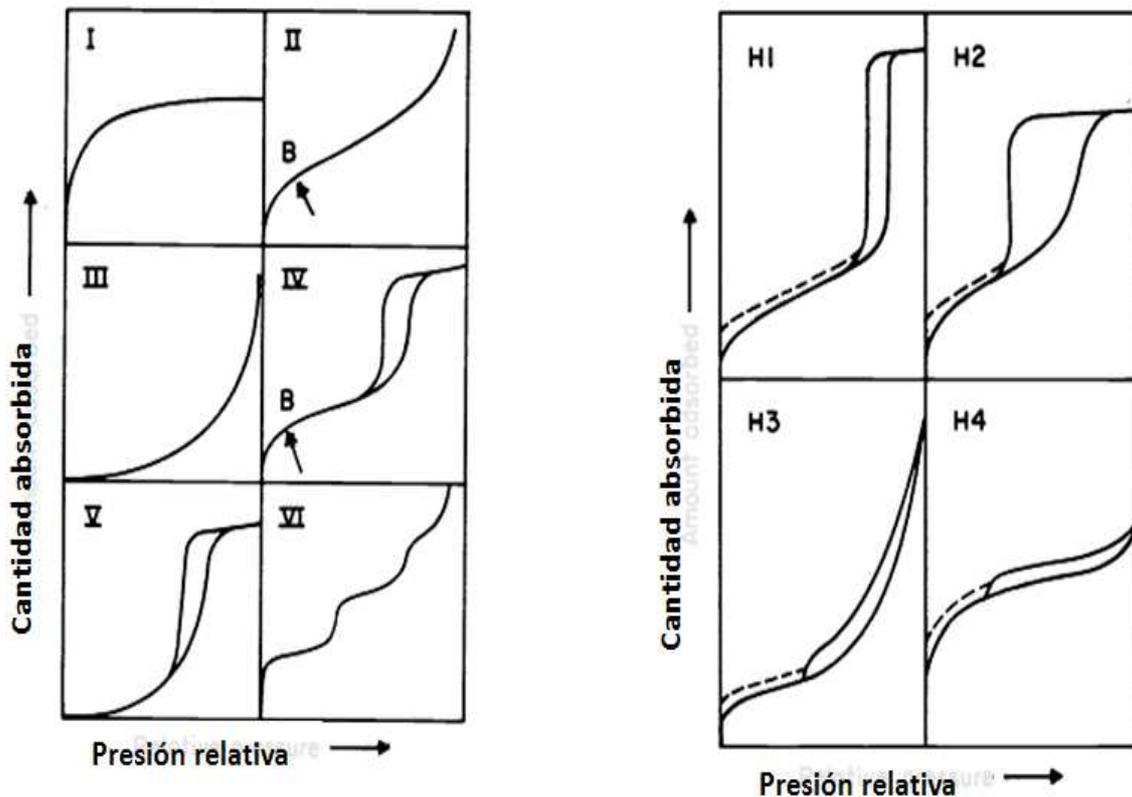


Figura 2. A) Tipos de isothermas de adsorción. B) Ciclo de histéresis según la clasificación de la IUPAC [7].

I.1.4. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido

Giles et al. [8] propusieron un modelo general de isotermas de adsorción para un sistema sólido-líquido. En la Figura 3 se presentan los cuatro principales tipos de isotermas observados comúnmente [9], en estos casos se ha denominado Q a la capacidad de adsorción del adsorbato en el equilibrio.

La isoterma tipo C tiene la forma de una línea recta con origen en el valor cero del eje de concentración de equilibrio. Esto significa que la relación entre la capacidad de adsorción (Q) y la concentración del adsorbato remanente en la solución en el equilibrio (C) permanece constante a cualquier concentración.

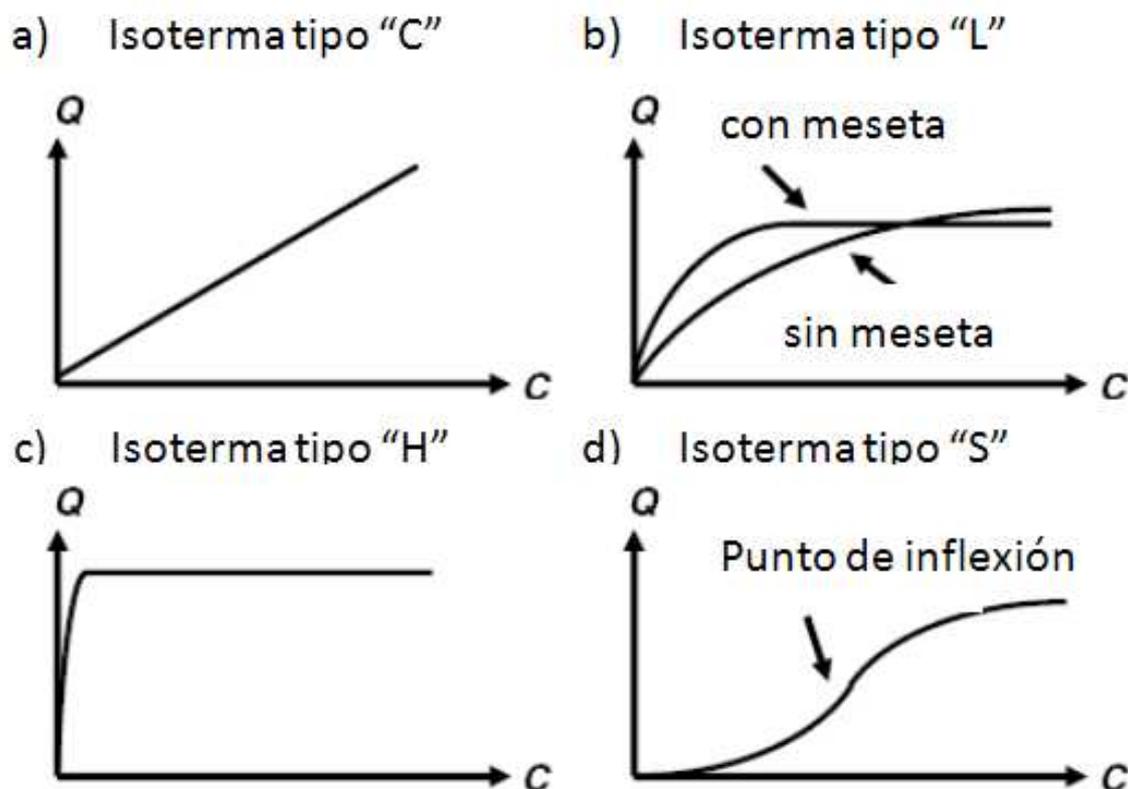


Figura 3. Principales isotermas de adsorción en el sistema sólido-líquido [9].

La isoterma Tipo L se asemeja mucho a la isoterma de Langmuir e indica que la razón entre la concentración del adsorbato remanente en la solución y la cantidad adsorbida en el sólido disminuye al aumentar la concentración en el equilibrio de la solución originando una curva cóncava. Este comportamiento sugiere una saturación progresiva del sólido. Esto se subdivide en dos grupos: (I) cuando la curva alcanza una meseta estrictamente asintótica (que indica que el sólido tiene una limitada capacidad de adsorción) y (II) la curva no alcanza ninguna meseta (es decir, el sólido no presenta claramente el límite de su capacidad de adsorción).

La isoterma Tipo H es un caso particular de la isoterma tipo L donde la pendiente inicial es muy alta, es decir, la curva está muy pegada al eje de ordenadas.

La isoterma Tipo S presenta una curva sigmoidea y un punto de inflexión. Las curvas son ligeramente convexas en la parte inicial de la adsorción, debido posiblemente a la resistencia al transporte de masa o difusión en la interfase. Este tipo de isotermas siempre es el resultado de al menos dos mecanismos opuestos. Los compuestos orgánicos no polares son un caso típico.

I.2. MODELOSCINÉTICOS

Para poder analizar si el proceso de adsorción es controlado por un mecanismo de transferencia de masas o por las reacciones químicas que existe entre el adsorbente-adsorbato, se utilizan los modelos de pseudo primer y segundo orden

I.2.1. Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo de Lagergren o de pseudo primer orden [10] asume que la fuerza impulsora del proceso de adsorción es la diferencia entre la concentración del adsorbato en el equilibrio (q_e) y el obtenido a un tiempo t (q_t). Su forma lineal se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad \text{Ecuación 2}$$

donde: q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción o concentración del adsorbato en el sólido en condición de equilibrio; q_t (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción o concentración del adsorbato en el sólido a un tiempo t ; k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden y t (min) es el tiempo empleado en el ensayo de adsorción.

I.2.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden describe el proceso de adsorción considerando predominantemente una adsorción química[10]. La forma lineal de este modelo se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 3}$$

donde q_t (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción; t (min) el tiempo de adsorción; q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden.

I.2.3. Modelo de difusión Intraparticular

Como ya se mencionó anteriormente, existen tres etapas en el proceso de adsorción: la difusión externa, difusión interna y la adsorción propiamente dicha. Normalmente, la etapa limitante de la velocidad de adsorción se puede encontrar en la difusión externa o interna. Para determinar cuál de estas etapas es la limitante, se aplica el modelo de difusión intraparticular. Este modelo se basa en la teoría propuesta por Weber y Morris, según la cual el mecanismo de adsorción depende tanto de las características físico químicas del adsorbente como del proceso de transporte de masa o difusión. De acuerdo al modelo de Weber y Morris, el coeficiente de difusión intraparticular k_{dif} está dado por la siguiente ecuación:

$$Q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + C \quad \text{Ecuación 4}$$

donde, q_t es la cantidad de cadmio adsorbido por gramo de carbón activado en un tiempo t , expresado en mg.g^{-1} , t es el tiempo de adsorción (min) y k_{dif} es la constante del modelo de difusión intraparticular ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$). La gráfica q_t vs. $t^{0.5}$ representa las diferentes etapas de adsorción. La curva inicial corresponde a la difusión externa (interfase sólido-líquido) y el siguiente tramo de la gráfica se asocia a la difusión interna o intraparticular. La pendiente de este segundo tramo corresponde al parámetro de difusión intraparticular, k_{dif} . Por otro lado, algunos investigadores asocian el valor del intercepto con el eje de las ordenadas, C , con el límite de la capa de transferencia de masa adsorbato-adsorbente [11].

I.3. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción para un sistema sólido-líquido, por lo general, es un proceso más complejo que la adsorción de un sistema sólido-gas, debido principalmente a:

- 1) las moléculas adsorbidas no necesariamente van a estar empaquetadas totalmente con una misma orientación, aunque se pueda suponer que se alcanza una adsorción en monocapa, y
- 2) el solvente puede competir con el adsorbato por los sitios de adsorción en el adsorbente, debido al denominado efecto solvente.

Debido a esto, existen en la bibliografía muchas isotermas que sirven para el modelamiento de los procesos de adsorción. A continuación se muestran los modelos de isotermas reportados para la adsorción de especies iónicas.

I.3.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en un número finito y definido de sitios localizados idénticos y equivalentes que forman una monocapa. Esto ocurre sin ninguna interacción lateral o impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas. La isoterma de Langmuir describe una adsorción homogénea, en la cual cada molécula posee una entalpía y energía de activación constante (los sitios poseen la misma afinidad por el adsorbato), sin que ocurra ninguna transmigración del adsorbato en el plano de la superficie [12]. La forma linealizada del modelo de Langmuir se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde, q_e (mg.g^{-1}) representa la capacidad de adsorción o cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio; C_e (mg.L^{-1}), es la concentración del adsorbato presente en la solución en el equilibrio; $q_{m\acute{a}x}$ (mg.g^{-1}), es la capacidad máxima de adsorción y, K_L (L.mg^{-1}), representa la constante de Langmuir relacionada con el calor de adsorción.

La teoría de Langmuir indica una disminución relativamente rápida de las fuerzas de atracción al aumentar la distancia entre el adsorbente y el adsorbato. Por esto, se define una constante adimensional conocida como el factor de separación, R_L , definido por Webber y Chakkravorti [ver referencia 12] mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde, K_L (L.mg^{-1}) es la constante de Langmuir; C_0 (mg.L^{-1}), es la concentración inicial del adsorbato. El valor de R_L indica si la naturaleza de una adsorción es favorable o desfavorable de la siguiente manera:

$R_L > 1$: Desfavorable; $R_L = 1$: Lineal; $0 < R_L < 1$: Favorable y $R_L = 0$: Irreversible.

I.3.2. Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich describe una adsorción no ideal, reversible y heterogénea. Se puede aplicar este modelo para una adsorción en multicapa sin una distribución uniforme de entalpía o afinidad de adsorción sobre una superficie heterogénea [12]. El modelo linealizado de Freundlich se representa por:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 6}$$

donde, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg.L^{-1}) y C_e es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio (mg.L^{-1}). La constante $K_F(\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1})$ es un parámetro de la capacidad de adsorción del material y $1/n$ (adimensional) representa una medida de la intensidad de la adsorción. El tipo de isoterma depende del valor $1/n$, si dicho valor es mayor o igual a 0,5 la curva de la isoterma es cóncava hacia arriba y la adsorción es desfavorable del tipo III. Si $1/n$ es menor a 0,5 el tipo de isoterma es similar al tipo II siendo cóncava hacia arriba a altos valores de C/C_0 y la adsorción es favorable.

I.3.3. Modelo de Temkin

El modelo de Temkin se basa en dos hipótesis: 1) asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa adsorbida disminuye linealmente debido a la repulsión entre el adsorbato y el adsorbente. 2) Considera que existe una distribución uniforme de las energías de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente hasta alcanzar un máximo valor de energía de enlace. Su forma lineal se representa de la siguiente manera:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad \text{Ecuación 7}$$

donde, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg.L^{-1}), C_e es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio (mg.L^{-1}); T es la temperatura absoluta (K), R es la constante universal de los gases cuyo valor es $8,314\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la constante b está relacionada con el calor de adsorción; A representa la constante de enlace en el equilibrio correspondiente a la máxima energía de enlace [12].

I.4.4. Modelo de Redlich-Peterson

El modelo Redlich-Peterson presenta las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich empleando 3 parámetros. El modelo tiene una dependencia lineal entre

la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e) y la función exponencial C_e^G (ubicado en el denominador de la ecuación).

$$q_e = \frac{(A_{RP}C_e)}{1+B_{RP}C_e^G} \quad \text{Ecuación 8}$$

Debido a su versatilidad para representar un sistema de adsorción en equilibrio para un amplio rango de concentraciones, el modelo puede ser aplicado tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos [12]. La ecuación linealizada de este modelo se representa por:

$$\ln\left(A_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = G \ln(C_e) + \ln(B_{RP}) \quad \text{Ecuación 9}$$

donde, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg.L^{-1}), C_e es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio (mg.L^{-1}); A_{RP} , B_{RP} y G son los parámetros de Redlich-Peterson.

El valor de G varía entre 0 y 1 y determina el grado de heterogeneidad de la superficie siendo más homogéneo al acercarse al 1. De esta manera, la constante G puede caracterizar una isoterma: si G es cercano a 1, la isoterma preferida sería la de Langmuir, mientras que, si G es cercano a 0, la isoterma se aproxima a la de Freundlich.

I.4. MATERIAL ADSORBENTE, CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un material amorfo constituido por capas desordenadas de carbono producidas a partir de materiales con alto contenido de carbono mediante la activación física o química [13].

La activación química involucra la carbonización de la materia prima previamente impregnada con un agente químico. Se puede utilizar como agente activador: hidróxido de potasio (KOH), cloruro de cinc (ZnCl_2) y ácido fosfórico (H_3PO_4). La activación química presenta la ventaja de realizarse en una sola etapa y a temperatura relativamente baja ($400 - 600^\circ\text{C}$) comparada con la activación física ($800 - 1000^\circ\text{C}$) [14].

Los materiales lignocelulósicos debido a su alto contenido de carbono y baja cantidad de cenizas son ideales como materia prima para la obtención de carbón activado. Estos materiales presentan una dureza y densidad muy apropiadas para soportar el

tratamiento químico y físico a fin de obtener un carbón activado de alta calidad [15,16]. Los materiales lignocelulósicos están compuestos por celulosa, hemicelulosa y lignina.

I.4.1. Propiedades físicas y químicas

La estructura del carbón activado está constituida por un conjunto irregular de láminas de carbono cuyos espacios constituyen la porosidad. La Figura 4 es una representación esquemática del carbón activado de acuerdo con el modelo computarizado de Zegarra y Glandt [17] en donde se representa las láminas de carbono en la forma de pequeñas pastillas cilíndricas, los centros activos se muestran como pequeñas esferas y el espacio entre las pastillas cilíndricas forma la porosidad del material.

Una de las características más importantes del carbón activado es su estructura porosa, la cual permite su uso en procesos de adsorción de diferentes tipos de contaminantes. Los poros se clasifican según su tamaño en: microporos ($d_p < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d_p > 50 \text{ nm}$). Se debe considerar que a pesar de que la mayor parte de la adsorción se produce en los microporos (responsable del 90% del área específica), los mesoporos y macroporos son de gran importancia en los CA porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y en los microporos [13].

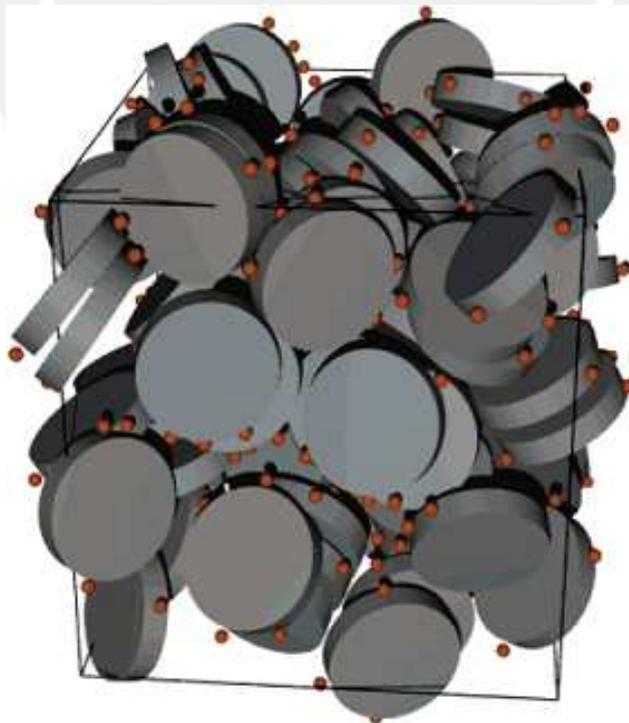


Figura 4. Representación esquemática del carbón activado de acuerdo a un modelo computarizado de Zegarra y Glandt [17].

En la superficie del carbón activado se encuentran ubicados diversos grupos funcionales (asociados con la acidez superficial) que definen las propiedades adsorbentes del carbón activado. La composición química depende esencialmente del contenido de heteroátomos, principalmente del contenido de oxígeno. Los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado le dan un carácter anfótero, por lo que puede ser ácido o básico. La carga en la superficie dependerá del pH de la solución y de las características superficiales del carbón activado (Figura 5). Una carga negativa resulta de la disociación de los grupos funcionales superficiales de oxígeno de carácter ácido, tales como los grupos carboxílicos y fenólicos, por lo tanto, produce centros ácidos del tipo Brönsted. En el caso de la carga positiva en carbones, ésta puede ser atribuida a los grupos funcionales superficiales con contenido de oxígeno de carácter básico [18].

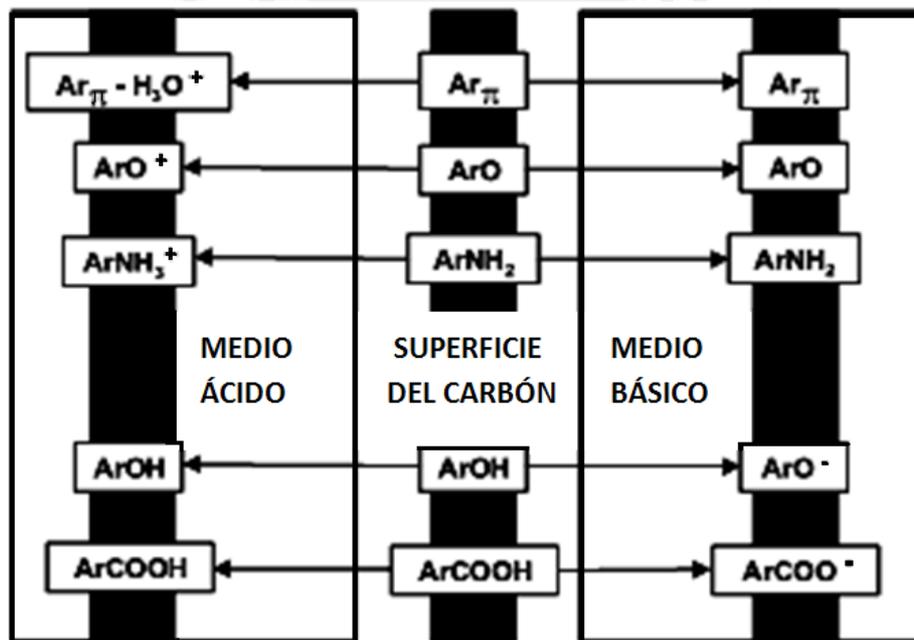


Figura 5. Grupos funcionales característicos en la superficie del carbón activado. Adaptado de Carlos Moreno Castilla, 2004 [18].

(A_r y A_{π} = grupo aromático)

I.5. MATERIALES PRECURSORES, SEMILLAS DE AGUAJE Y DE ACEITUNA

Los carbones activados pueden ser obtenidos a partir de diferentes materiales precursores, tales como carbón mineral, madera, semillas, cáscaras de frutas, llantas entre otros, los cuales presentan distintas propiedades físicas y químicas, incluso si son sometidos a las mismas condiciones de activación. La interacción entre el agente

activador incorporado y el material precursor es uno de los principales factores formadores de la estructura porosa característica del carbón activado. La diferencia en la reactividad a la hidrólisis ácida de los materiales precursores permite obtener las estructuras porosas únicas de los CA preparados con distintos precursores. Los precursores más reactivos en un entorno ácido requieren condiciones más suaves de activación para el desarrollo de la porosidad, principalmente para el desarrollo de mesoporos [19].

Entre los distintos materiales lignocelulósicos que pueden ser utilizados como potenciales precursores del carbón activado encontramos a los residuos provenientes de las semillas de aguaje y de aceituna. El aguaje es la fruta más importante en el mercado urbano de la Amazonía Baja. A pesar de que no es procesada a escala industrial, la fruta proporciona ingresos a un sector importante de la población de la selva [20, 21]. Se estima una demanda de 1 500 toneladas mensuales, es decir 50 toneladas diarias [21]. Sin embargo, la semilla de este fruto no tiene valor alguno. Por su parte, la producción de olivo en el Perú ha ido aumentando de 42471 toneladas en el año 2004 a 75001 toneladas en el 2010 [22] siendo el principal mercado la producción de aceitunas para el consumo de mesa. Por tales motivos, habría una buena disponibilidad de materia prima necesaria para la preparación de carbón activado a partir de la semilla de aguaje y de aceituna a una escala mayor.

I.6. ADSORBATO: CADMIO

I.6.1. Ocurrencia y aplicaciones

El cadmio es un elemento natural en la corteza terrestre. Usualmente se encuentra como mineral combinado con otros elementos tales como oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio) o azufre (sulfato y sulfuro de cadmio) [23].

El cadmio es usado principalmente para operaciones de chapado o recubrimiento de metales, que incluyen equipos de transporte, maquinarias y hornos, fotografía, y los recubrimientos de fósforos de los televisores de rayos catódicos. También es usado en baterías solares de níquel cadmio y en pigmentos [24].

La mayor fuente de contaminación del agua potable con cadmio es la corrosión de tuberías galvanizadas, erosión de depósitos naturales, descargas de refinerías de metales, el escurrimiento de desechos de baterías y pinturas [24].

I.6.2. Toxicidad

Los metales pesados son tóxicos para la flora acuática, los animales y los seres humanos incluso a concentraciones relativamente bajas. Entre ellos, el cadmio, como Cd^{2+} , es capaz de ser asimilado, almacenado y concentrado por los organismos. El cadmio es no biodegradable y viaja a través de la cadena alimenticia. En humanos se ha reportado náusea y vómitos a niveles de 15 ppm de Cd^{2+} . La intoxicación severa presenta síntomas a concentraciones de 10 a 326 ppm de Cd^{2+} . El riñón es el blanco crítico después de la ingestión (disfunción renal, hipertensión y anemia), también puede causar diarrea, problemas pulmonares crónicos y deformación del esqueleto [25]. Además, tiene un tiempo de vida biológico medio de 10 a 35 años en humanos. Hay evidencia de que el cadmio es un carcinogénico al asimilarse por inhalación (IARC, International Agency for Research of Cancer) [26].

La Guía para la calidad del agua potable, publicada en 1993 por la Organización Mundial de la Salud, estableció un valor de referencia límite de $0,003\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cadmio basándose en la ingesta semanal tolerable provisional (ISTP) establecida por la Joint Food and Agriculture Organization / World Health Administration (FAO/WHO) Expert Committee on Food Additives (JECFA) [26]. De acuerdo a la legislación Peruana el límite máximo permisible de cadmio en agua potable es de $0,003\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [2].

Debido a su frecuencia, toxicidad y exposición potencial para los seres humanos, el cadmio se encuentra dentro de “La Lista de Prioridades Nacionales” publicadas por la Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) y la Environmental Protection Agency (EPA) en el año 2011, ubicándose como uno de los metales más peligrosos [1], como se muestra en el Anexo 1 -Tabla 22.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. ANÁLISIS DE MATERIAL PRECURSOR

Los materiales precursores utilizados en este trabajo de tesis son las semillas de aguaje y de aceituna. El aguaje es un fruto de la selva que fue recolectado en el Departamento de Ucayali. Las aceitunas fueron recolectadas en el Departamento de Arequipa.

II.1.1. Identificación taxonómica de los materiales precursores

Los materiales precursores empleados pertenecen a la clase de angiospermas o plantas con flores, las cuales poseen semillas que se forman dentro de una estructura cerrada, el ovario, que da origen al fruto. Las angiospermas se dividen en dos grandes grupos: monocotiledóneas y dicotiledóneas. La semilla de aguaje pertenece a la clase de la *Liliopsida* (monocotiledóneas) y la subclase de los *Arecidae*, mientras que la semilla de aceituna pertenece a la clase de *magnoliopsida* (dicotiledóneas) y a la subclase de la *Asteridae* [27].

La identificación taxonómica de las semillas de aguaje y de aceituna se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Clasificación taxonómica del aguaje y la aceituna

	Semilla de Aguaje (28)	Semilla de Aceituna (29)
División	<i>Magnoliophyta</i>	<i>Magnoliophyta</i>
Clase	<i>Liliopsida</i>	<i>Magnoliopsida</i>
Sub clase	<i>Arecidae</i>	<i>Asteridae</i>
Orden	<i>Arecales</i>	<i>Escrofulariáceas</i>
Familia	<i>Arecaceae</i>	<i>Oleaceae</i>
Sub Familia	<i>Calamaoideae</i>	<i>Oleoideae</i>
Tribu	<i>Lepidocaryeae</i>	<i>Oleae</i>
Genero	<i>Mauritia</i>	<i>Olea</i>
Especie	<i>Mauritia flexuosa</i>	<i>Olea europea</i>



Figura 6. Frutos de aguaje (derecha) y de aceituna (izquierda).

II.1.2. Imágenes por estereoscopio

Para poder distinguir mejor la forma como están constituidas las semillas se tomaron diversas imágenes mediante el uso de un estereoscopio Stemi modelo DV4, ubicado en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de la Universidad Peruana Cayetano Heredia. Los ensayos se realizaron con un aumento máximo de 32.



Figura 7. Foto de aguaje: endospermo (interior, izquierda) y testa (recubrimiento, derecha).

En la figura 7-derecha se puede observar el recubrimiento marrón de la semilla de aguaje conocido como testa. Se presenta en una forma lisa y está constituida por una capa muy delgada. En la figura 7-izquierda se aprecia el interior de la semilla, conocido como endospermo, que es de color blanco, con una textura muy densa y compacta. El endospermo contiene la reserva de alimentos de la semilla, es rico en lípidos y carbohidratos [30] como celulosa y hemicelulosa [31].

En el caso de la semilla de aceituna, en la figura 8-izquierda se observa la parte interna de la semilla de la aceituna constituido por una superficie lisa y de textura

compacta. En la figura 8-derecha, se aprecia la parte externa de la semilla que presenta una superficie irregular, acorazada y dura.



Figura 8. Foto de semilla de aceituna: parte interior (interior, izquierda) y exterior (exterior, derecha).

II.1.3. Análisis de humedad, ceniza, volátiles y contenido de lignina.

II.1.3.1. Contenido de humedad

El material precursor fue fraccionado previamente con un tamaño menor a 10mm y se pesó 5g. La muestra se colocó en la estufa a 110°C por un tiempo de 60min; inmediatamente después, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se introdujo en el desecador antes de ser pesado. El porcentaje de humedad se determinó mediante la siguiente fórmula [32]:

$$\text{Humedad, (\%)} = [(A-B)/A] \times 100$$

donde: A= peso del material precursor inicial, g,
 B= peso del material precursor después, g.

II.1.3.2. Contenido de ceniza

Se utilizó aproximadamente 5g del material precursor fraccionado. Los ensayos se hicieron por duplicado. El material precursor fue colocado en una cápsula de porcelana e introducido en un horno a una temperatura de 700°C durante 60min. Finalizado el tiempo, la muestra fue retirada del horno y enfriada dentro de un desecador antes de ser pesada. De acuerdo a la norma de la American Society for Testing and Materials D 3174 – 04 (Norma ASTM D 3174 – 04) [33], el porcentaje de ceniza se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Ceniza, (\%)} = [(A-B)/C] \times 100$$

donde: A = peso de la cápsula y residuo de ceniza, g,

B = peso de la cápsula vacía, g,

C = peso inicial del material precursor usado para el análisis, g.

II.1.3.3. Contenido de material volátil

Para el análisis del contenido de material volátil se utilizó aproximadamente 4g de material precursor. La muestra fue colocada en una cápsula e introducida en un horno a 700°C durante 15min. El porcentaje de material volátil se calculó según la Norma ASTM D 3175 – 02[34], mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Peso perdido, (\%)} = [(A-B)/A] \times 100$$

donde: A = peso de la muestra inicial, g,

B = peso de la muestra luego de calcinar, g.

$$\text{Contenido de material volátil, (\%)} = C - D$$

donde: C = peso perdido, %,

D = humedad, %.

II.1.3.4 Contenido de lignina

La extracción del contenido de lignina tanto de la semilla de aguaje como de aceituna se realizó en dos etapas. La primera etapa consistió en una extracción de las ceras y grasas y la segunda permitió extraer la lignina, la cual es insoluble en un medio ácido.

- Método para la extracción de las ceras y grasas.

Previo a la extracción, las semillas de aguaje y de aceituna fueron fraccionadas y molidas finamente. Las partículas fueron tamizadas utilizando una malla número 60 (U.S.A. Standard Test Sieve – ASTM E 11, con una abertura de poros de 0,0098 pulgadas). Las muestras fueron tratadas de acuerdo al método ASTM D-1105-96 [35] para obtener un material libre de extractos, es decir, libre de sustancias solubles en solventes neutros tales como: ceras, grasas, algunas resinas y parte de la goma.

El procedimiento consistió en pesar 1g de la materia prima (semilla de fruta), ésta fue colocada dentro de una bolsa hecha con papel filtro. La bolsa se colocó en un extractor *soxhlet* y se hizo la extracción de la cera y grasas utilizando 120mL de una mezcla de etanol:tolueno (2:1) hasta que la solución estuvo incolora. Posteriormente, para remover el tolueno, el material se lavó varias veces con 50mL de etanol aproximadamente y se filtró al vacío. La extracción continuó en el *soxhlet* adicionando 120 mL de etanol al 95% hasta que la solución se volvió incolora. Las bolsas de filtro se lavaron con abundante agua destilada en caliente para extraer taninos, gomas, azúcares, almidón y materia colorante. Finalmente, el producto resultante después de la extracción se secó al aire y se obtuvo un material libre de extractos.

- Extracción de la lignina

El producto obtenido en la primera etapa fue utilizado para separar la lignina insoluble presente en el material de partida, aplicando el método ASTM D 1106 – 96 (Reaprobado 2007) [36]. La muestra libre de extractos obtenida previamente se colocó en un vaso de precipitado de 50mL y se agregó 15mL de H_2SO_4 al 72%. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 2h en un baño con hielo. Posteriormente, la mezcla fue transferida a un balón de 1L y se diluyó la solución con 560mL de H_2O para obtener una solución de H_2SO_4 al 3%, la cual se mantuvo en reflujo durante 4h para favorecer la separación de la lignina. Finalmente, la lignina aislada se filtró y lavó con abundante agua destilada.

II.2. PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

El material precursor usado (semilla de aguaje y de aceituna) fue fraccionado en partículas con un tamaño aproximado de 5mm, luego fue secado por 24 horas en una estufa a 80°C. En el caso de la semilla de aceituna, luego de ser fraccionada se retiró la almendra del interior de la semilla.

El proceso de preparación del carbón activado consta de dos etapas importantes: la impregnación utilizando una gente activante y la activación mediante un tratamiento térmico.

II.2.1. Impregnación

Se pesó 50g del material precursor y se mezcló con 200mL de una solución con una concentración determinada de ácido fosfórico (H_3PO_4) a fin de obtener tres razones de impregnación distintas: 0,75 ,1 y 1,5 $g_{H_3PO_4} / g_{precursor}$. Primero, la mezcla se mantuvo en

agitación a temperatura ambiente durante 3h. A continuación, se elevó la temperatura hasta 85°C durante 2h en agitación constante. El material precursor impregnado con el ácido, fue deshidratado aplicando vacío a una temperatura de 80°C utilizando un evaporador rotatorio Buchi modelo 102. Finalmente, la muestra fue introducida dentro de la estufa a 85°C a fin de eliminar el agua remanente y alcanzar un peso constante.

II.2.2. Activación térmica

Se introdujo 30 g del material impregnado seco dentro de un reactor tubular de acero inoxidable en forma de U de 3 cm de diámetro. El reactor fue colocado dentro de un horno y se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura de activación deseada. Durante el proceso de activación se mantuvo un flujo de nitrógeno de 100 cm³.min⁻¹ a través del reactor, a fin de crear una atmósfera inerte y eliminar por arrastre los vapores formados. El flujo de nitrógeno se mantuvo por 3 horas adicionales tras concluir el proceso de activación. Se consideró 3 temperaturas de activación distintas: 400, 500 y 600°C. La temperatura de activación se alcanzó por medio de la siguiente rampa de temperatura: 200°C por 30min, 300°C por 30 min y a la temperatura de activación por 60min.



Figura 9. Etapas de preparación de los CA: Impregnación (derecha) y activación (izquierda).

II.2.3. Lavado, secado y tamizado

El carbón activado fue lavado con abundante agua desmineralizada hasta alcanzar un pH = 5 (pH del agua desmineralizada del laboratorio) y secado en la estufa a 80 °C por 24 horas. Luego, fue molido en un mortero y tamizado usando una malla número 60 (U.S.A. Standard Test Sieve – ASTM E 11, con una abertura de poros de la malla de 0,0098 pulgadas).

En la Figura 10 se presenta el diagrama de flujo del proceso de preparación de los CA.

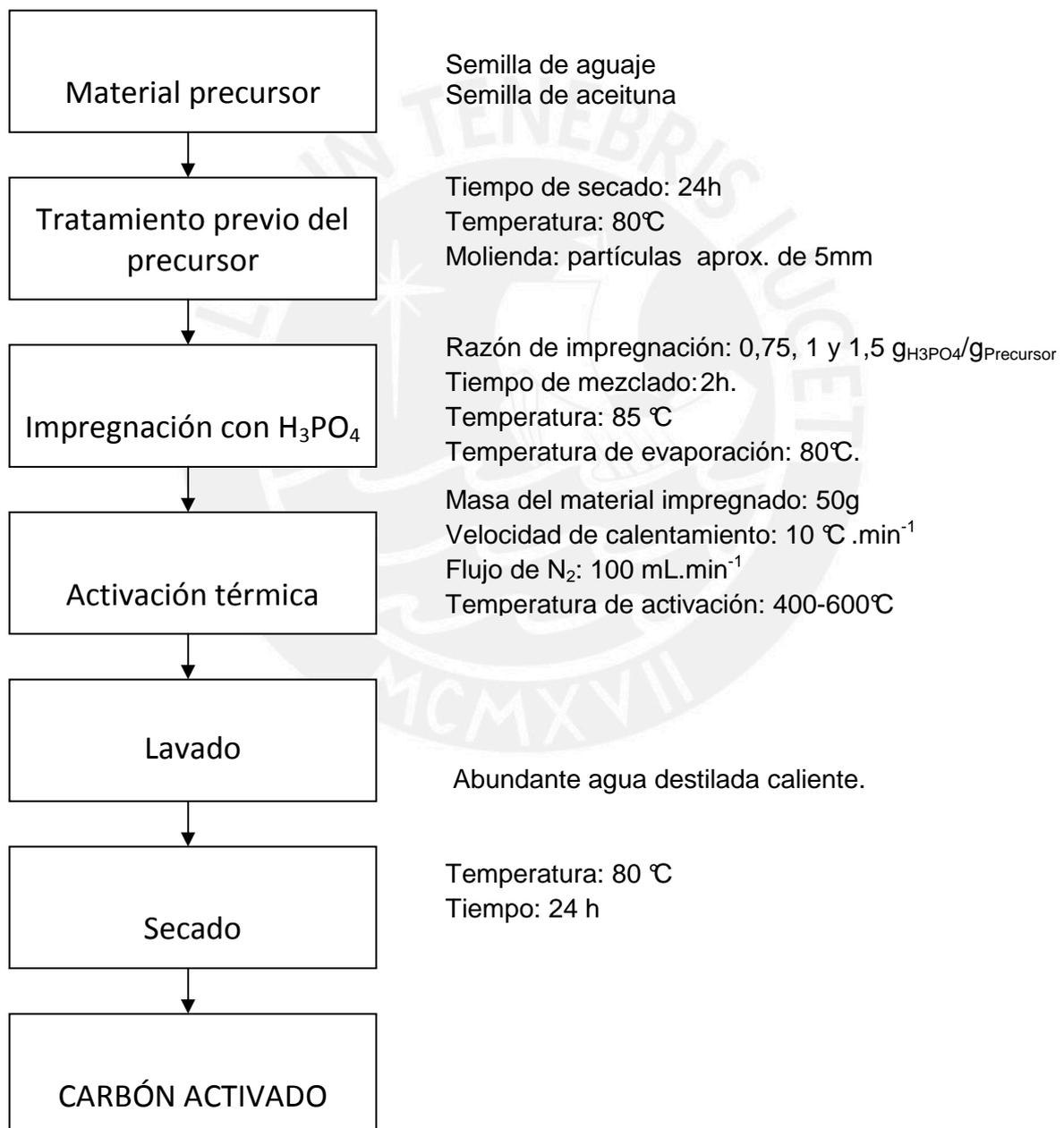


Figura 10. Diagrama de flujo del proceso utilizado para la preparación de carbón activado.

II.3. Nomenclatura

En el desarrollo del trabajo de investigación se utilizó la siguiente nomenclatura para los materiales sintetizados: AG = aguaje y AC = aceituna, para la identificación del material precursor utilizado; los números siguientes indican la razón de impregnación y la temperatura de activación, respectivamente. Por ejemplo, la muestra AG0,75_600 se preparó usando como materia prima al aguaje, a una razón de impregnación de 0,75 y se activó a 600°C. En la Tabla 2 se muestran los CA y las condiciones empleadas en su preparación.

Tabla 2. Lista de los CA y sus correspondientes condiciones de preparación.

Nomenclatura	Material precursor	Temperatura de activación (°C)	Grado de impregnación (g _{H3PO4} /g _{Precursor})
AG1_400	Aguaje	400	1
AG1_500	Aguaje	500	1
AG1_600	Aguaje	600	1
AG0,75_600	Aguaje	600	0,75
AG1,5_500	Aguaje	600	1,5
AC1_400	Aceituna	400	1
AC1_500	Aceituna	500	1
AC1_600	Aceituna	600	1
AC0,75_600	Aceituna	600	0,75
AC1,5_500	Aceituna	600	1,5

Condiciones de preparación adicionales: agente impregnante: ácido fosfórico; velocidad de calentamiento: 10 °C.min⁻¹; tiempo de activación: 60 min; flujo de N₂: 100cm³.min⁻¹.

II.4. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

II.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico se realizó en un microscopio electrónico de barrido Phillips modelo 50, ubicado en el Laboratorio de Microscopía de la Universidad Nacional de Ingeniería. Una pequeña muestra se recubrió con oro utilizando un metalizador, el cual permitió la deposición de varias capas conductoras finas y uniformes por ionización. El material recubierto con oro fue colocado dentro del equipo de SEM.

II.4.2. Análisis termogravimétrico

Los ensayos se realizaron en un equipo LINSEIS STA-PT modelo 1600, ubicado en el Laboratorio de Cerámica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Para los análisis se pesó 25mg de la muestra en polvo, la cual fue sometida a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar una temperatura de 550°C , en una atmósfera de argón, con un flujo de $4\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

II.4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Este método proporciona información acerca de los grupos funcionales superficiales presentes en el precursor y en los CA. Los ensayos se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100, ubicado en la Sección Química de la PUCP, lográndose determinar los grupos funcionales presentes en la superficie de los CA variando el rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Las muestras fueron pulverizadas y mezcladas con $\text{KBr}_{(s)}$ en un mortero de ágata. Posteriormente, se secaron en una estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora antes de ser analizadas. Finalmente, se utilizó una prensa para formar pastillas y realizar el barrido en el espectrofotómetro Perkin Elmer.

II.4.4. Método de titulación Boehm

El método de titulación de Boehm se basa en la neutralización de los centros ácidos presentes en la superficie del carbón activado empleando una base fuerte como el NaOH. Para ello, se pesó aproximadamente $0,25\text{g}$ de carbón activado y se mezcló con 50mL de una solución estandarizada de NaOH $0,1\text{N}$ en un matraz de 250mL . La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas (Agitador múltiple: Thomas Scientific – Multistirr 9) y la abertura del matraz se recubrió con *parafilm*. Luego, se filtraron las

soluciones y se titularon dos alícuotas de 20mL con un solución de HCl 0,1N, usando verde de bromocresol como indicador.

II.4.5. Adsorción – desorción de N₂

El análisis textural (área superficial y distribución de poros) de las muestras se realizó aplicando la técnica de adsorción-desorción de N₂ en el equipo Gemini VII 2390 V1.02, ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Mediante esta técnica se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ de todos los CA. Las isotermas se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N₂ versus la presión relativa p/p₀.

A partir de las isotermas de N₂ se calculó el área superficial específica (S_{BET}) usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET, Ecuación 9) con una presión relativa que variaba entre 0,01 a 0,3. (Anexo 2 - Ejemplo: Cálculo del área superficial de la muestra AG1_400).

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad \text{Ecuación 10}$$

El volumen y área microporosa se determinó utilizando el método *t*-plot (la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida vs. volumen adsorbido), aplicando la siguiente fórmula:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right]^{0,5} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde *t* (nm) es la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida de N₂ como una función de la p/p₀.

II.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Los ensayos se llevaron a cabo en un sistema por lotes o “batch”. En todos los casos se utilizó un peso aproximado de 0,015g de carbón activado, el cual se colocó en 20mL de una solución de cadmio (II). Las soluciones de cadmio se prepararon a partir de un estándar de Cd(NO₃)₂ en HNO₃ de 1000 ppm. Posteriormente, se dejaron en agitación a un tiempo determinado utilizando un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistirrer 15, agitación dial 3) a temperatura ambiente. Las soluciones se filtraron y

las concentraciones se determinaron usando un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer modelo 3110, ubicado en la Sección Química de la PUCP, con una flama de aire-acetileno a una longitud de onda de 228,8 nm.

II.5.1. Influencia de la naturaleza del precursor, de las condiciones de preparación del carbón y pH de la solución de cadmio (II).

II.5.1.1. Influencia de la naturaleza del material precursor

Las características de porosidad y acidez de la superficie del carbón activado van a depender del tipo de material precursor utilizado para síntesis. Un precursor adecuado debe tener un bajo contenido de cenizas, alta densidad de empaquetamiento, alto contenido de carbono fijo y de materia volátil que permita el desarrollo de la porosidad durante la activación.

La naturaleza de los materiales lignocelulósicos empleados influye en la formación de diferentes grupos funcionales superficiales en el carbón activado resultante. En este estudio, se han empleado semillas de aguaje, las cuales pertenecen a la familia de las monocotiledóneas y que contiene en su composición principalmente hemicelulosa. Por su parte, las semillas de aceituna pertenecen a la familia de las dicotiledóneas y presentan un alto contenido de lignina en su composición. Se analizó el comportamiento de los CA resultantes en la adsorción de cadmio bajo idénticas condiciones de preparación.

II.5.1.2. Influencia de la temperatura de activación y de la razón de activación

Se prepararon CA a partir de aguaje y de aceituna a un grado de impregnación igual a $1 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$ y a tres diferentes temperaturas de activación: 400, 500 y 600°C. Posteriormente, se realizó la preparación de CA con razones de impregnación de 0,75, 1,0 y 1,5 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$ a una temperatura de activación de 600°C. Se evaluó la influencia de mencionados parámetros en la remoción de cadmio y se determinó las condiciones de síntesis que produjeron los CA más eficientes en la remoción de dicho metal en una solución acuosa a un pH de 2 y 5.

II.5.1.3. Variación del pH de la solución

Se realizaron las pruebas de cinética de adsorción con todos los CA a una concentración de 20 ppm de cadmio y utilizando una solución a pH 2. La comparación de las capacidades de adsorción en el equilibrio permitió establecer que los carbones activados a la temperatura de 600°C presentaron las mayores propiedades adsorbentes en cada serie. Según al resultado anterior se determinaron las isotermas

de adsorción de los carbones activados a 600°C en un rango de concentración entre 2 y 80ppm de cadmio. Finalmente, el estudio comparativo del efecto del pH de la solución (a dos valores 2 y 5), se realizó con las muestras AG0,75_600 y AC1_600, que fueron los mejores carbones activados de cada serie. En esta parte del estudio, el pH de la solución se controló utilizando soluciones diluidas de NaOH y HCl.



III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. ANÁLISIS DE LOS MATERIALES PRECURSORES

III.1.1. Análisis de humedad, material volátil y ceniza

Se han utilizado dos materiales precursores: semillas de aguaje y semillas de aceituna. Ambos materiales tienen una consistencia muy compacta (duros al tacto) y resistentes al fraccionamiento.

Los valores promedio de los resultados obtenidos de humedad, material volátil y ceniza de los materiales precursores se presentan en la Tabla 3 y fueron calculados siguiendo el procedimiento descrito en el ítem II.1.3. (En el Anexo 3 se muestran los resultados detallados del análisis de humedad, material volátil y cenizas de los precursores). Las semillas de aguaje y de aceituna presentan un similar contenido de volátiles con 81,6 y 80,9% del peso total del material respectivamente. Sin embargo, dado que el contenido de volátiles se forma a partir de la descomposición de la lignina, celulosa, y hemicelulosa, dichos valores no implican que estos compuestos se encuentren en la misma proporción.

De acuerdo al método descrito en el punto II.1.3.4 para la obtención de lignina, tomando como base 1g de precursor, se encontró que el contenido de lignina fue de 6,5% y 19,5% para la semilla de aguaje y de aceituna, respectivamente. Esto confirma lo indicado en el párrafo anterior.

Tabla 3. Análisis próximo de los precursores estudiados y referenciales.

Análisis % en peso	Semillas de Aguaje	Semillas de Aceituna	Cono de conífera(14)	Cáscara de coco(37)
Humedad	8,4	12,9	9,6	7,9
Volátiles	81,6	80,9	77,8	72,5
Ceniza	2,5	0,73	0,9	1,1
Carbono Fijo	7,5	5,47	11,7	18,5
Lignina	6,5	19,5		

Los valores del contenido de material volátil fueron mayores en comparación con otros materiales precursores, tales como el cono de conífera y la cáscara de coco. Esto repercute en los resultados de carbono fijo de los materiales precursores empleados, los cuales fueron menores a los reportados en el cono de conífera (11,7%) y la cáscara de coco (18,5%). Los valores de ceniza de estos materiales se asemejan a los obtenidos para la aceituna.

En líneas generales, se puede establecer que las semillas de aguaje y de aceituna poseen alta densidad de empaquetamiento, alto contenido de material volátil y relativamente bajo contenido de cenizas y carbono fijo, lo que demuestra que son precursores adecuados para preparar CA.

Los valores de los rendimientos obtenidos en la preparación de los distintos carbones activados se presentan en el Anexo 4. De acuerdo a estos resultados se determinó que el rendimiento a CA obtenido a partir de la semilla de aguaje se redujo de un 45% a 36% al aumentar la temperatura de activación. Por otro lado, utilizando la semilla de aceituna el rendimiento de carbón activado se mantuvo alrededor del 37% en toda la serie AC.

III.2.1 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

En las Figuras 11 y 12 se presentan las curvas del análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) de los materiales precursores utilizados en la preparación de los CA. En todos los casos se utilizó una masa inicial de 25 g de muestra. Los análisis térmicos se realizaron en el rango de temperatura de 40°C hasta aproximadamente 570°C, en un flujo continuo de argón. Los procesos de descomposición térmica que se observan por los cambios en la dirección de la gráfica ATG se aprecian con mayor precisión en la curva del análisis térmico diferencial (ATD) correspondiente.

Ambos precursores presentaron varias etapas de pérdida de peso, la primera etapa ocurre entre 40 y 163°C para la semilla de aguaje (Figura 11) y entre 40 y 155°C para la semilla de aceituna (Figura 12), todo lo cual representa aproximadamente un 12% del peso de los materiales precursores. Esta etapa es asociada con la pérdida del agua fisisorbida, que es confirmada por la formación en ambos precursores de un pico intenso y endotérmico en la curva ATD correspondiente, con un máximo alrededor de 80°C.

En la segunda etapa, el aguaje presenta una pérdida del 47% la cual se produce en una sola etapa en el rango entre 163 a 307°C, con una caída brusca la cual es asociada en la curva ATD con un pico endotérmico a 285°C y se atribuye principalmente a la degradación de la hemicelulosa. Por otro lado, la semilla de la aceituna presenta una pérdida en dos etapas: entre 155°C hasta 257°C con una pérdida de 11,85%, luego se observa que la curva ATG sigue descendiendo paulatinamente hasta 333°C, con una pérdida adicional de 22,76% (Figura 12). En la curva ATD, el punto de inflexión a 257°C forma un pico exotérmico que puede estar asociado a la formación de material volátil en la forma de CO₂, CH₄ y H₂O, por la posible degradación de los biopolímeros hemicelulosa y lignina, este último contribuye debido a su mayor presencia en dicho material, en concordancia con lo determinado en el análisis químico reportado en la Tabla 3.

En la tercera etapa, entre 307 a 377°C, en la semilla de aguaje se produce una pérdida de peso equivalente al 12,57%. No se observa la formación de ningún pico en la curva ATD. En este rango de temperatura se produce principalmente la descomposición de la celulosa.

En el caso de la semilla de aceituna se aprecia una pérdida del 7% entre 334°C a 380°C, y en la curva ATD correspondiente se observa la formación de un pequeño pico exotérmico, que se atribuye a la formación de CO₂, CH₄ y H₂O y a la descomposición de la celulosa y de la lignina.

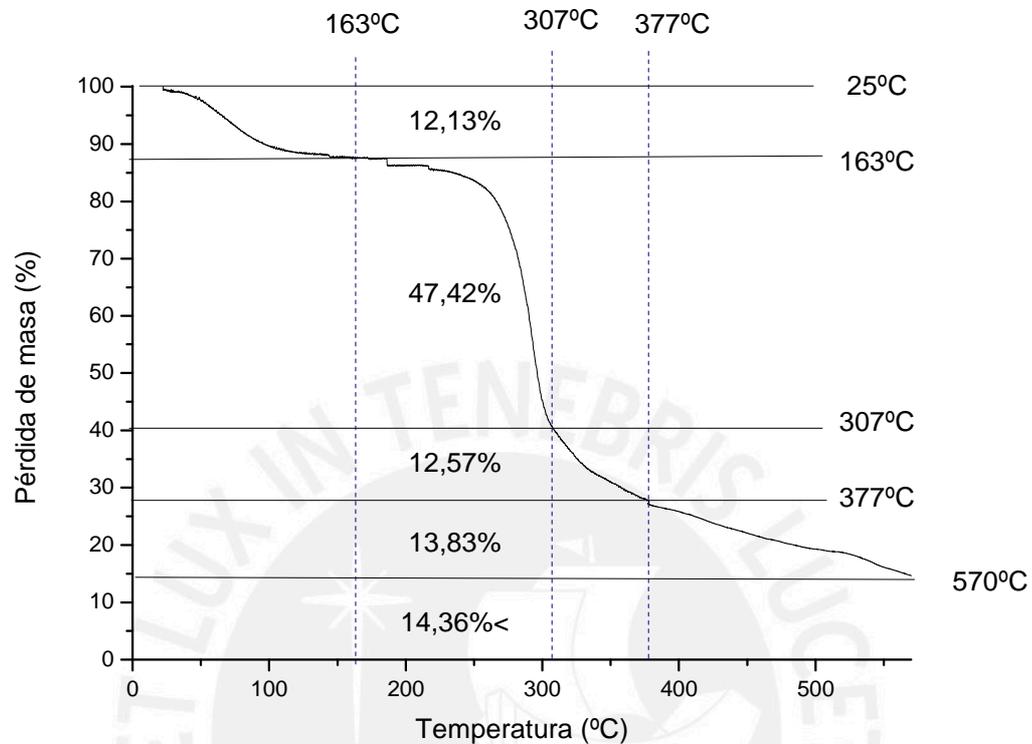
En la siguiente etapa, se produce la descomposición de la lignina restante, en el caso de la semilla de aguaje presenta una disminución del 13,83% de su peso al incrementarse la temperatura de 391 a 570°C, en tanto que la semilla de aceituna presenta una pérdida de peso del 13,99 % en el rango entre 380 a 570°C.

A mayores temperaturas tienen lugar algunas reacciones de condensación aromática entre las moléculas adyacentes, de tal forma que continúa la evolución de productos volátiles: CO₂, CH₄ y H₂O. En esta última etapa, el peso restante para la semilla de aguaje fue de 14,36%, en tanto que para la semilla de aceituna fue de 31,38%. Esta diferencia puede atribuirse posiblemente al mayor contenido de lignina en la aceituna.

Los resultados fueron comparables con los obtenidos por Yang et al. [38], quienes realizaron un estudio termogravimétrico de la celulosa, hemicelulosa y lignina puras, ellos establecieron tres rangos de temperatura en que se producía la descomposición térmica de cada biopolímero, así, entre 220–315°C se asoció a la pérdida de peso de la hemicelulosa y la descomposición parcial de la lignina; entre 315-400°C lo

atribuyeron a la pérdida de celulosa y lignina restante; y finalmente por encima de los 391°C hasta 900°C se asoció a descomposición total de la lignina [38].

A) Semilla de aguaje



B) Semilla de aguaje

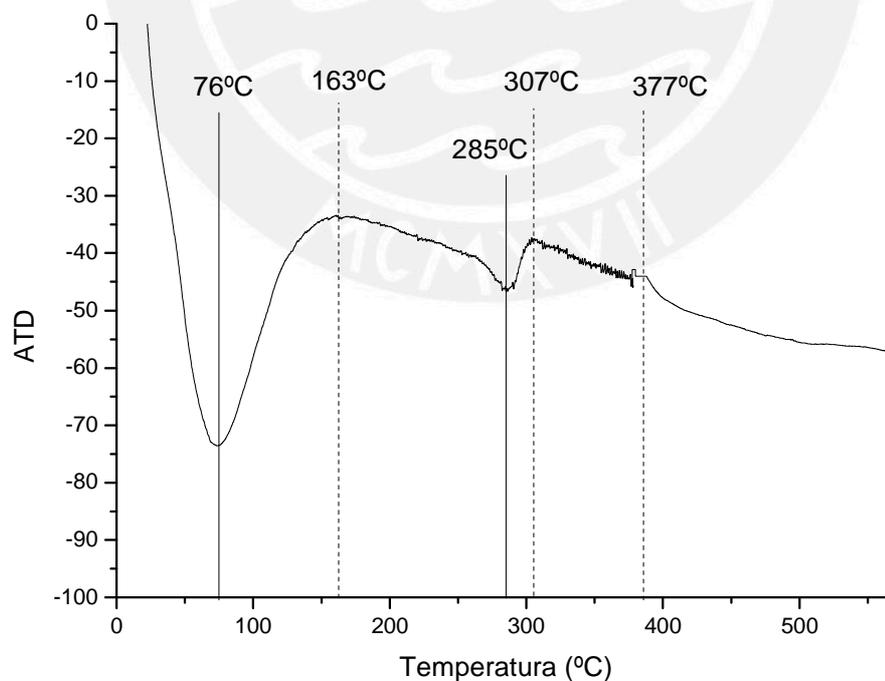
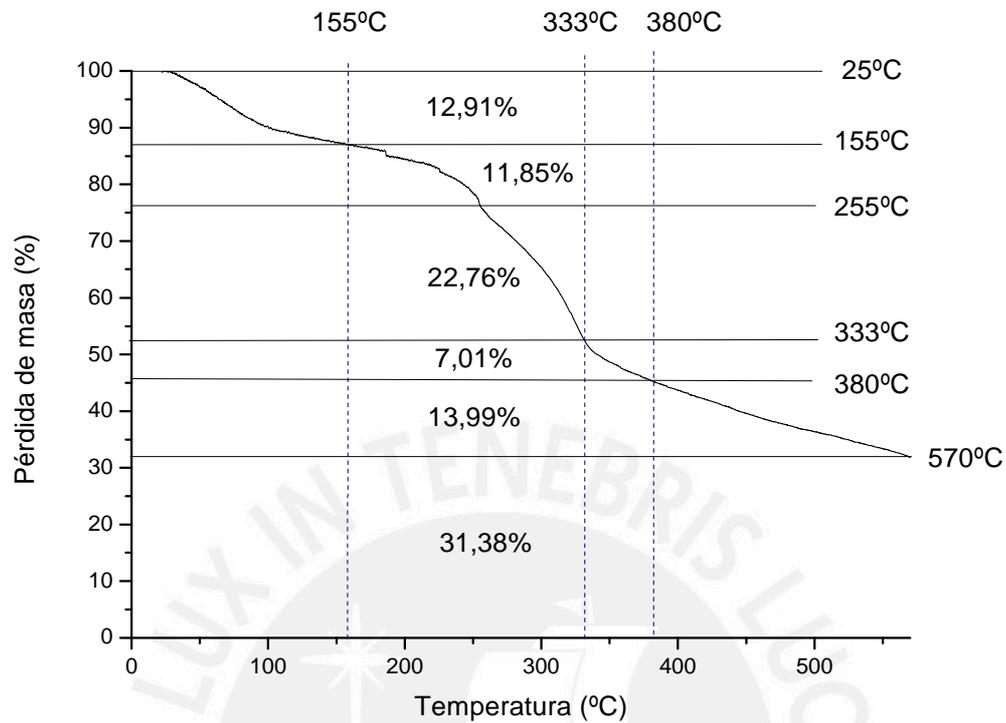


Figura 11. A) Análisis termogravimétrico (ATG) y B) análisis térmico diferencial (ATD) de la semilla de aguaje.

A) Semilla de aceituna



B) Semilla de aceituna

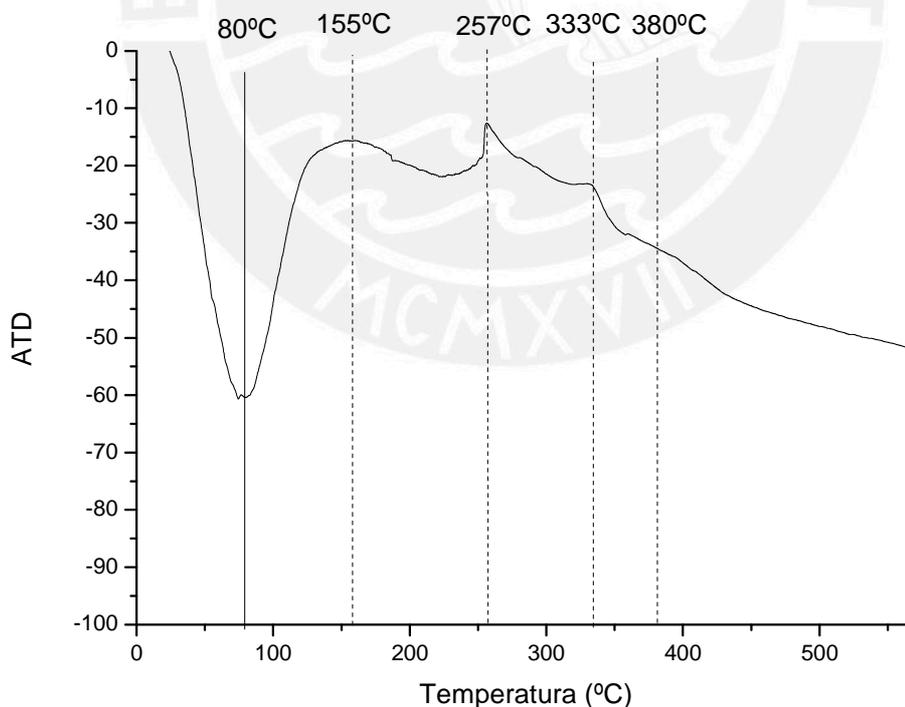


Figura 12. A) Análisis termogravimétrico (ATG) y B) análisis térmico diferencial (ATD) de la semilla de aceituna.

III.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

III.3.1. Análisis morfológico de los materiales precursores

La Figura 13 presenta las microfotografías obtenidas mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) de las semillas de aguaje y de aceituna. Se observa que ambos precursores presentan una morfología muy diferente. La semilla de aguaje presenta una estructura homogénea y ordenada en forma de láminas rectangulares alargadas con poros grandes entre las láminas, mientras que la semilla de aceituna presenta una estructura formada por arreglos laminares en forma de escamas agrupados en forma irregular y no se aprecia claramente la formación de poros.

Se puede establecer por las características morfológicas que presentan los materiales precursores que durante la etapa de activación el ácido fosfórico va a tener mayor facilidad de difusión a través de la semilla de aguaje, debido a que ésta presenta mayor porosidad que la semilla de aceituna. Los resultados texturales posteriores permitirán confirmar estas observaciones preliminares.

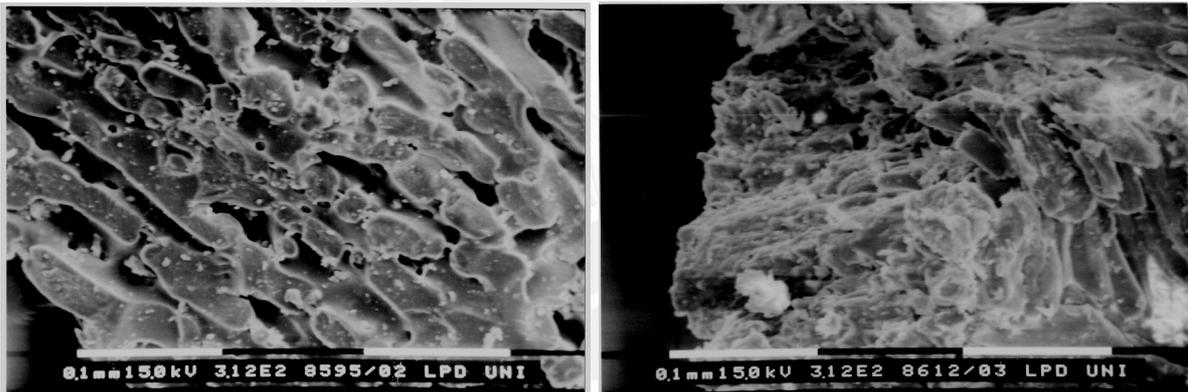


Figura 13. Microfotografías SEM de la semilla de aguaje (izquierda) y de la semilla de aceituna (derecha). Ampliación: 312x.

III.3.2. Análisis morfológico de los carbones activados

A continuación se presenta la microfotografía de los CA obtenidos con semilla de aguaje (AG0,75_600; AG1_600) y semilla de aceituna (AC0,75_600 y AC1_600) a las mismas condiciones de preparación.

III.3.2.1. Carbones activados AG0,75_600 y AC0,75_600

En la Figura 14 se puede observar las microfotografías de la muestra AG0,75_600 (lado izquierdo) y AC0,75_600 (lado derecho) en tres diferentes aumentos: 150x, 1010x y 5000x vistas desde arriba hacia abajo. A un aumento de 126x ya se logra evidenciar

una gran diferencia entre la porosidad de ambos materiales. La superficie del carbón AG0,75_600 se presenta en forma de un panal de abejas, mientras que AC0,75_600 aparentemente no presenta una estructura porosa. Se puede establecer que la porosidad en AG0,75_600 se ha desarrollado completamente a estas condiciones. Al aumentar la ampliación a 1010x en AG0,75_600 se observa la presencia de poros de $8\mu\text{m}$ dentro de las cavidades formadas en su superficie. Del otro lado, en AC0,75_600 ya empieza a observarse presencia de poros de 7,5 a $0,83\mu\text{m}$. Además, se puede observar cavidades incipientes que no llegaron a transformarse en poros, lo que implicaría que estas condiciones no son las adecuadas para el desarrollo de la porosidad en la semilla de aceituna.

La ampliación a 5000x permite observar en la muestra la clara formación de los poros de $8,15\mu\text{m}$ en AG0,75_600 y la presencia de poros más pequeños que alcanzan los $0,13\mu\text{m}$. En AC0,75_600 se puede observar una superficie regular con poros de $0,11\mu\text{m}$.

III.3.2.2. Carbones activados AG1_600 y AC1_600

En la Figura 15 se presenta las microfotografías correspondientes a las muestras AG1_600 (lado izquierdo) y AC1_600 (lado derecho) con ampliaciones de 326x, 1010x y 5000x vistas desde arriba hacia abajo.

Con un aumento de 126x, AG1_600 muestra una superficie muy irregular sin la presencia de canales. En el caso de AC1_600, la superficie se muestra más homogénea y con menor porosidad.

La ampliación a 1010x permite observar la presencia de poros en ambos materiales. En AG1_600 se observa la superficie con poros de $5\mu\text{m}$. Comparativamente, en la superficie de AC1_600 se observa una mayor irregularidad con la presencia de poros de diferentes tamaños: 0,5; 1,7 y $2\mu\text{m}$. Las condiciones para la aceituna se vuelven más favorables, ya que se observa una mayor formación de poros.

Con un aumento de 5000x se aprecia claramente en AG1_600 la formación de poros de $5,16\mu\text{m}$ y poros pequeños de $0,15\mu\text{m}$. Por el contrario, AC1_600 presenta una gran diversidad de tamaños de poros que varía entre: 2,0; 1,0; 0,65; 0,13 y $0,1\mu\text{m}$.

En base a estas observaciones se puede establecer que las condiciones de activación fueron más favorables para la formación de una estructura porosa en la semilla de aguaje que con la semilla de aceituna, lo cual concuerda con lo esperado de acuerdo a la morfología inicial que presentan ambos materiales precursores en la Figura 13.

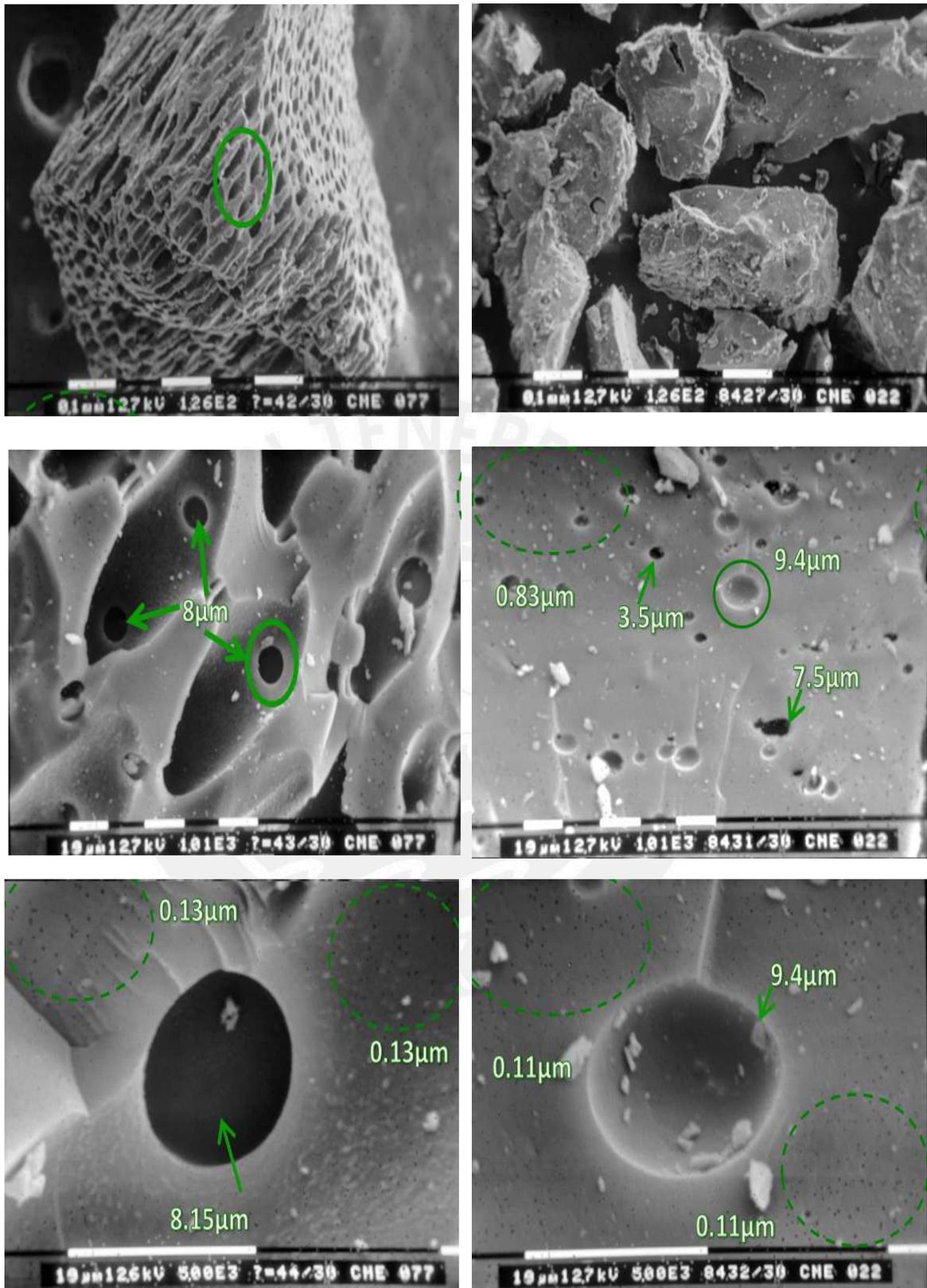


Figura 14. Microfotografía de AG0,75_600 (lado izquierdo) y AC0,75_600 (lado derecho). Aumentos de 126x, 1010x y 5000x.

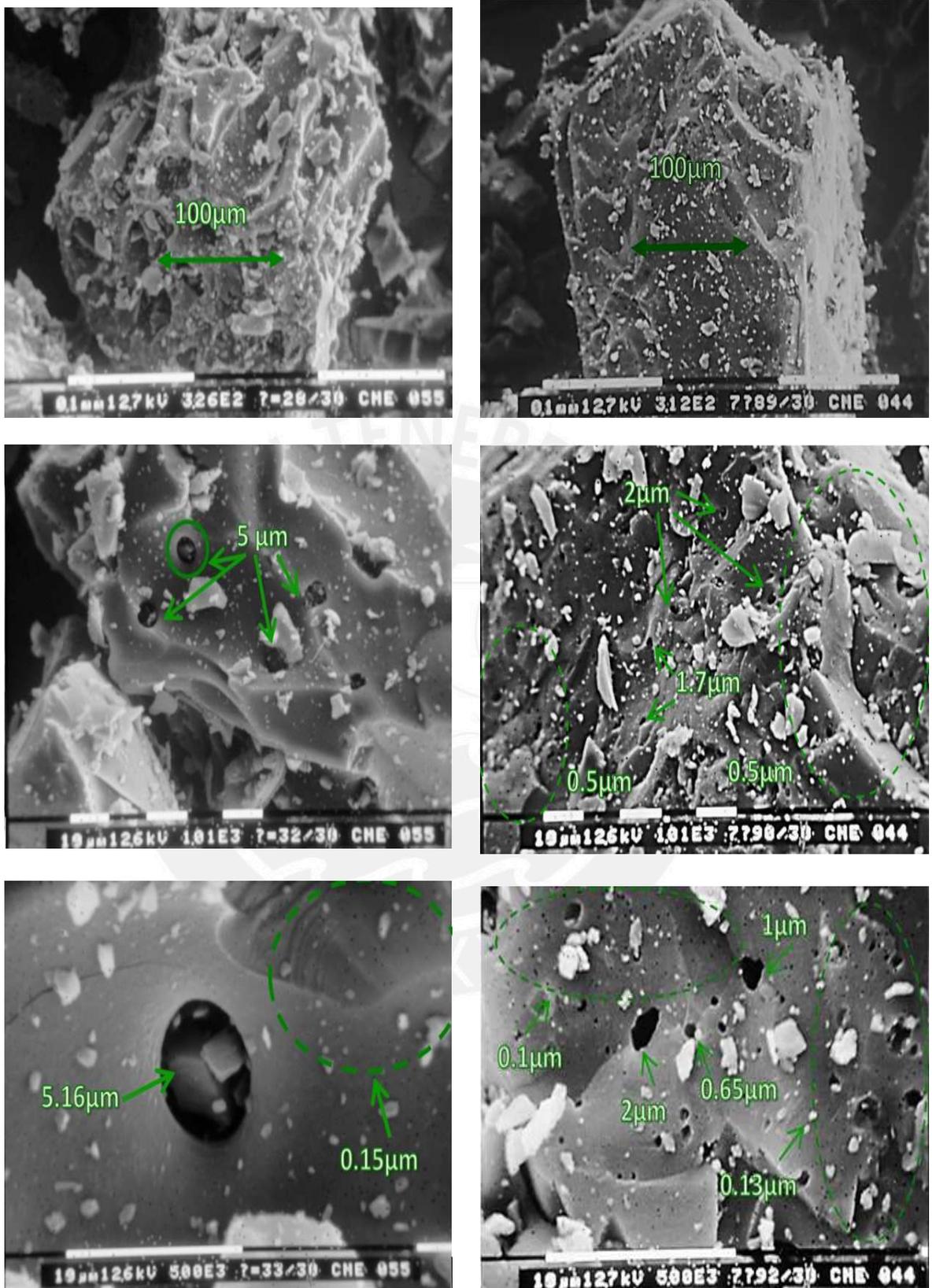


Figura 15. Microfotografía de AG1_600 (lado izquierdo) y AC1_600 (lado derecho) con ampliaciones de 326x, 1010x y 5000x.

III.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER

El análisis FTIR se empleó con las muestras de los materiales precursores y los CA para determinar los grupos funcionales presentes en su superficie.

III.4.1. Análisis FTIR de las semillas de aguaje y aceituna

La Figura 16 presenta el espectro FTIR de la semilla de aguaje y de aceituna. En la Tabla 4 se muestran los grupos funcionales identificados en cada material precursor. Las bandas más intensas corresponden al estiramiento de los grupos $-OH$ (alrededor de 3436 cm^{-1}); los estiramientos C-H en el grupo CH_2 o CH_3 ; los grupos $-C=O$ en ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}); $C=C$ (1640 cm^{-1}) y las tensiones C-O en ésteres aromáticos o alargamiento C-O-C (1057 cm^{-1}).

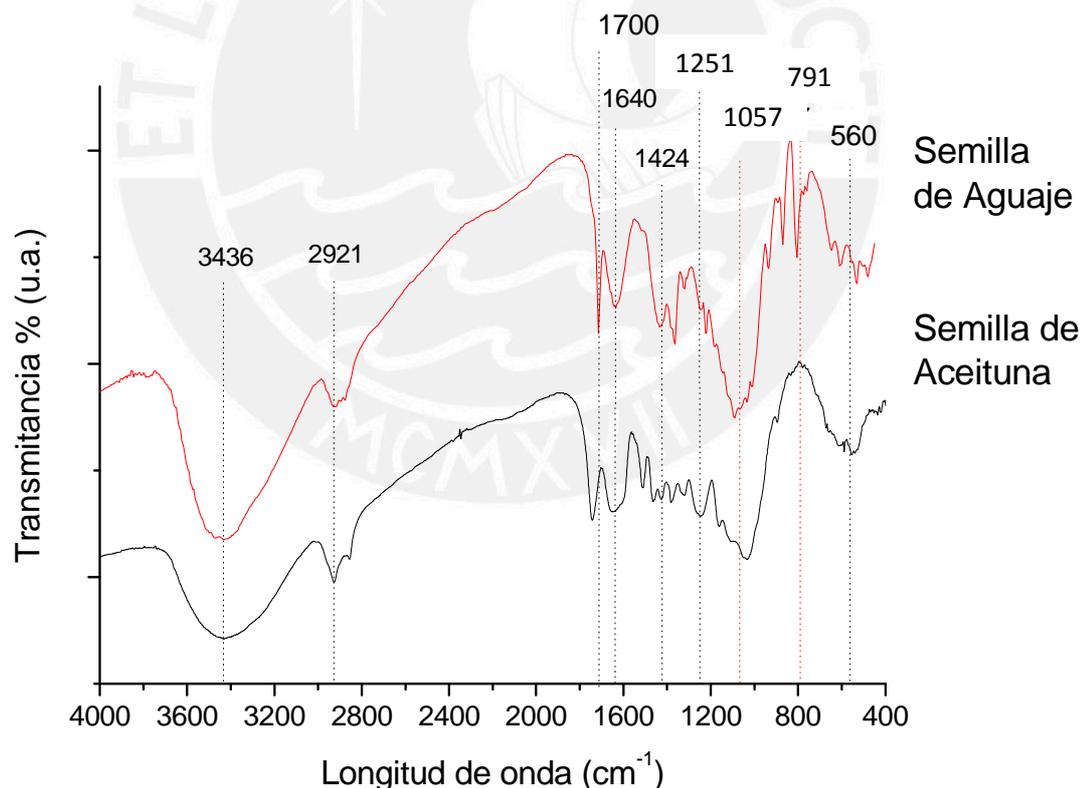


Figura 16. Espectros FTIR de los materiales precursores empleados.

Las diferencias entre los espectros FTIR de ambos precursores se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Grupos funcionales presentes en los materiales precursores.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado	Comparación
3436	Vibración de estiramiento del grupo –OH.	El aguaje presenta una señal con mayor intensidad que la aceituna. La aceituna presenta una señal más ancha y compacta.
2921	Vibración de tensión presente en alcanos y grupos alquílicos (-C-H).	En la semilla de aceituna la señal presenta también un pequeño hombro a una longitud de onda menor de la semilla.
1700	Vibración de tensión del grupo –C=O de esterés, aldehídos y cetonas.	La señal del aguaje se presenta más intensa respecto a la señal de la aceituna
1640	Vibraciones de tensiones propias de dobles enlaces de carbono (C=C) presente en anillos aromáticos.	La señal del aguaje se presenta mejor definida respecto a la señal de la aceituna, la cual es más ancha y menos intensa.
1251	Vibración de tensión -C-O-C-.	Esta señal en el aguaje es muy pequeña en comparación con la aceituna, en donde se presenta una banda intensa y ancha.
1057	Vibración de tensión y deformación -C-O en alcoholes primarios.	La semilla de aguaje presenta una señal más intensa y menos definida que la aceituna.
700 – 900	Correspondiente a las vibraciones propias de los hidrógenos (-C-H) de los anillos aromáticos.	Se presenta esta señal solo en la semilla de aguaje.
700-400	Vibraciones de estiramiento de los enlaces simples de carbono (C-C).	

Se observa una diferencia en el rango de $1700-400\text{ cm}^{-1}$, siendo más significativo el rango entre $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ en donde se encuentran las señales de vibración de los grupos $-\text{O}-\text{CH}_3$ ($1470-1430\text{ cm}^{-1}$), señales de flexión $-\text{OH}$ ($1440-1400\text{ cm}^{-1}$) y flexión de CH (1402 cm^{-1}) correspondientes a los grupos funcionales presentes en la lignina. [38]. El espectro FTIR de la semilla de aguaje presenta una menor cantidad de señales en el rango $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ en comparación con el de la aceituna, por lo cual se puede establecer que la cantidad de lignina presente en la aceituna es posiblemente mayor que en el aguaje.

La señal ubicada a 1057 cm^{-1} correspondiente a vibraciones $-\text{C}-\text{O}$ de alcoholes primarios, es más ancha y definida para el caso del aguaje, dicha señal se puede asociar a la mayor presencia de celulosa y hemicelulosa dentro de la semilla de aguaje [38].

III.4.2. Análisis FTIR de CA sintetizados a distintas temperaturas de activación

En las Figuras 17 y 18 se presentan los espectros FTIR de la serie AG y AC preparados con un grado de impregnación de $1\text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$, pero a diferente temperatura de activación ($400, 500$ y 600°C). Asimismo, se ha colocado el espectro FTIR del material precursor con tratamiento térmico (sin ser impregnado con H_3PO_4) con el fin de compararlo con los carbones activados.

Se observa en los espectros FTIR de los CA que éstos ya no presentan muchos de los grupos funcionales presentes inicialmente en los espectros FTIR de los precursores (Figura 16).

Los espectros FTIR de los CA obtenidos desarrollan los siguientes picos característicos: 3436 cm^{-1} , que se atribuye a los grupos $-\text{OH}$; 1700 cm^{-1} , al estiramiento $\text{C}=\text{O}$, de grupos carboxílicos; 1640 cm^{-1} , a los grupos alquénicos $\text{C}=\text{C}$ o anillos aromáticos; $1220-1180\text{ cm}^{-1}$, a los estiramientos $\text{P}=\text{O}$ en los ésteres de fosfato, estiramiento $\text{C}-\text{O}$ en $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ o al enlace $\text{P}=\text{O}(\text{OH})$ (39). Las señales ocurridas debido a las distintas especies de fósforo formadas se presentan en un rango de 1220 a 990 cm^{-1} (40). Dichos picos, exceptuando las señales a 3436 y 1034 cm^{-1} , se ven con mínima intensidad en el respectivo precursor con tratamiento térmico.

En general, las señales son más intensas y definidas en los CA preparados a partir de la semilla de aguaje (serie AG) que en los CA obtenidos de la semilla de aceituna (serie AC).

En el FTIR de los CA la presencia de las señales correspondientes a los grupos carboxílicos, así como las de los grupos fosforados, indican que todos estos contribuirían con el aumento de la acidez de los CA.

En el caso de la serie AG con diferente temperatura de activación se observa que la señal a 3436 cm^{-1} se desarrolla desde los 400°C y disminuye ligeramente a los 600°C . En el caso de la serie AC, la señal 3436 cm^{-1} , se muestra levemente a 400°C y se desarrolla a partir de los 500°C y disminuye a los 600°C . Un comportamiento similar se observa en las señales a 1700 , 1640 , 1380 y 1034 cm^{-1} .

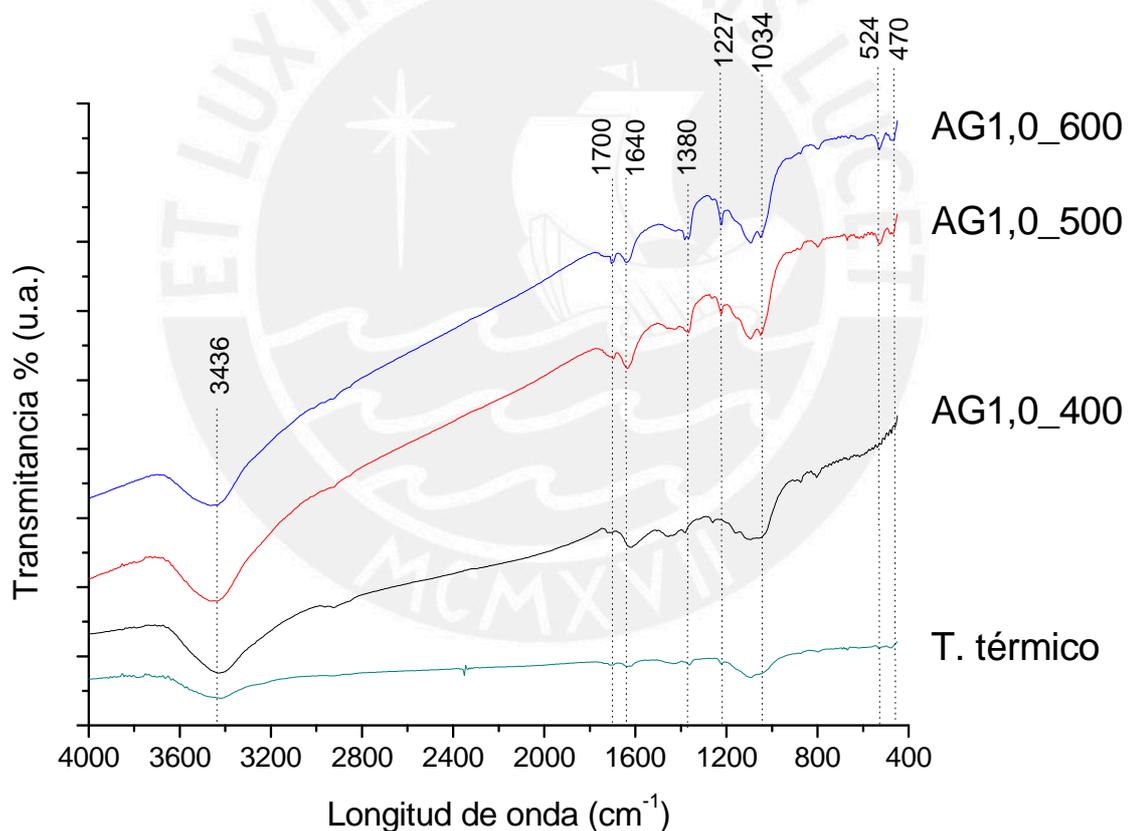


Figura 17. Espectros FTIR de la semilla de aguaje con tratamiento térmico y los CA preparados $1\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$ y a distintas temperaturas de activación.

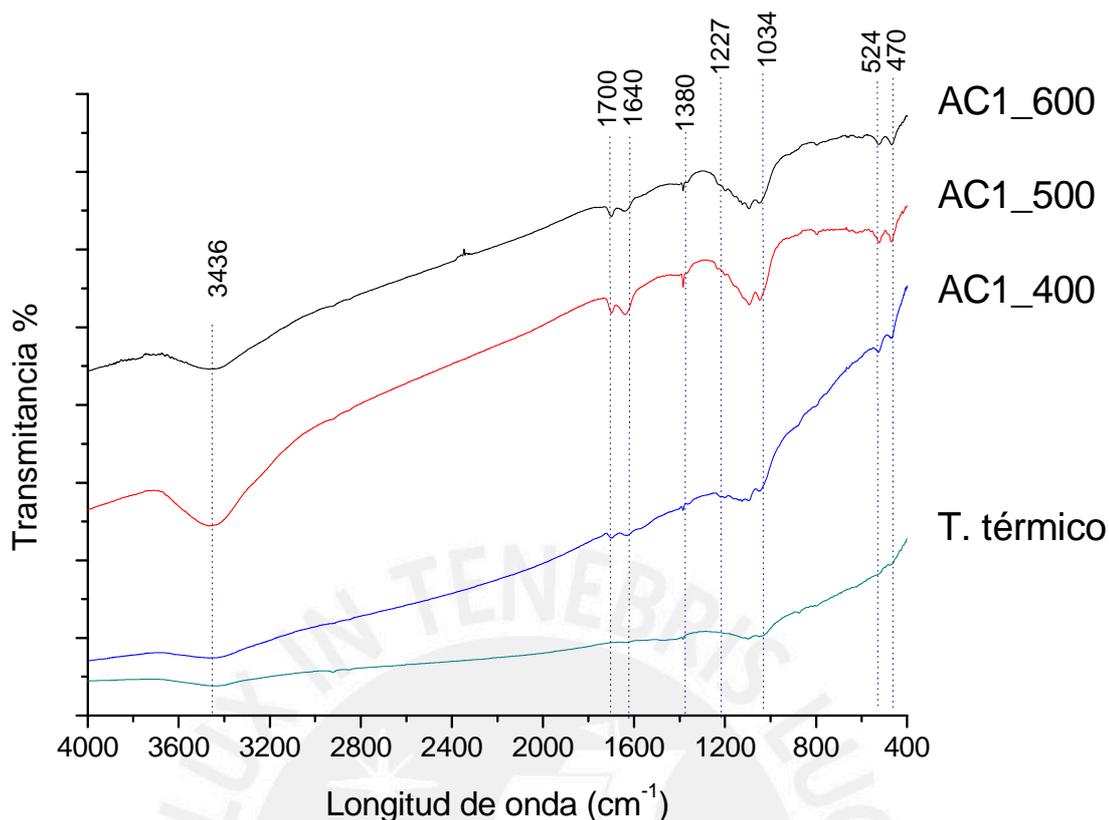


Figura 18. Espectro FTIR de la semilla de aceituna con tratamiento térmico y de los CA preparados a $1g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$ y a distintas temperaturas de activación.

III.4.3. Análisis FTIR de CA sintetizados a distintos grados de impregnación

En las Figuras 19 y 20 se presentan los espectros FTIR de la serie AG y AC preparados con razones de impregnación: 0,75 , 1 y 1,5 $g_{H_3PO_4}/g_{precursor}$ ya una temperatura de activación de 600°C. Asimismo, se ha colocado el espectro del material precursor con tratamiento térmico (sin ser impregnado con H_3PO_4) para fines comparativos.

En ambos casos se puede observar la desaparición de las señales a 1700 y 1640 cm^{-1} en el CA con grado de impregnación de 1,5 $g_{H_3PO_4}/g_{precursor}$. La desaparición de estas señales correspondientes a los grupos carboxílicos y alquénicos, respectivamente, sugiere la disminución de la acidez superficial de los CA.

En general, se observa menos cambios en las señales FTIR de la serie AG cuando se varía la razón de impregnación que cuando cambia de temperatura de activación. Por el contrario, en la serie AC, hay disminución de la intensidad de las señales FTIR en los CA al incrementarse la razón de impregnación de 0,75 a 1,5 $g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$.

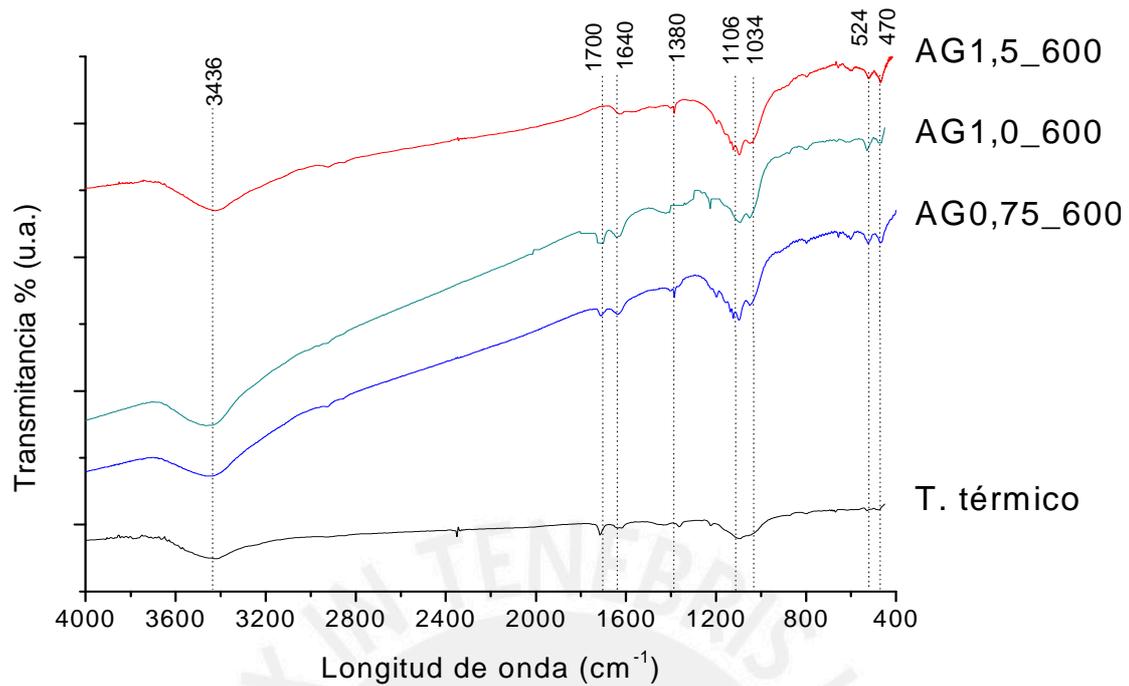


Figura 19. Espectro FTIR de la semilla de aguaje con tratamiento térmico y de los CA preparados con distintos grados de impregnación y a una temperatura de activación de 600 °C.

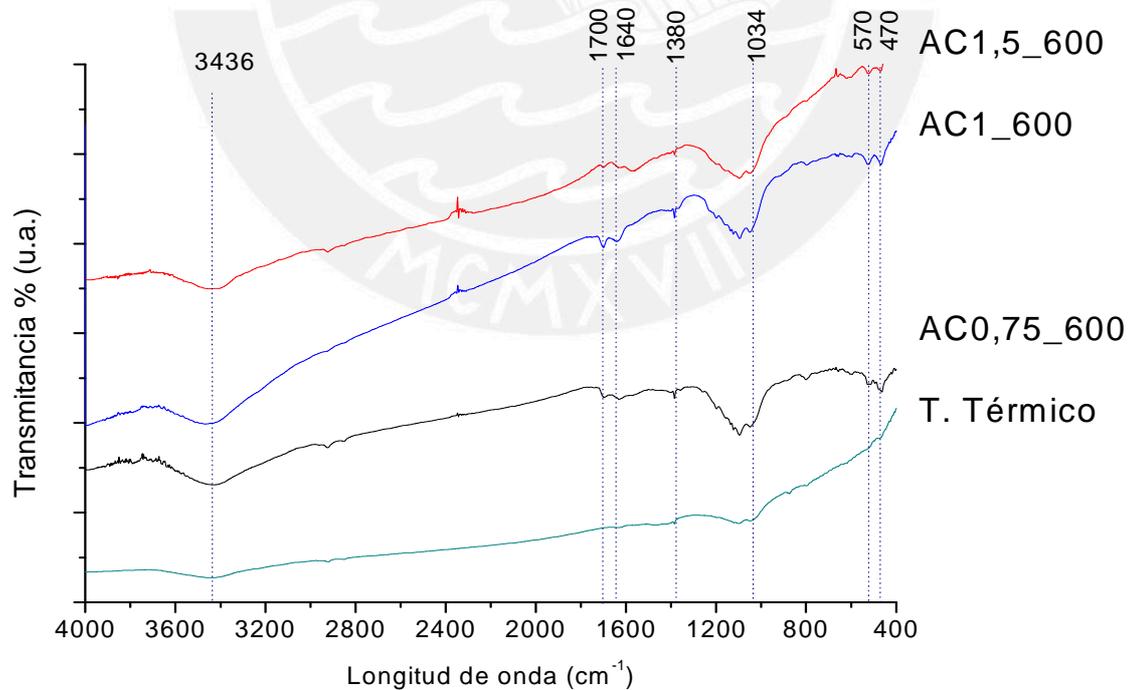


Figura 20. Espectro FTIR de la semilla de aceituna con tratamiento térmico y de los CA preparados con distintos grados de impregnación y a una temperatura de activación de 600 °C.

III.5. Cuantificación de la acidez de superficie del carbón activado

A continuación se presentan los resultados de la cuantificación de la acidez de superficie en los carbones obtenidos a partir de la semilla de aguaje y de aceituna mediante la titulación Boehm. Este ensayo permite determinar cómo influyen la naturaleza del precursor, temperatura de activación y el grado de impregnación en la cantidad de grupos ácidos presentes en la superficie de los carbones activados.

III.5.1. Efecto temperatura

Se observa en la Tabla 5 que hay un aumento de la acidez superficial al aumentar la temperatura de activación de 400 a 600 °C en los CA preparados con los precursores.

Si se analiza la variación del grado de acidez, se observa que el incremento de la acidez superficial es mayor en la serie AG de 400 a 500°C y se reduce aproximadamente a la mitad en el carbón activado a 600°C. Esta tendencia es inversa a la presentada por los carbones preparados a partir de semilla de aceituna (AC).

Este comportamiento estaría asociado a las reacciones de oxidación que se producen en la superficie del carbón por acción de la cantidad de agente activante (H_3PO_4) impregnado y con el efecto asociado a la temperatura de activación. Utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para el estudio superficial de diversos carbones, Puziy [41] pudo determinar que las muestras activadas a bajas temperaturas presentaban un mayor enriquecimiento de oxígeno en la superficie externa del carbón activado, en comparación con el interior del mismo. De acuerdo a este estudio, esto indicaría que el ácido fosfórico actúa como un agente oxidante favoreciendo la formación de enlaces carbono-oxígeno. El proceso de impregnación permite que la concentración de fósforo en la superficie del sólido sea mayor, por lo que se favorecen más las reacciones de oxidación superficiales. Por efecto de un incremento en la temperatura se aceleran dichas reacciones quedando poco oxígeno residual en superficie, esto hace que se activen las reacciones de oxidación en las capas más profundas del sólido, generando de esta manera un mayor contenido de centros ácidos.

Adicionalmente, la variación en la acidez superficial de los carbones puede estar asociada al grado de compactación (densidad de empaquetamiento) de las fibras naturales del material precursor, que en el caso de la semilla de aceituna es mayor que en el de aguaje como se determinó anteriormente (Ítem III.3.1.).

Tabla 5. Cuantificación de acidez superficial de los CA preparados a partir de aguaje y aceituna a distintas temperaturas de activación.

Material precursor	Muestra	NaOH (mmol) neutralizado por la superficie del carbón	mmol H ⁺ .g ⁻¹
Semillas de Aguaje	AG1_400	0,36	1,42
	AG1_500	0,50	1,98
	AG1_600	0,57	2,24
Semillas de Aceituna	AC1_400	0,35	1,44
	AC1_500	0,44	1,80
	AC1_600	0,59	2,37

III.5.2. Efecto grado de impregnación

En la Tabla 6 se presenta el contenido de centros ácidos en los CA con diferente grado de impregnación para ambos precursores. Se puede observar que hay una disminución de la acidez en la superficie del carbón conforme aumenta el grado de impregnación.

De acuerdo con la variación del grado de acidez la disminución es mayor cuando el grado de impregnación se incrementa de 1 a 1,5 g_{H₃PO₄}/g_{Precursor}, y esta disminución es más evidente en los carbones preparados con la semilla de aceituna.

Este comportamiento podría explicarse considerando que a mayor grado de impregnación habría mayor contenido de fósforo y por tanto tendría que haber mayor

cantidad de centros ácidos; sin embargo, al haber un número limitado de centros ácidos o lugares de adsorción, un mayor contenido de fósforo podría producir una saturación de dichos centros ácidos, impidiendo que se formen adecuadamente, lo cual ocasionaría una reducción en la acidez superficial del sólido. Un comportamiento similar fue observado en los carbones activados a partir del xilano, celulosa y lignina Kraft [19].

Tabla 6. Cuantificación de la acidez superficial de los CA preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna a diferentes grados de impregnación.

Material precursor	Muestra	NaOH (mmol) neutralizado por la superficie del carbón	mmol H ⁺ .g ⁻¹
Semilla de Aguaje	AG0,75_600	0,61	2,43
	AG1_600	0,57	2,24
	AG1,5_600	0,35	1,40
Semilla de Aceituna	AC0,75_600	0,59	2,36
	AC1_600	0,59	2,37
	AC1,5_600	0,13	0,54

En forma comparativa, la naturaleza del precursor también habría afectado el contenido de centros ácidos; anteriormente se estableció que el grado de empaquetamiento de las fibras en la semilla de aceituna es mayor que en la semilla de aguaje, esto dificultaría la difusión y reacción con el H₃PO₄ y podría ser la razón por la que la muestra AC1,5_600 tendría menos acidez superficial que la AG1,5_600 en las mismas condiciones.

III.6. Determinación de las propiedades texturales de los carbones activados

El análisis de las propiedades texturales de los diferentes carbones se realizó por medio de la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 en el sistema sólido-gas. Se cuantificó la cantidad de N_2 gaseoso retenido (adsorbato) en la superficie del carbón activado (adsorbente), a 77K hasta presiones relativas (p/p_0) cercanas a 1. El cálculo del área superficial se realizó mediante la ecuación BET (Ecuación 9).

III.6.1. Análisis de las isothermas de adsorción de N_2 y de la distribución de poros

En las Figuras 21 y 22 se muestran las isothermas de adsorción de los CA preparados con grado de impregnación $1g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$ y a distintas temperaturas de activación preparados a base de semilla de aguaje y de aceituna, respectivamente.

Los CA preparados presentan en general isothermas de adsorción de N_2 del Tipo IV correspondientes a materiales micro y mesoporosos. El pequeño bucle de histéresis que se forma es del Tipo H1 (correspondiente a poros estrechos o cilíndricos) lo que indicaría la formación predominante de microporos en la estructura del carbón activado, ocupando el 90% del área superficial total.

En la Figura 21, las isothermas obtenidas de los CA de semilla de aguaje presentan una disminución del volumen máximo adsorbido de N_2 al incrementarse la temperatura de activación; efectivamente, el área superficial se reduce de 1202 a 1014 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Tabla 7), lo cual es debido mayoritariamente a una contracción de los poros (principalmente microporos) por efectos térmicos (Tabla 7). Dicho efecto es mayor en la serie AG, especialmente al variar la temperatura de 400 a 500°C. Se observa que las isothermas de las muestras AG1_500 y AG1_600 se entrecruzan a valores de presiones relativas de aproximadamente 0,3, esto posiblemente es debido a que ésta última presenta mayor cantidad de mesoporos, lo que facilitaría la difusión inicial del N_2 , como se puede apreciar en la Tabla 7.

Por otro lado, en la Figura 22 se observa, en las isothermas de los CA preparados con semilla de aceituna (serie AC), que la reducción del volumen de N_2 adsorbido y en consecuencia la disminución del área específica es en forma gradual a medida que se incrementa la temperatura. Los valores del área se reducen de 1283 a 1169 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Tabla 7). La reducción más significativa ocurre al variar de 500 a 600°C. La reducción del área es menor en comparación con la serie AG. Este comportamiento puede estar asociado a dos efectos: por un lado está la contracción térmica del precursor debido al incremento de la temperatura y por otro lado está la naturaleza del precursor, dado

que la semilla de aceituna presentó muy baja porosidad en comparación con la semilla de aguaje (Figura 13).

Tabla 7. Características texturales de los CA preparados con un grado de impregnación de $1g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$ y con distinta temperatura de activación.

Características	AG1_400	AG1_500	AG1_600	AC1_400	AC1_500	AC1_600
Área superficial BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	1202	1077	1014	1283	1242	1169
Área de microporos t -plot ($m^2 \cdot g^{-1}$)	1092	1038	938	11 38	1108	10 44
Área de mesoporos ($m^2 \cdot g^{-1}$)	109	39	77	145	134	125
Volumen de microporos ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,60	0,50	0,54	0,61	0,60	0,56
Diámetro promedio de poro (Å)	24,4	22,8	25,8	24,7	24,9	23,8

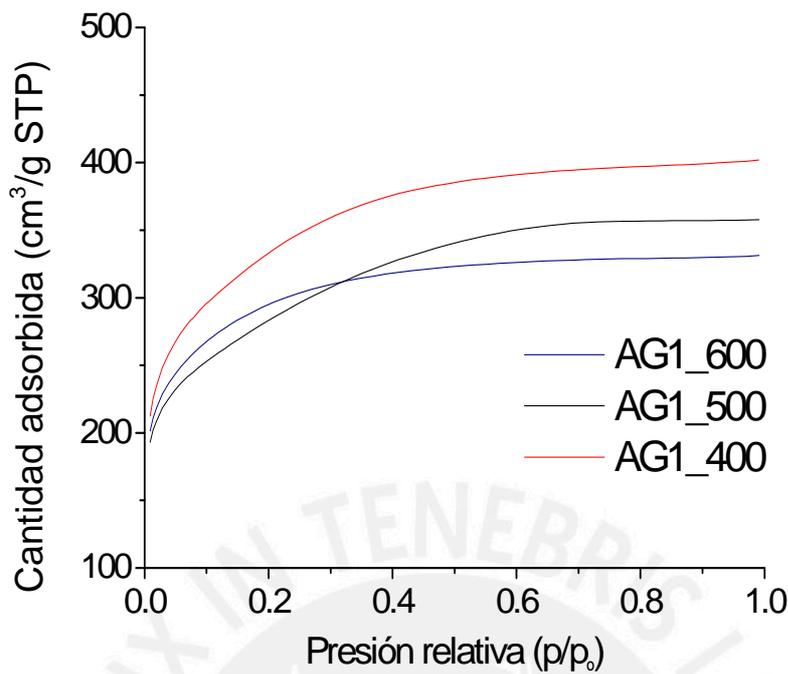


Figura 21. Isothermas de adsorción de N₂ de la serie AG con grado de impregnación de 1 g_{H₃PO₄}/g_{Precursor} y a distintas temperaturas de activación.

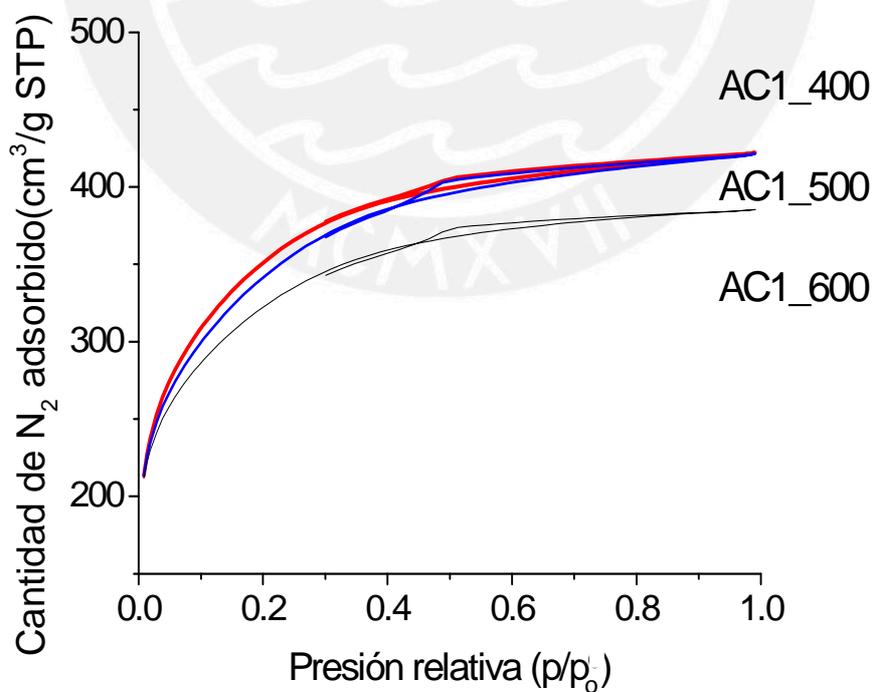


Figura 22. Isothermas de adsorción de N₂ de la serie AC con grado de impregnación de 1 g_{H₃PO₄}/g_{Precursor} y a distintas temperaturas de activación.

En las Figuras 23 y 24 se presentan las isotermas de los CA preparados a distintos grados de impregnación y a la misma temperatura de activación (600°C). En todos los casos se observan isotermas Tipo IV a excepción de la muestra de AC0,75_600, la cual sería de Tipo I, que indicaría la presencia predominante de microporos. Al aumentar el grado de impregnación en los carbones activados se observa que se incrementa el área superficial (Tabla 8) produciendo mayor porosidad principalmente en la zona microporosa. El diámetro promedio de poro se incrementa con el aumento de la razón de impregnación en ambas series de carbones. Este efecto es mayor en los carbones preparados a partir de la semilla de aguaje (serie AG).

Tabla 8. Características texturales de los CA preparados con diferentes grados de impregnación y a la temperatura de activación de 600°C.

Características	AG0,75_600	AG1_600	AG1,5_600	AC0,75_600	AC1_600	AC1,5_600
Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	906	1014	1623	800	1169	1565
Área de microporos t-plot ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	765	938	1591	790	1044	1490
Área de mesoporos ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	140	77	32	10	125	75
Volumen de microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,42	0,54	0,96	0,37	0,56	0,81
Diámetro promedio poro (Å)	25,9	25,8	26,4	22,7	23,8	26,4

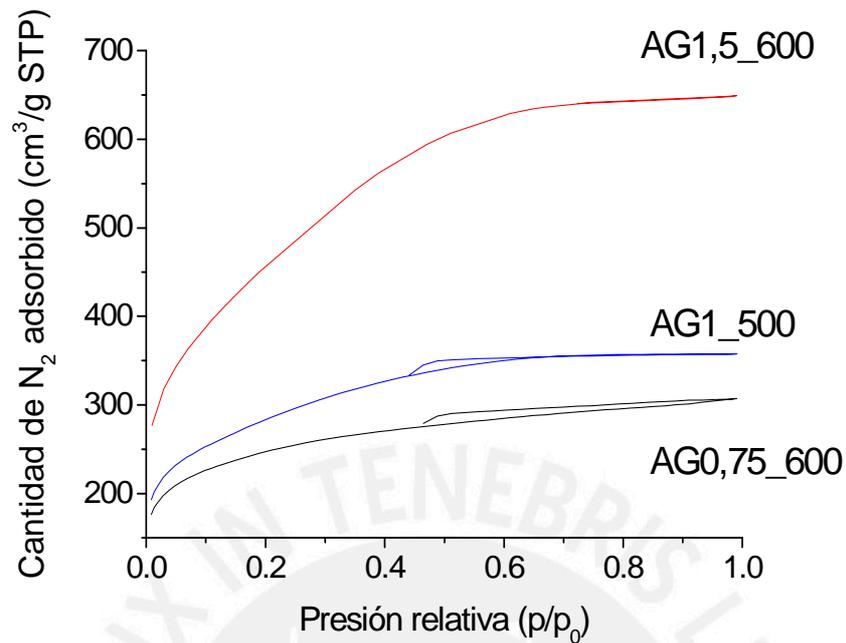


Figura 23. Isothermas de adsorción de N_2 de la serie AG, preparados a distintos grados de impregnación y a la temperatura de activación de 600°C .

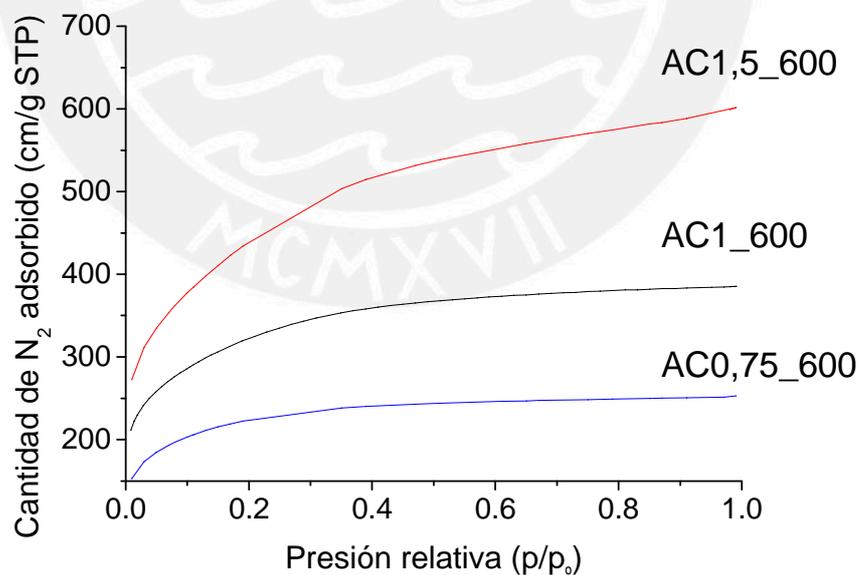


Figura 24. Isothermas de adsorción de N_2 de la serie AC, preparados a distintos grados de impregnación y temperatura de activación de 600°C .

Adicionalmente, en la Tabla 7 se observa, en general, que al aumentar la temperatura de activación en los CA de ambas series los carbones presentan una disminución del área mesoporosa, con excepción de la muestra AG1_500. Una tendencia similar se observa cuando se incrementa el grado de impregnación (Tabla 8), pero solo los carbones de la serie AG presentan una disminución de la mesoporosidad; en el caso de la serie AC la mayor mesoporosidad la presenta la muestra AC1_600.

La variación en el área superficial es mucho mayor al momento de variar el grado de impregnación respecto a la variación que existe cuando se varía la temperatura de activación. El área está más asociada con la cantidad de agente activante y, de esta manera, al incrementar la concentración del agente activante se producirían más reacciones de oxidación que pueden ocasionar mayor variación en la porosidad. El ácido fosfórico sufre un proceso de descomposición formando el P_2O_5 , de acuerdo a la siguiente reacción:



Mediante este proceso se produce una gran cantidad de agua acelerando la formación de compuestos gaseosos, tales como $CO_{2(g)}$, $CO_{(g)}$ y $H_{2(g)}$ según las reacciones:



Dichos gases al ser expulsados hacia la superficie originarían la porosidad del material.

En relación a la distribución de poros, se puede observar una distribución más heterogénea en la serie AG en comparación con la serie AC al variar la temperatura de activación (Figura 25).

En el caso de la serie AG, los poros con tamaños superiores a 20 Å varían con el aumento de la temperatura, mientras que para la serie AC se mantiene constante. Con el aumento del grado de impregnación en ambas series se incrementa la distribución de poros con tamaños superiores a 20Å (Figura 26).

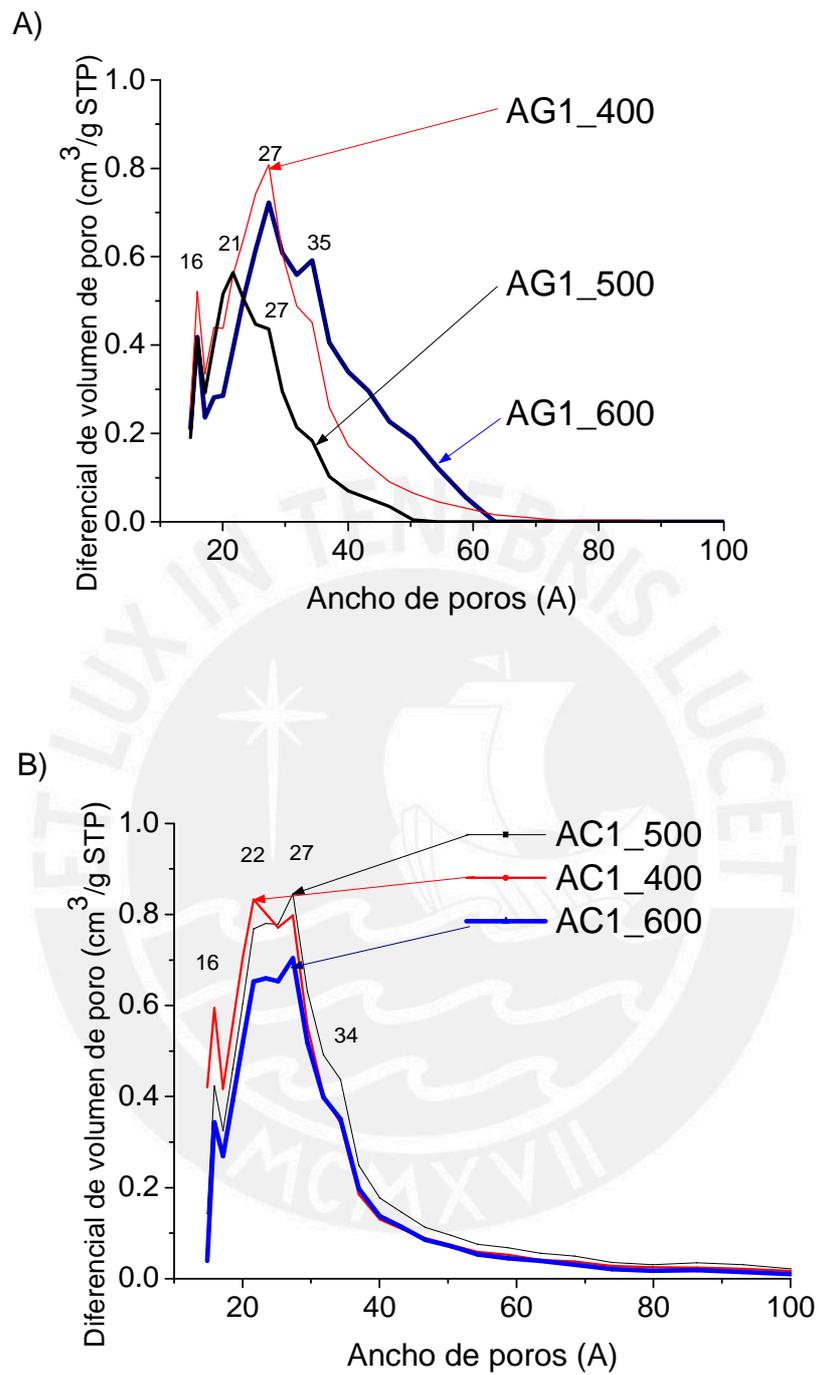


Figura 25. Distribución de poros de los carbones de la series AG y AC a distintas temperaturas de activación.

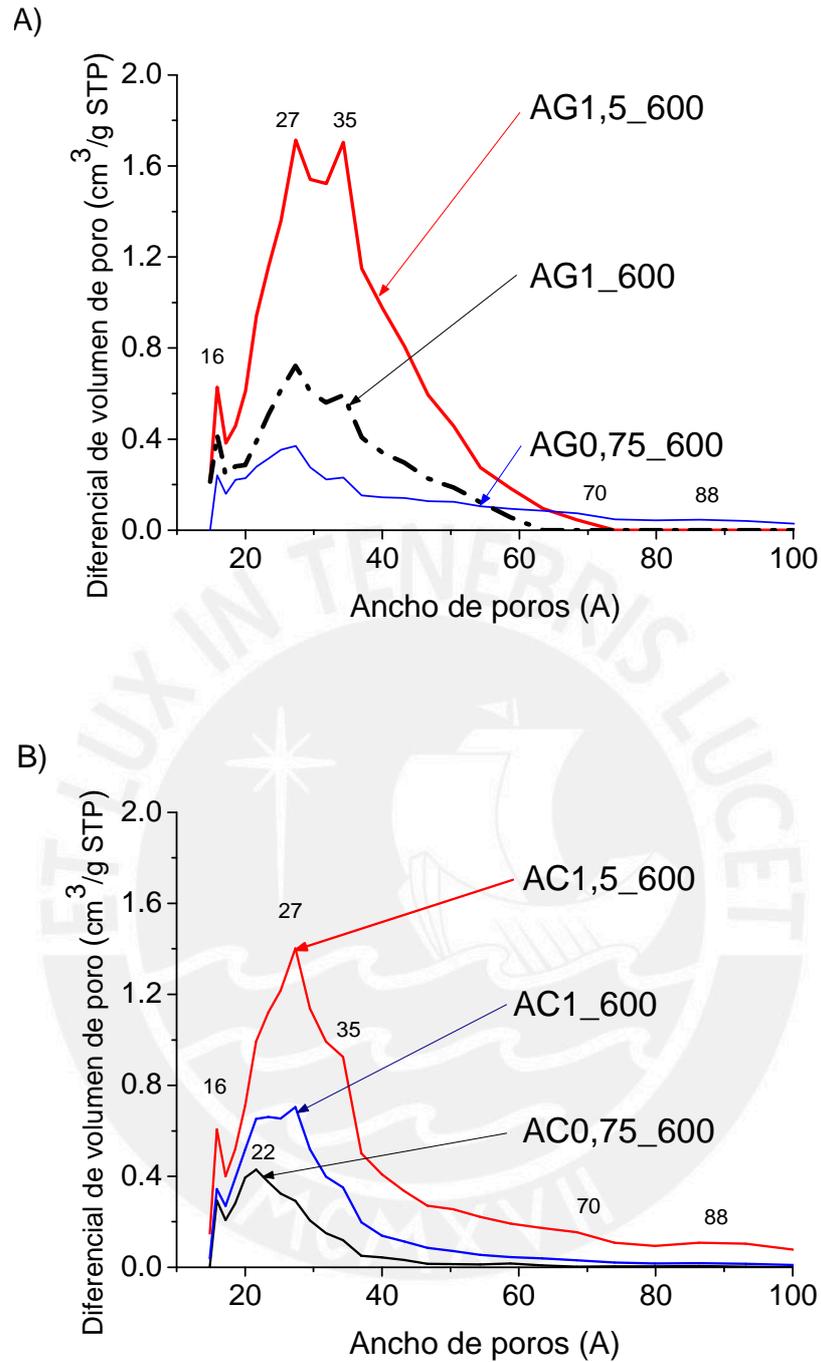


Figura 26. Distribución de poros de los carbones de la serie AG (A) y AC (B) con distintos grados de impregnación.

Tabla 9. Condiciones óptimas para la obtención de CA con alta área mesoporosa y acidez de superficie a partir de semillas de aguaje y de aceituna.

Precursor	Razón de impregnación ($\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$)	Temperatura de activación (°C)
Semilla de aguaje	0,75	600
Semilla de aceituna	1,0	600

En general, se produjo aumento de la acidez superficial y un mejor desarrollo del área mesoporosa en la muestra AG0,75_600, seguida por la muestra AC1_600, en comparación con todos los demás carbones.

Esta diferencia en cuanto a las condiciones de preparación para los mejores carbones obtenidos de cada serie puede ser atribuida a la naturaleza del material precursor, de acuerdo con los resultados termogravimétricos, se tiene que la semilla de aguaje presenta un mayor porcentaje de hemicelulosa (Figura 11.a), en cambio, la semilla de aceituna está compuesta mayoritariamente por lignina (Figura 12.a).

Algunos autores indican que la temperatura de activación es el principal factor que influye en la formación de la textura porosa del carbón activado [42, 43]. En investigaciones más recientes realizadas en carbones activados con ácido fosfórico [44] se ha reportado que la carbonización del material volátil producido por la descomposición térmica de los materiales del tipo lignocelulósicos favorece el desarrollo de mesoporos y ello está asociado a los contenidos de hemicelulosa y lignina en el material precursor de partida. Así, de acuerdo a las investigaciones realizadas por Zuo et al [45] con las mazorcas de maíz (39% de hemicelulosa) frente a los tallos de algodón (26% de hemicelulosa) y la madera de abeto (20% hemicelulosa), todos ellos presentan un mayor desarrollo de la mesoporosidad, lo cual lo atribuyeron a que la reactividad de la hemicelulosa con el ácido fosfórico fue mucho mayor en comparación con la celulosa y la lignina [19]. Adicionalmente, en otras investigaciones [46] en las que se utilizó carbones activados preparados a partir de materiales como las cáscaras de nueces y semillas de durazno, se reportó que debido a la alta rigidez y densidad de lignina se requirió de condiciones más rigurosas de impregnación para incrementar las propiedades adsorbentes del material, sin embargo, el área mesoporosa que se obtuvo fue muy pequeña.

III.7. PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADMIO EN LOS CARBONES ACTIVADOS

III.7.1. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio

III.7.1.1. Efecto de la temperatura

Las Figuras 27 y 28 presentan las curvas cinéticas de las dos series de CA con un grado de impregnación de 1,0 y con distintas temperaturas de activación, respectivamente. Todas las curvas son cóncavas hacia abajo. En general, se observa que el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio fue de aproximadamente 50 min. A medida que se incrementó la temperatura de activación de 400 a 600°C, la capacidad de adsorción (q_t) en la muestra de CA fue mayor. Los valores de q_t en el equilibrio fueron 0,60; 2,92 y 7,28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para la serie AG (Figura 27) y 0,7; 3,0 y 9,0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para la serie AC (Figura 28).

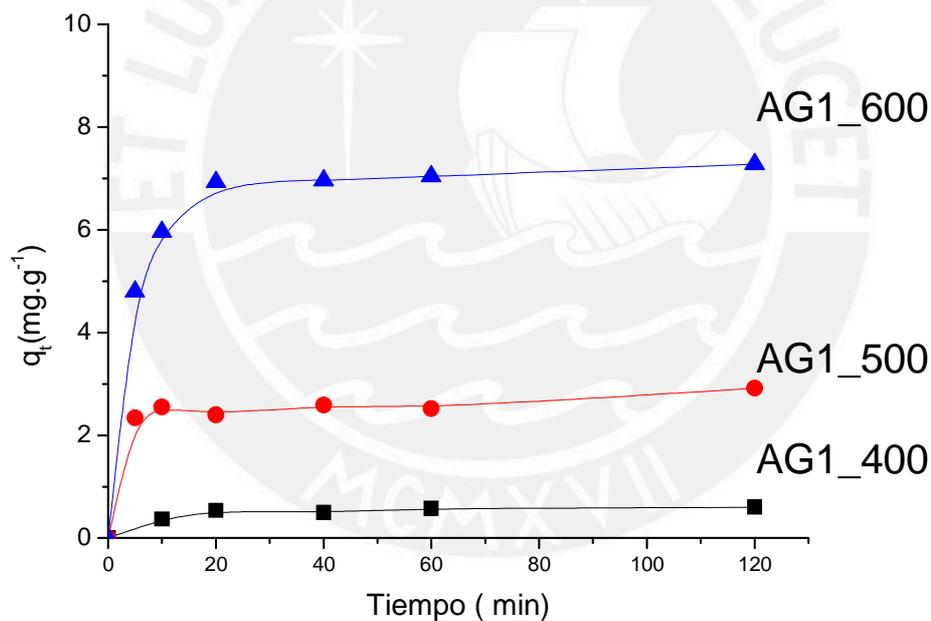


Figura 27. Curvas cinéticas de adsorción de la serie AG preparados con grado de impregnación 1 y a distintas temperaturas de activación. Condiciones: $\text{pH}=2$ y $[\text{Cd}]_0 = 10$ ppm.

En las muestras AG1_500 y AG1_400 se observa que a los 10 primeros minutos de adsorción se alcanzan valores cercanos al equilibrio. En La muestra AG1_600, si bien, en general, la adsorción fue mayor que en las otras muestras de la serie, se requirió un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio, este comportamiento puede deberse a la mayor cantidad de centros ácidos (Tabla 5), lo que favorecería la retención de los

iones Cd^{2+} y a una menor área superficial (Tabla 7), aunque la mesoporosidad que posee facilita la difusión del adsorbato hasta alcanzar el equilibrio.

Un comportamiento similar se observó en los CA de la serie AC (Figura 28). La muestra AC1_600, presentó la capacidad de adsorción más elevada en ambas series, lo que era de esperarse al presentar este carbón una acidez superficial más alta (Tabla 6) y mayor área micro y mesoporosa (Tabla 7) que el carbón AG1_600.

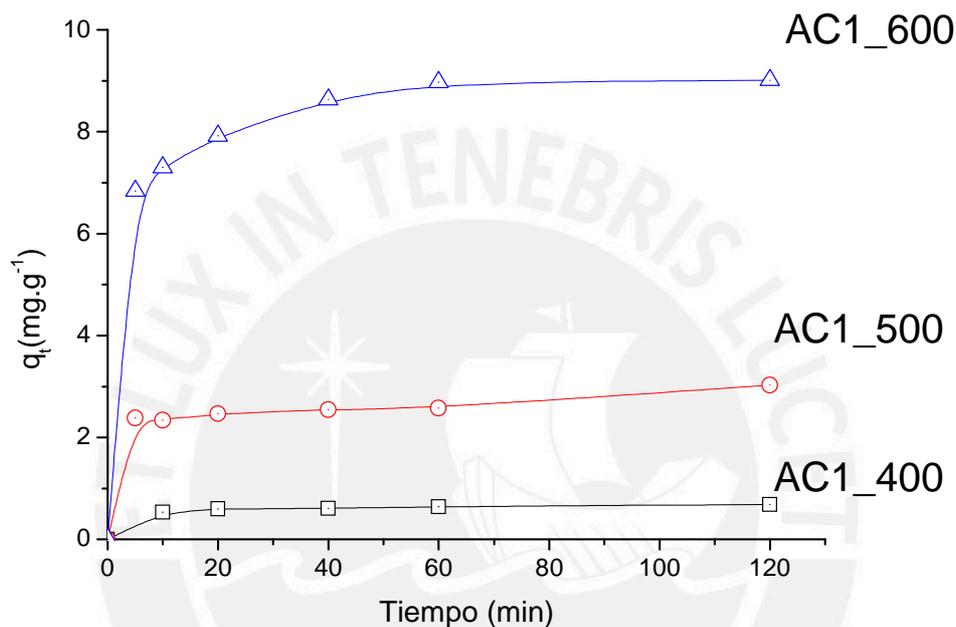


Figura 28. Curvas cinéticas de adsorción de la serie AC preparados con grado de impregnación 1 y a distintas temperaturas de activación. Condiciones: $\text{pH}=2$ y $[\text{Cd}]_0 = 10 \text{ ppm}$.

III.7.1.2. Efecto del grado de impregnación

Las Figuras 29 y 30 presentan las curvas cinéticas de adsorción de las series AG y AC preparados con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C , respectivamente. Todas las muestras con excepción de la AG0,75_600 alcanzaron la condición de equilibrio en los primeros 60min.

En la serie AG, la capacidad de adsorción (q_t) disminuye cuando aumenta la razón de impregnación (Figura 29). Este comportamiento se atribuye a la química superficial y textural de los CA, así, esta tendencia a la reducción también fue observada al analizar la acidez superficial (Tabla 6). Adicionalmente, si bien con el incremento de la razón de impregnación el área microporosa en los carbones de la serie AG se incrementa,

no ocurre lo mismo con el área mesoporosa que, por el contrario, se reduce, lo que dificultaría la difusión del adsorbato hacia el interior del carbón (Tabla 8).

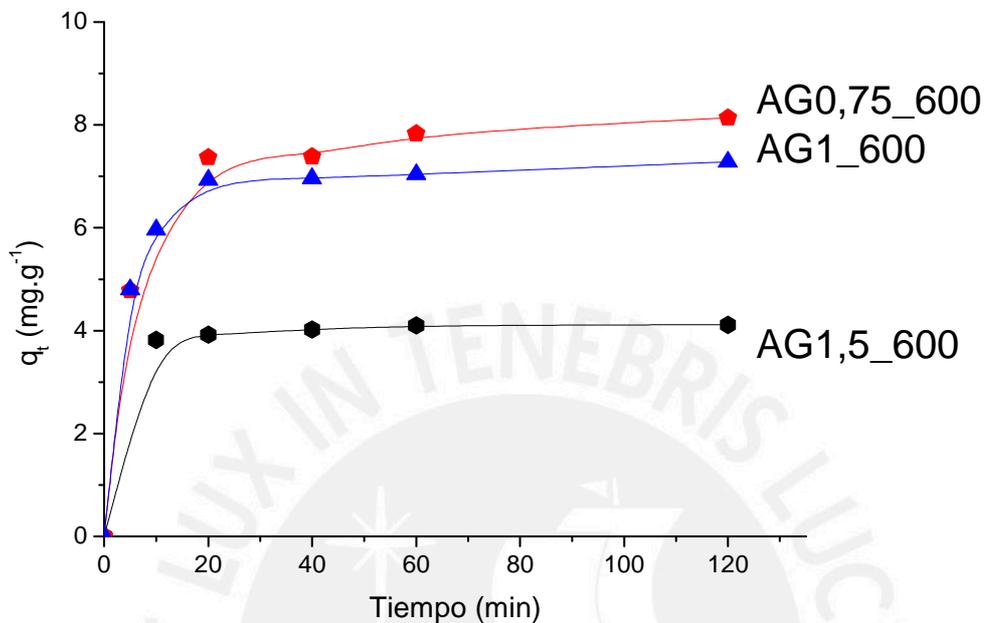


Figura 29. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre la serie AG con distintos grados de impregnación. Condiciones: $\text{pH}=2$ y $[\text{Cd}]_0 = 10\text{ppm}$.

En la serie AC se destaca la curva cinética de la muestra AC1_600, en la que se observa una rápida y alta adsorción inicial, lográndose el equilibrio en aproximadamente 60min. Por el contrario, los restantes carbones de la serie muestran ambos una capacidad de adsorción baja muy similar. Analizando la acidez superficial de estas muestras (Tabla 6), se observa que la AC1,5_600 presenta una baja acidez superficial ($0,54 \text{ mmol H}^+\cdot\text{g}^{-1}$), mientras que la acidez de los otros carbones de la serie es mayor y muy similar en todos ellos. Del otro lado, al analizar las características texturales (Tabla 8), se observa que la muestra AC0,75_600 tiene los más bajos valores de las áreas micro y mesoporosa de la serie AC y, por el contrario, la mayor mesoporosidad la presenta la muestra AC1_600, lo que explicaría el mejor comportamiento adsorptivo que presenta este último carbón.

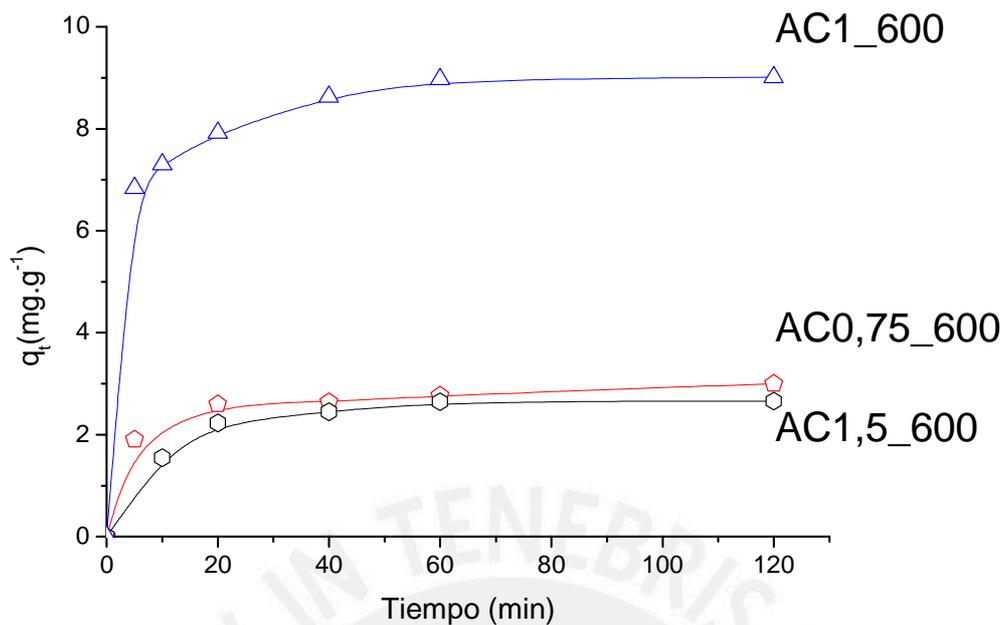


Figura 30. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre la serie AC con distintos grados de impregnación. Condiciones: pH=2 y $[Cd]_0 = 10$ ppm.

Los carbones activados que presentaron mayor capacidad de adsorción en cada serie fueron: AG0,75_600 y AC1_600 con un valor de q_e de 8,14 y 9,01mg.g⁻¹, respectivamente. Se observa que la adsorción de Cd²⁺ en la muestra AC1_600 fue mayor a pesar de tener menor acidez superficial y mesoporosidad que la AG0,75_600 (Tablas 6 y 8). Esto último puede explicarse considerando que, en la distribución de poros (Figura 26), la muestra AC1_600 presenta mayor cantidad de poros con un tamaño entre 20 y 30 Å, lo que facilitaría una mejor retención del cadmio, en comparación con la AG0,75_600, que presenta una distribución con poros más grandes.

III.7.1.3. Efecto del pH de la solución

En las Figuras 31 y 32 se comparan las curvas cinéticas de AG0,75_600 y AC1_600 en una solución a pH 2 y pH 5. Se observa un aumento en su capacidad de adsorción a un pH=5 en ambos materiales. La capacidad de adsorción de AG0,75_600 aumentó de 8,14 a 12,32 mg.g⁻¹. De otro lado, para AC1_600 el aumento fue de 9,01 a 12,48mg.g⁻¹. Este incremento en la capacidad de retención del metal se asocia con un menor efecto competitivo de los protones H⁺ por los sitios de adsorción.

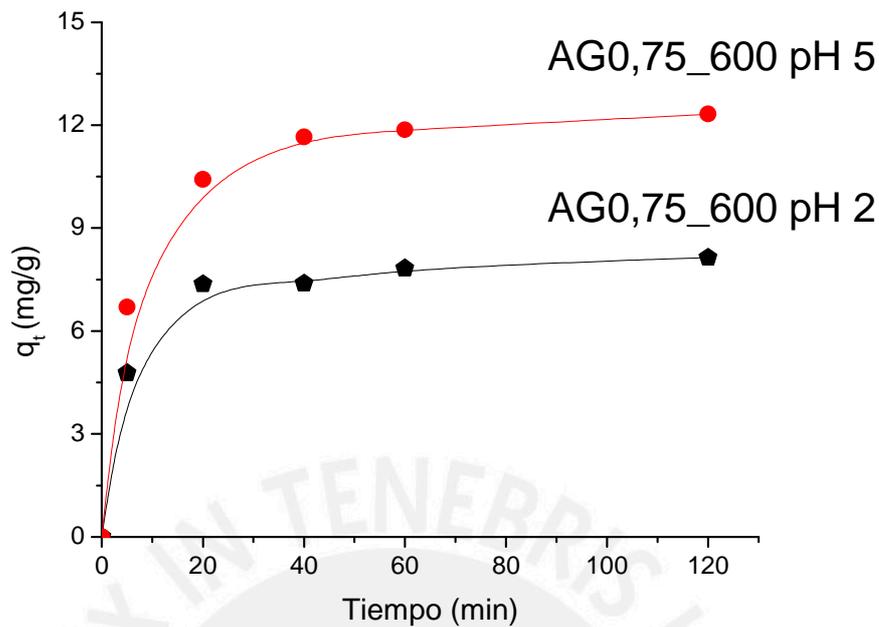


Figura 31. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre AG0,75_600 en una solución pH 2 y 5.

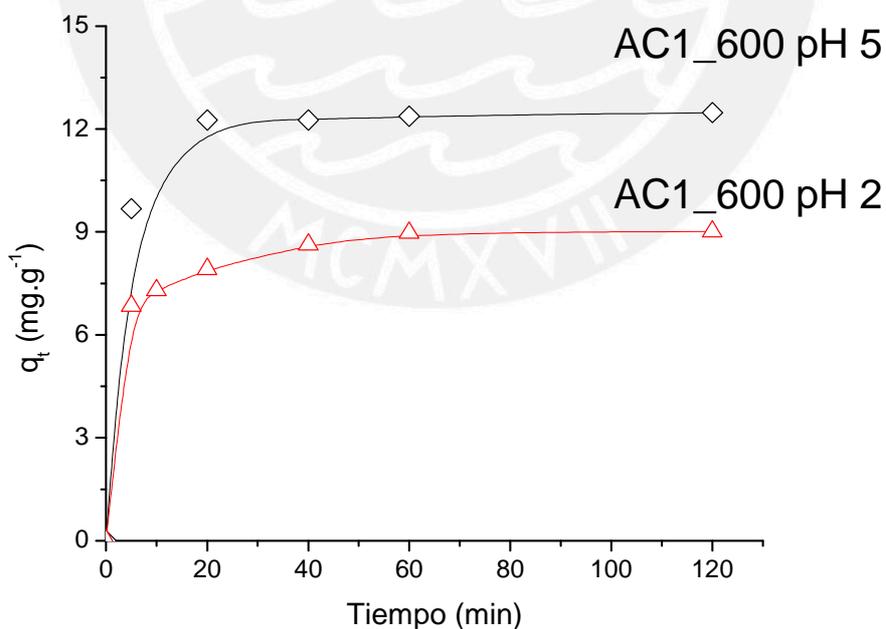


Figura 32. Curvas cinéticas de adsorción de cadmio sobre AC1_600 en una solución a pH 2 y 5

También se puede establecer que las características texturales (porosidad, distribución de poro y área superficial) y las propiedades químicas superficiales están

estrechamente relacionadas con la naturaleza del precursor y producen distintas respuestas a pesar de ser sometidas a iguales condiciones de preparación; esto acondiciona las propiedades adsorbentes del carbón activado.

Como anteriormente se determinó por los resultados termogravimétricos (Figuras 11 y 12), la semilla de aguaje está compuesta principalmente por hemicelulosa. En cambio, la semilla de aceituna presenta un mayor contenido de lignina. La presencia de lignina estaría generando una mayor resistencia al ataque del ácido fosfórico durante la preparación del carbón activado, lo que explicaría que entre los mejores carbones de cada serie, la muestra AC1,0_600 requiriera una razón de impregnación mayor que la muestra AG0,75_600.

III.7.2. Modelamiento de las curvas cinéticas de adsorción

Se correlacionó los resultados experimentales con los modelos cinéticos a fin de determinar los parámetros cinéticos de la adsorción de cadmio.

III.7.2.1. Curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo primer orden

La constante k_1 se determinó de la pendiente de la gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Anexo 5 – Figura 40-41). Los parámetros cinéticos de la adsorción aplicando el modelo de pseudo primer orden se presentan en las Tablas 10 y 11. Comparando los valores de r^2 en la Tabla 10, se observa que éstos se acercan más a la unidad en los carbones de la serie AC, teniendo una mayor aproximación la muestra AC1_600. Por otro lado, del análisis de los resultados de la Tabla 11, la muestra AG1,5_600 es la que presenta una mejor correlación en la serie AG. Sin embargo, en todos los casos los valores de q_e , calculados por el modelo se alejan bastante del valor de q_e experimental

Tabla 10. Parámetros del modelo de pseudo primer orden de los CA preparados con distintas temperaturas de activación y con un grado de impregnación de

$$1g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$$

Parámetros	AG1_400	AG1_500	AG1_600	AC1_400	AC1_500	AC1_600
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,038	0,005	0,038	0,023	0,008	0,070
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	0,252*	0,497*	1,721	0,164*	0,698*	4,523
r^2	0,694	0,269	0,726	0,927	0,902	0,958

Tabla 11. Parámetros del modelo de pseudo primer orden de los CA preparados con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C.

Parámetros	AG0,75_600	AG1_600	AG1,5_600	AC0,75_600	AC1_600	AC1,5_600
$k_1(\text{min}^{-1})$	0,049	0,038	0,065	0,025	0,070	0,088
$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	5,223	1,721	0,697*	0,698*	4,523	3,131
r^2	0,739	0,726	0,929	0,838	0,958	0,923

*Interceptos con el eje de ordenadas son negativos.

III.7.2.2. Curvas cinéticas por aplicación del modelo de pseudo segundo orden

Se graficaron los valores t/q_t versus t para determinar los parámetros del modelo de pseudo segundo orden de todos los carbones, las cuales se muestran en el Anexo 6.

Los parámetros cinéticos obtenidos del proceso de adsorción de acuerdo a este modelo y para las series AG y AC se presentan en las Tablas 12 y 13. Se puede observar que para todos los carbones se logra un mejor ajuste que con el modelo de pseudo primer orden, dado que los valores de los coeficientes de correlación r^2 se acercan más a la unidad, lo que permitiría establecer que el cadmio se quimisorbe sobre la superficie de los carbones. Un comportamiento similar fue reportado por otros autores para el modelamiento de la cinética de adsorción de otros metales [47-52].

En general, se observa una disminución de la constante cinética (k) con el aumento de la concentración en equilibrio (q_e). En la serie AG, esta tendencia tiende a incrementarse con el aumento de la temperatura de activación (Tabla 12), y sucede lo contrario al incrementarse la razón de impregnación (Tabla 13). De acuerdo a este modelo, a mayor temperatura y razón de impregnación (muestra AG1,5_600), se obtendría la más alta velocidad de adsorción, sin embargo, los pocos centros ácidos que presenta esta muestra sumada a la baja mesoporosidad del material puede ser la causante de la menor capacidad de adsorción que presenta este carbón (Figura 29).

La serie AC presenta un comportamiento similar a los CA de la serie AG solo cuando varía la temperatura de activación (Tabla 12); cuando cambia la razón de impregnación se observa que la mejor velocidad de adsorción la presenta la muestra AC1_600, y si a esto se suma que dicha muestra presenta una alta

mesoporosidad(Tabla 8), esto conlleva a que la capacidad de adsorción de esta muestra sea la más alta en comparación con todos los carbones estudiados.

Tabla 12. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden de los CA con distintas temperaturas de activación y con un grado de impregnación de $1\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$.

Parámetros	AG1_400	AG1_500	AG1_600	AC1_400	AC1_500	AC1_600
q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,63	2,93	7,41	0,704	3,058	9,21
k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,244	0,090	0,056	0,330	0,067	0,045
Velocidad ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,097	0,773	3,099	0,163	0,623	3,827
r^2	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00

Tabla 13. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden de los CA con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C .

Parámetros	AG0,75_600	AG1_600	AG1,5_600	AC0,75_600	AC1_600	AC1,5_600
q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	8,38	7,41	4,15	3,08	9,21	2,82
k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,031	0,056	0,240	0,069	0,045	0,058
Velocidad ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	2,150	3,099	4,133	0,659	3,827	0,459
r^2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 14. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden de los mejores carbones de cada serie con soluciones de cadmio a pH 2 y 5.

Parámetros	Solución pH 2		Solución pH 5	
	AG0,75_600	AC1_600	AG0,75_600	AC1_600
q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	8,38	9,21	13,09	12,69
k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,031	0,045	0,011	0,044
Velocidad ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	2,150	3,820	1,960	7,150
r^2	1,00	1,00	1,00	1,00

En la Tabla 14 se presentan los parámetros obtenidos de las curvas cinéticas de pseudo segundo orden para los dos mejores carbones activados de cada serie, AG0,75_600 y AC1_600, en contacto con soluciones de distinto pH. La correlación de

los datos experimentales con el modelo sigue siendo óptimo (r^2 cercano a 1) y, en general, se sigue cumpliendo la tendencia de que la constante cinética es menor cuanto mayor es la capacidad de adsorción en el equilibrio. Además, se observa que al incrementarse el pH hasta 5, la velocidad de adsorción se incrementa y es mayor en la AC1_600, lo cual podría explicar porqué la cinética de esta muestra presenta una alta pendiente inicial y un corto tiempo para alcanzar el equilibrio (Figura 32).

III.7.2.2. Modelo de difusión intraparticular

Los parámetros obtenidos para el modelo de difusión intraparticular se presentan en las Tablas 15- 17.

Tabla 15. Parámetros del modelo de difusión intraparticular de los CA con distintas temperaturas de activación y con un grado de impregnación de $1g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$.

pH	Solución pH 2					
Muestra	AG1_400	AG1_500	AG1_600	AC1_400	AC1_500	AC1_600
k_{dif} (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,02	0,08	0,07	0,01	0,08	0,16
C (mg.g ⁻¹)	0,40	2,05	6,51	0,53	2,03	7,47
r^2	0,72	0,87	1,00	0,98	0,90	0,73

Tabla 16. Parámetros del modelo de difusión intraparticular sobre los CA con distintos grados de impregnación y con una temperatura de activación de 600°C.

pH	Solución pH 2					
Muestra	AG0,75_600	AG1_600	AG1,5_600	AC0,75_600	AC1_600	AC1,5_600
k_{dif} (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,13	0,07	0,03	0,07	0,16	0,07
C (mg.g ⁻¹)	6,72	6,51	3,83	2,27	7,47	2,02
r^2	0,91	1,00	0,79	0,96	0,73	0,77

Tabla 17. Parámetros del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de cadmio de los mejores CA de aguaje y aceituna a pH 2 y 5.

pH	Solución pH 2		Solución pH 5	
	AG0,75_600	AC1_600	AG0,75_600	AC1_600
k_{dif} (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,13	0,16	0,27	0,04
C (mg.g ⁻¹)	6,72	7,47	9,56	12,07
r^2	0,91	0,73	0,82	0,91

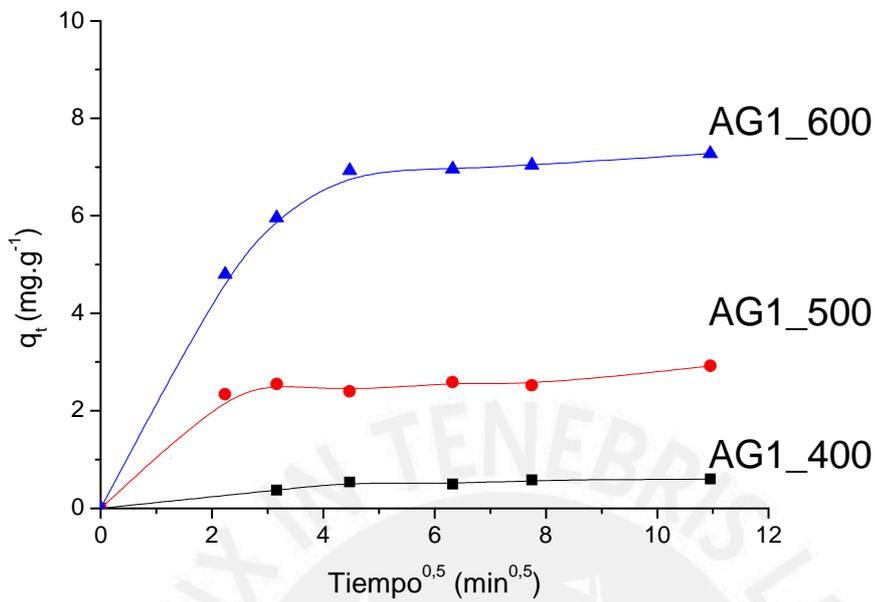
Las gráficas de q_t versus $t^{0.5}$ mostradas para la serie AG (Figura 36) y para la serie AC (Figura 37) presentan varias porciones lineales. Los carbones AG1,5_600, AG1_500, AG1_400, AC1_500 y AC1_400 muestran al inicio una porción lineal, con valores de $t^{0.5}$ entre 0 y $3 \text{ min}^{0.5}$, que de acuerdo con el modelo estaría asociado con la difusión del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido. Este comportamiento lineal indicaría que este transporte de masa ocurre rápidamente.

La segunda porción lineal, que se identifica por la variación de la dirección de la gráfica a valores de $t^{0.5}$ entre 3 a $11 \text{ min}^{0.5}$, se asocia con el transporte del adsorbato a través del interior de los poros del adsorbente (difusión interna). Por el comportamiento observado que tiende rápidamente hacia el equilibrio, se podría establecer que esta etapa es también muy rápida. Sin embargo, de los carbones mencionados líneas arriba, solo la AC1_500 y la AC1_400 tienen los valores de las correlaciones cercanas a la unidad (Tabla 15).

En las Figuras 33 y 34 se observa que los carbones AG0,75_600, AG1_600, AC0,75_600, AC1_600 y AC1,5_600 no muestran inicialmente un comportamiento lineal indicando que hay una influencia significativa del transporte de masa en el proceso de adsorción, sobretodo para los tres primeros carbones activados que presentan para este modelo una correlación muy cercana a uno (Tabla 16).

En general, se observa que los valores de difusión de la masa desde la superficie hasta el interior del carbón activado (k_{dif}) y el límite de la capa de transferencia de masa (C) se incrementan junto con el aumento de la temperatura de activación (Tabla 15). Los mayores valores de C indican una mayor participación de la superficie en la adsorción del metal. Para los dos CA con mejor capacidad de adsorción, AG0,75_600 y AC1_600, se puede observar que ambos presentan los más altos valores de q_t de cada serie, y comparativamente la AC1_600 presenta un mejor comportamiento adsorptivo (Figuras 36 y 37). Estas diferencias se acentúan al variar el pH de la solución de 2 a 5 y además, los valores de q_t se incrementan y mejora la correlación de los valores experimentales con el modelo (Tabla 17).

A)



B)

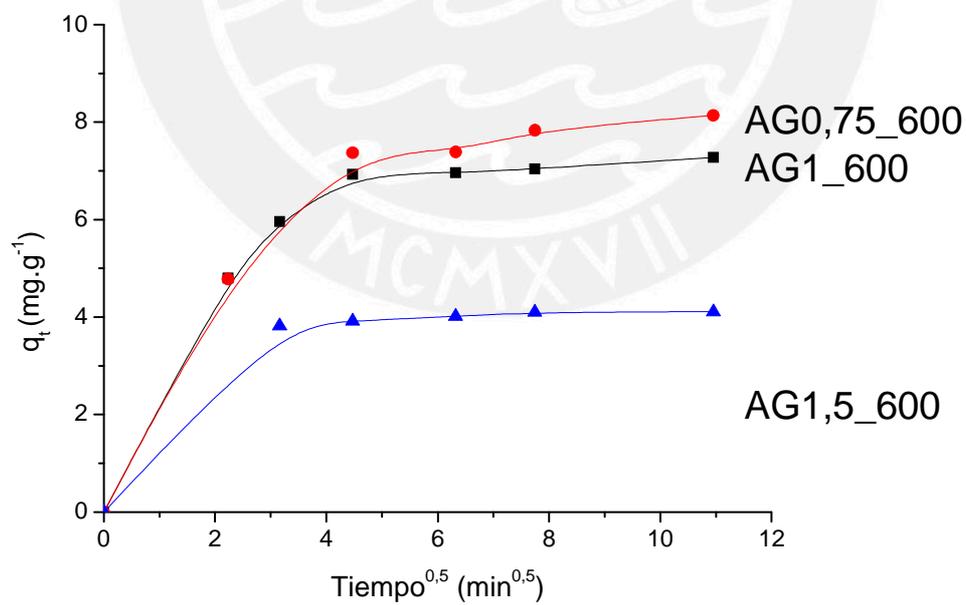


Figura 33. Cinéticas de adsorción para los carbones de la serie AG de acuerdo con el modelo de difusión intraparticular. (A) Carbones con distintas razones de impregnación. (B) Carbones con diferente temperatura de activación.

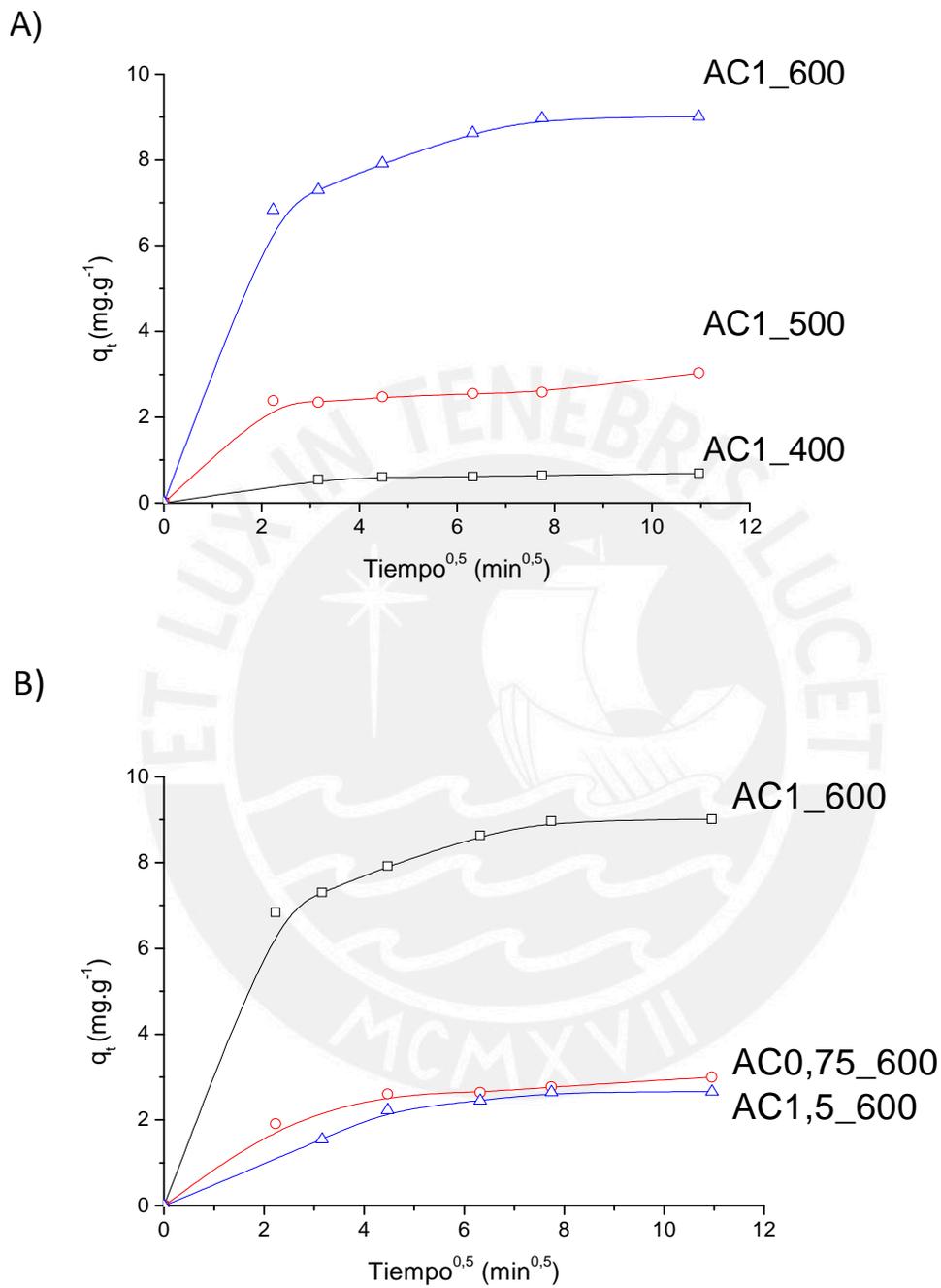


Figura 34. Cinéticas de adsorción para los carbones de la serie AC de acuerdo con el modelo de difusión intraparticular. (A) Carbones con diferente temperatura de activación. (B) Carbones con distintas razones de impregnación.

III.7.3. Isotermas de adsorción de cadmio

En las Figuras 35 y 36 se presentan las isotermas de adsorción de los carbones activados de las series AG y AC preparados con diferentes razones de impregnación y a la misma temperatura de activación de 600°C, seleccionados debido a que presentaron las mayores capacidades de adsorción de cadmio.

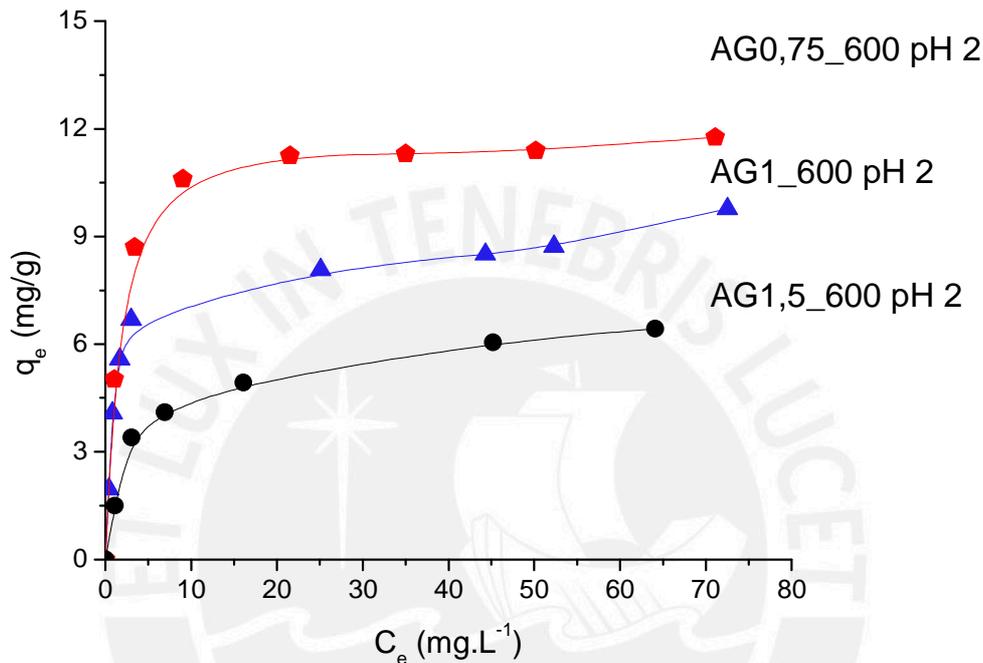


Figura 35. Isotermas de adsorción de Cd²⁺ de los carbones de la serie AG preparados con distintos grados de impregnación y una temperatura de activación de 600°C. Condiciones del ensayo: 0,015 g de CA, tiempo de contacto 4 h y pH de la solución = 2.

En la serie AG (Figura 35), las isotermas de las muestras AG0,75_600 y AG1,5_600 son del tipo cóncavo y se asemejan a una curva Tipo L, mientras que la correspondiente a la AG1_600 presenta una isoterma del Tipo H, según la clasificación de Giles [7]. La curva Tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción preferencial del adsorbato, esto se refleja visualmente en que la isoterma presenta una pendiente inicial muy alta. La isoterma AG0,75_600 alcanza una meseta a concentraciones altas lo que indicaría que el sólido tiene una limitada capacidad de adsorción, en tanto que las isotermas de las muestras AG1_600 y AG1,5_600 presentan un progresivo aumento de la capacidad de adsorción (q_e) al incrementarse la concentración en equilibrio (C_e), lo que permite establecer que ambos carbones no presentan claramente un límite de su capacidad de adsorción.

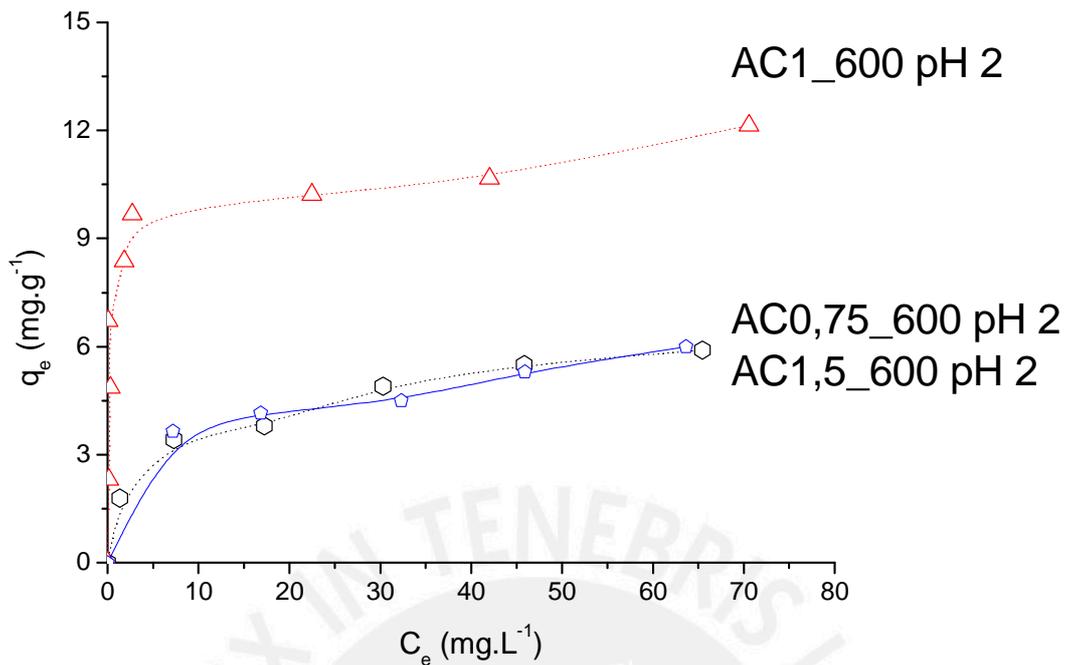


Figura 36. Isotermas de adsorción de Cd^{2+} de los carbones de la serie AC preparados con distintos grados de impregnación y una temperatura de activación de 600°C. Condiciones del ensayo: 0.015 g de CA, tiempo de contacto 4 h y pH de la solución = 2.

Las isotermas de la serie AC se muestran en la Figura 36. De acuerdo con la clasificación de Giles [7], las muestras AC0,75_600 y AC1,5_600 presentan coincidentemente valores muy semejantes entre sí y se asocian a una isoterma Tipo L, mientras que el carbón AC1_600 presenta una isoterma Tipo H, con una pendiente inicial muy alta (la curva está muy pegada al eje de ordenadas). Este comportamiento concuerda con los resultados anteriores que mostraron que este carbón presenta una buena mesoporosidad y velocidad de adsorción alta. En todos estos carbones, también se observa que hay un aumento progresivo de la capacidad de adsorción (q_e) conforme se incrementa la concentración en equilibrio (C_e), lo que no permite establecer claramente un límite de su capacidad de adsorción.

Las muestras AG0,75_600 y AC1_600, presentaron la máxima capacidad de adsorción (q_e) en cada serie, lográndose valores de $11,87 \text{ mg.g}^{-1}$ y $11,86 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. En ambos casos se observa que la influencia tanto del grado de impregnación como de la naturaleza del precursor, son más significativas que la temperatura de activación.

III.7.3.1 Isotermas a distintos pH

Las Figuras 37 y 38 presentan las isotermas comparativas a diferentes pH, correspondientes a los CA que presentaron mejor capacidad de adsorción de cada serie, AG0,75_600 y AC1_600, respectivamente. En ambos casos se observa que el incremento del pH de la solución es muy favorable evidenciado por un aumento significativo de la capacidad de adsorción de ambos carbones.

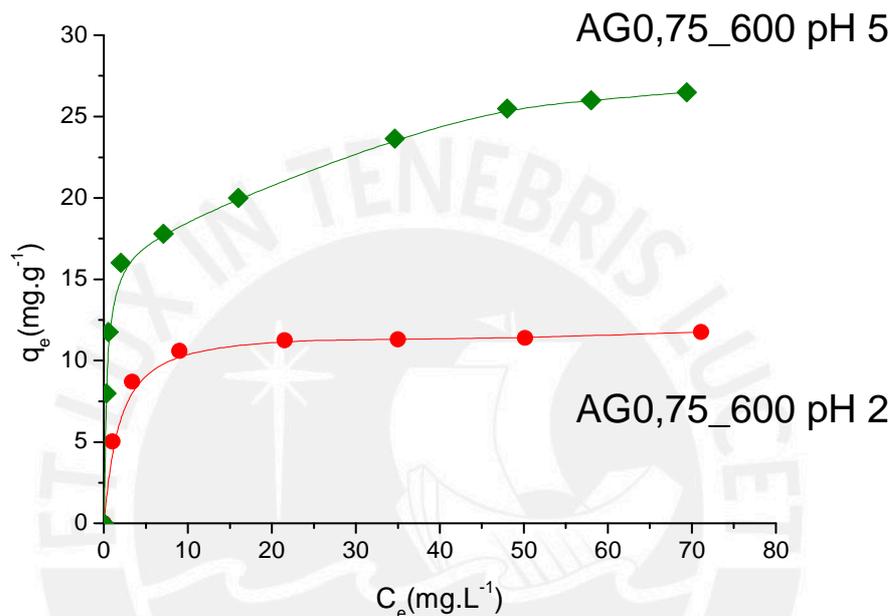


Figura 37. Isotermas de adsorción de Cd²⁺ sobre el carbón AG0,75_600 en soluciones de diferente pH.

Las isotermas obtenidas a pH 5 de los carbones AG0,75_600 y AC1_600 se asemejan a una curva tipo H, de acuerdo con la clasificación de Giles [7]. Si se compara con las correspondientes isotermas a pH 2, se aprecia una fuerte interacción entre el adsorbato (ión cadmio) y el adsorbente (carbón activado) en las isotermas a pH 5, evidenciado por una alta pendiente inicial. En estas isotermas también se aprecia un mayor incremento de la capacidad de adsorción (q_e) conforme se incrementa la concentración de adsorbato en el equilibrio; este mayor valor de q_e observado al incrementarse el pH, puede ser debido a que el proceso de adsorción se ve favorecido al haber menor efecto competitivo por los sitios de adsorción entre los iones Cd²⁺ y los protones H⁺ presentes en la solución, como se mencionó anteriormente en el ítem III.7.1.3. Además, al incrementarse el pH, los sitios cargados negativamente en la superficie del carbón van aumentando y la atracción electrostática entre el Cd²⁺ y la superficie del carbón se ve más favorecida.

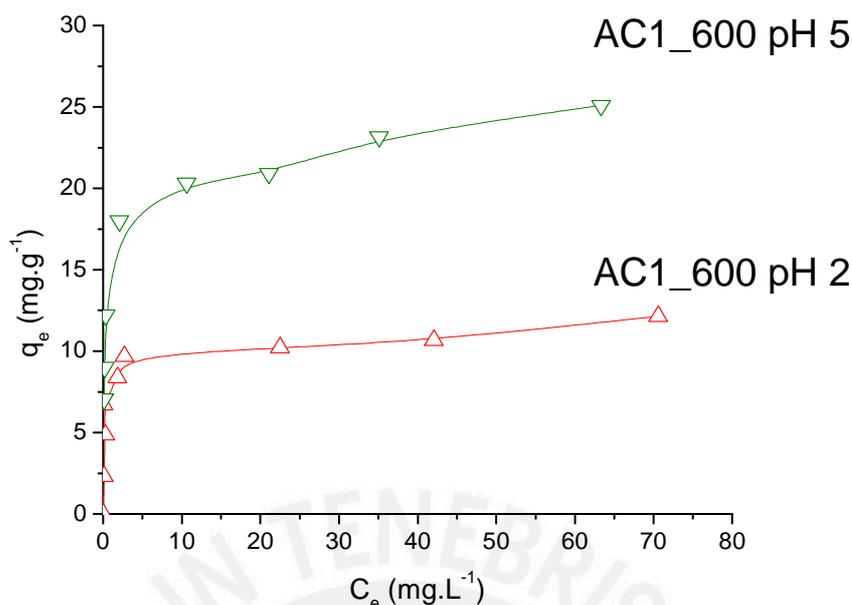


Figura 38. Isotermas de adsorción de Cd²⁺ sobre el carbón AC1_600 en soluciones de diferente pH.

III.7.4. Modelamiento de las isotermas de adsorción

Los valores experimentales de las isotermas obtenidas con los carbones de las series AG y AC en una solución a pH 2 y preparados a diferentes razones de impregnación, se correlacionaron con los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y Redlich-Peterson. Los parámetros obtenidos para dichos modelos en cada serie se muestran en las Tablas 18 y 19. Los valores obtenidos por los coeficientes de correlación indican que el modelo de Redlich-Peterson es el más adecuado en todos los casos; esto es acorde con el hecho de que este modelo presenta una gran versatilidad para representar un sistema de adsorción en equilibrio para un amplio rango de concentraciones y en sistemas tanto homogéneos como heterogéneos. El factor G en todos los carbones es mayor a 0,5, lo cual indica que la adsorción es predominantemente del tipo de Langmuir, esto se corrobora con los coeficientes de correlación muy cercanos a 1 obtenidos para el modelo de Langmuir. En concordancia con lo anterior, se puede establecer que el proceso de adsorción del ión cadmio se lleva a cabo en centros activos homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del carbón, permitiendo la formación de una monocapa.

Tabla 18. Parámetros de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción del ión cadmio sobre los carbones activados de la serie AG.

Modelo	Parámetro	Muestra de carbón activado		
		AG0,75_600	AG1_600	AG1,5_600
Freundlich	1/n	0,178	0,231	0,320
	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	6,08	3,83	1,90
	r^2	0,81	0,80	0,88
Langmuir	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	11,87	9,47	6,76
	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,74	0,48	0,23
	r^2	1,00	0,99	1,00
Temkin	A ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	69,79	31,73	1,93
	b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1668	1980	2121
	r^2	0,87	0,93	0,98
Redlich-Peterson	G	0,83	0,78	0,69
	B_{RP}	11,31	17,99	37,66
	r^2	1,00	0,98	0,99

Temperatura de activación: 600°C y solución a pH 2.

Tabla 19. Parámetros de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción del ión cadmio sobre los carbones activados de la serie AC.

Modelo	Parámetro	Muestra de carbón activado		
		AC0,75_600	AC1_600	AC1,5_600
Freundlich	1/n	0,304	0,205	0,218
	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	1,70	5,78	2,29
	r^2	0,98	0,76	0,92
Langmuir	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	6,37	11,86	6,57
	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,14	0,84	0,11
	r^2	0,99	0,99	0,97
Temkin	A ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	2,20	1,22	2,03
	b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2322	1831	2405
	r^2	0,97	0,90	0,88
Redlich-Peterson	G	0,70	0,84	0,77
	B_{RP}	42,06	10,87	32,16
	r^2	1,00	0,99	1,00

Temperatura de activación: 600°C y solución a pH 2.

Para los mejores carbones activados de cada serie, la capacidad de adsorción para la formación de la monocapa (q_m) fue: AG0,75_600 y AC1_600 con $11,87 \text{ mg.g}^{-1}$ y $11,86 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Para estos mismos carbones, el calor de adsorción asociado con K_L fue: AG0,75_600 y AC1_600 con $0,74$ y $0,84 \text{ L.mg}^{-1}$, respectivamente.

En la Tabla 20 se presentan los valores obtenidos para el factor de separación (R_L) en el rango de concentraciones iniciales que va desde 2 hasta 80 ppm, obtenidos a partir de la constante de Langmuir K_L , según la ecuación 5. En todos los casos, el valor de R_L se encuentra dentro del rango favorable de adsorción ($0 < R_L < 1$) para todas las concentraciones del adsorbato. Además, se puede observar que los valores de R_L son mucho más bajos en los carbones AG0,75_600 y AC1_600 que presentaron la mayor capacidad de adsorción.

Tabla 20. Valores obtenidos para R_L de todos los carbones activados y a distintas concentraciones iniciales.

C _o (ppm)	Muestra de carbón activado					
	AG0,75_600	AG1_600	AG1,5_600	AC0,75_600	AC1_600	AC1,5_600
2	0,40	0,51	0,68	0,78	0,38	0,83
10	0,12	0,17	0,30	0,42	0,11	0,49
30	0,04	0,07	0,13	0,19	0,04	0,24
40	0,03	0,05	0,10	0,15	0,03	0,16
50	0,03	0,04	0,08	0,12	0,02	0,09
80	0,02	0,03	0,05	0,08	0,01	0,05

III.7.4.1. Correlación de las isothermas obtenidas con soluciones a pH 5 con los modelos.

Se correlacionaron los resultados experimentales de los mejores carbones activados de cada serie, obtenidos con soluciones a pH 5, con los modelos de isothermas de adsorción de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Parámetros de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Temkin y Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción del ión cadmio sobre los mejores carbones activados de cada serie y en soluciones a pH 5.

		Muestra	
Modelo	Parámetro	AG0,75_600	AC1,0_600
Freundlich	1/n	0,193	0,183
	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	12,03	12,59
	r^2	0,95	0,91
Langmuir	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	26,85	24,91
	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,41	0,77
	r^2	1,00	1,00
Temkin	A ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	53,25	166,66
	b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	3382	3975
	r^2	0,98	0,97
Redlich-Peterson	G	0,88	0,99
	B_{RP}	4,62	3,30
	r^2	1,00	1,00

Temperatura de activación 600 °C; pH de solución = 5.

Como se puede apreciar, los valores experimentales se ajustan mucho mejor al modelo de Redlich-Peterson. En ambos carbones, el grado de heterogeneidad (G) es cercano a 1, lo cual indica que el proceso de adsorción se representa mejor por el modelo de Langmuir. Comparando los valores de la capacidad de adsorción para la formación de la monocapa (q_m) obtenidos con soluciones a pH 2, se observa que dicho parámetro se incrementa con el aumento del pH, obteniéndose para AG0,75_600 y AC1_600 valores de 27,39 y 26,23 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Por el contrario, el calor de adsorción asociado con K_L fue: AG0,75_600 y AC1_600 con 0,37 y 0,56 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, respectivamente, lo cual indicaría que con el incremento del pH se requiere una menor energía para que el ión cadmio se deposite en la superficie del carbón, en concordancia con el incremento de la atracción electrostática y al menor efecto competitivo por los sitios de adsorción entre los iones Cd^{2+} y los protones H^+ presentes en la solución.



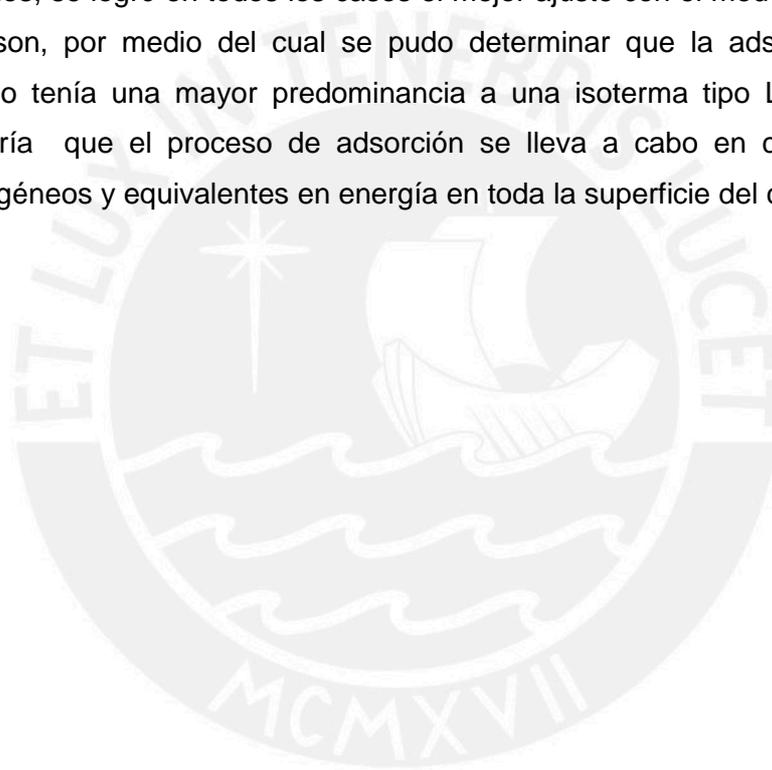
IV. CONCLUSIONES

1. A partir de las semillas de aguaje y de aceituna se lograron obtener dos series de carbones activados químicamente con H_3PO_4 . Las propiedades químicas y texturales de los CA están estrechamente relacionadas con la naturaleza del precursor y producen distintas respuestas a pesar de que fueron sometidas a iguales condiciones de preparación, todo lo cual determinó las propiedades adsorbentes del carbón activado resultante.
2. Los mejores carbones obtenidos fueron: AG0.75_600 entre los carbones de la serie AG (AG = aguaje), y AC1_600 para la serie AC (AC = aceituna). Estos carbones se caracterizaron por tener una alta área mesoporosa (140 y $125\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) y alta acidez superficial ($2,43$ y $2,37\text{mmolH}^+\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente) lo que favoreció la adsorción de cadmio.
3. Se determinó que la naturaleza del precursor, la temperatura de activación, la razón de impregnación y el pH de la solución fueron las variables con mayor influencia en las propiedades adsorbentes de los CA obtenidos.
4. Los carbones AG0.75_600 y AC1_600 tuvieron la máxima capacidad de adsorción en cada serie, y se diferenciaron por presentar diferentes grados de impregnación, lo cual se atribuyó a la distinta naturaleza de los materiales precursores. El alto contenido de lignina sumado a la mayor compactación de las fibras naturales en la semilla de aceituna requirió el empleo de un mayor grado de impregnación, para obtener una acidez superficial y mesoporosidad adecuadas para favorecer la adsorción del ión cadmio.
5. En relación con la razón de impregnación se determinó que, dependiendo de la naturaleza del precursor, el valor más elevado ($1,5\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{precursor}}$) produjo en ambas series un carbón con baja acidez superficial y reducida mesoporosidad, lo que no favoreció el proceso de adsorción.
6. El incremento del pH de la solución de 2 a 5 favoreció el proceso de retención del ión cadmio en los CA. En las curvas cinéticas la capacidad de adsorción de la muestra AG0,75_600 aumentó de $8,14$ a $12,32\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y del carbón AC1_600 aumentó de $9,01$ a $12,48\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. De estos resultados se puede

concluir que el carbón activado más cercano al óptimo logrado en esta investigación fue AC1_600.

7. Del estudio cinético se determinó que el proceso de adsorción se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden con una influencia importante de la difusión intraparticular, lo que permite establecer que la adsorción de cadmio es el resultado de dos tipos de interacciones, física y química, del metal sobre la superficie de los carbones activados.

8. De acuerdo con las isothermas de adsorción y su correlación con diferentes modelos, se logró en todos los casos el mejor ajuste con el modelo de Redlich-Peterson, por medio del cual se pudo determinar que la adsorción del ión cadmio tenía una mayor predominancia a una isoterma tipo Langmuir; esto indicaría que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del carbón.



V. RECOMENDACIONES

1. Realizar pruebas de desorción del ión cadmio, a fin de determinar las posibilidades de reuso (regeneración) de carbón activado.
2. Con los mejores carbones activados de cada serie, realizar ensayos de adsorción utilizando un efluente industrial que contenga ión cadmio, para ver el efecto que presentaría la presencia de otros contaminantes orgánicos y metálicos en el proceso de adsorción de cadmio.
3. Investigar otros posibles usos de los carbones activados como, por ejemplo, soporte de catalizadores o de enzimas.



VI. BIBLIOGRAFÍA

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR. The Priority List of Hazardous Substances That Will Be the Subject of Toxicological Profiles. <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>. Fecha de consulta: Julio 2012.
2. Ambiente, Ministerio del. Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM. (2008). Estándares Nacionales de Calidad de Ambiental para Agua. Categoría1: Poblacional y recreacional. Lima : El Peruano, 2008.
3. Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 407-418.
4. Ideas de Negocio: La propuesta de usar semillas de palmeras nativas de la Amazonía en alianza con las comunidades para hacer carbón activado útil en la minería. *El Comercio*. 13, 2010.
5. Montes, Mario. Capítulo 10: Eliminación de COVs con sistemas adsorbentes. CYTED. (2008). Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción. Argentina: Ediciones CYTED,
6. Folleto informativo Norit. <http://www.norit.com/carbon-academy/what-is-adsorption/>. Fecha de consulta: Enero 2012.
7. Sing, K. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Chemistry, Pure & Applied*, **57**, 603-619.
8. Giles, C.; Smith, D. and Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47**, 755-765.
9. Limousin, G. (2007). Review Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **22**, 249-275.
10. Y.S. Ho and G. MacKay. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 451-465.
11. Kalavathy, H.; Karthikeyan, T.; Rajgopal, S. and Miranda, L. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354-362.

12. Foo, K. and Hameed, B. (2010). Review: Insight into the modeling adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2-10.
13. Rodriguez-Reinoso, Francisco. Universidad de Alicante. Laboratorio de materiales avanzados. Departamento de Química Inorgánica. <http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/libros%20managua.pdf>. Fecha de consulta: Enero 2012.
14. Duman, G.; Onal, Y.; Okutucu, C.; Onenc, S. and Yanik, J. (2009). Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties. *Energy & Fuels*, **23**, 2197-2204.
15. Chand, R. and Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Boca Ratón - U.S.A. Editoria: CRC Press.
16. Zabaniotou, A. and Ioannidou, O. (2007). Agricultural residues as precursor for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 1966 - 2005.
17. Segarra, E. and Glandt, E. (1994). Model microporous carbons: microstructure, surface polarity and gas adsorption. *Chemical Engineering Science*, **49**, 2953-2965.
18. Moreno-Castilla, Carlos. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, **42**, 83-94.
19. Guo, Y. and Rockstraw, D. (2006). Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and kraft lignin by H_3PO_4 activation. *Carbon*, **44**, 1464-1475.
20. Coral, A. y Torres, G. (2010). *Manual Cultivo de Aguaje*. Instituto de Investigaciones de la Amazonía Peruana.
21. Castillo, D.; Otárola, E. y Freitas, L. (2006). *El aguaje. La maravillosa palmera de la Amazonía*. Instituto de Investigaciones de la Amazonía Peruana. Lima - Perú : Gráfica Biblos.
22. Webber, Richard. (2011). *Perú en números 2011*. Lima. Editorial: Instituto cuánto 2011.

23. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. FAQs™ for Cadmium. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=47&tid=15>. Fecha de consulta: Julio 2012.
24. United States Environmental Protection Agency, EPA. Basic Information about Cadmium in Drinking Water. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/cadmium.cfm>. Fecha de consulta: Julio 2012.
25. Zuane, J. (1990). Handbook of Drinking Water Quality Standards and Controls. New York - U.S.A. : Van Nostrand Reinhold, 64-69.
26. World Health Organization, WHO. World Health Organization. Cadmium in drinking-water. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf. Fecha de consulta: Julio 2012.
27. Fuller, Harry. (1963). The plant world: text in college botany. New York : Holt.
28. Cronquist, A. (1998) The Evolution and Classification of flowering Plants. 2nd Edition. New York - U.S.A. : The New York Botanical Garden.
29. Información taxonómica de la aceituna. <http://www.oleaceae.info/oleaceae/olea.html> .Fecha de consulta: Julio 2011.
30. Tomlinson, P. (1990). The structural biology of palm. Oxford – England. Editorial: Clarendon Press.
31. Ferreira, E.; Ventrella, M. and Yoshimitsu. (2010). Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). *Scientia Agricola*, **67**, 399-407.
32. American Society for Testing and Materials. (2003). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM D3173 - 03.
33. American Society for Testing and Materials. (2004). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM D3174 - 04.
34. American Society for Testing and Materials. (2002). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM D3175 - 02.

35. American Society for Testing and Materials. (2007). Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood. ASTM D1105-96(2007).
36. American Society for Testing and Materials.(2007). Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. ASTM D1106-96(2007).
37. Wand Daud, W.M. and Wan Ali, W.S. (2004). Comparison on pore development of activated carbon from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology*, **93**, 63-69.
38. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, **86**, 1781-1788.
39. Puziy, A.; Poddubnaya, O.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F. and Tascón, J. (2005). Surface Chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, **43**, 2857-2868.
40. Puziy, A.; Poddubnaya, O.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F. and Tascón, J. (2002), Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, **40**, 1493-1505.
41. Puziy, A.; Poddubnaya, O.; Socha, R.; Gurgui, J. and Wisniewski, M. (2008), XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, **46**, 2113-2123.
42. Solium, MS.; Pugmire, R.J.; Jagtoyen, M. and Derbyshire, F. (1995). Evolution of carbon structure in chemically activated carbon. *Carbon*, **33**,1247-1254.
43. Jagtoyen, M. and Derbyshire, F. (1993). Some consideration of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon*, **31**, 1185-1192.
44. Zuo, S., Yang, J.; Liu, J. and Cai, X. (2009). Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Processing Technology*, **90**, 994-1001.
45. Zuo, S.; Liu, J.; Yang, J. and Cai, X. (2009). Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid activated carbon. *Carbon*, **47**, 3574 - 3584.
46. Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Caturia, F. and Sellés, M. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, **33**,1105-1113.

47. Madhava, M.; Ramesh, A.; Purna, G. and Sessaiah, K. (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazards Materials B.*, **129**, 123-129.
48. Rao, M.; Ramana, D.; Sessaiah, K.; Wang, M. and Chien, C. (2009), Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1006-1013.
49. Chandra, V.; Deo, I. and Mani, I. (2008). Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 1269-1280.
50. Acharva, I.; Sahu, J.; Mahonty, C. and Meikap, B. (2009). Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon development from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 249-262.
51. Anandkumar, J. and Mandal, B. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using Bael fruit (Aegle marmelos correa) shell as an adsorbent. *Journal of Hazards Materials*, **168**, 633-640.
52. Chen, S.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, Q. and Xu, X. (2011). Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, **168**, 909-917.

ANEXO

Anexo 1. Lista de sustancias peligrosas de acuerdo al ATSDR y EPA. Año 2011.

Tabla 22. Lista de sustancias peligrosas de acuerdo a ATSDR y EPA. Año 2011.

Ranking 2011	Nombre de sustancia	Puntos Totales*
1	Arsénico	1665,5
2	Plomo	1529,1
3	Mercurio	1460,9
4	Cloruro de vinilo	1361,1
5	Bifenilospoliclorados	1344,1
6	Benceno	1332,0
7	CADMIO	1318,7
8	Benceno (A) pireno	1305,7
9	Hidrocarburos aromáticos policíclicos	1282,3
10	Benceno(B)fluoranteno	1252,4

*El puntaje total es calculado de acuerdo a un algoritmo que considera 3 criterios:

$$\text{Puntaje Total} = \text{Frecuencia de ocurrencia} + \text{Toxicidad} + \text{Potencial de exposición humana}$$

(1800 puntaje máx.) (600 puntos) (600 puntos) (600 puntos)

Anexo 2. Ejemplo: Cálculo del área superficial de la muestra AG1_400

Tabla 23. Valores experimentales de adsorción de N₂ del carbón activado AG1_400.

Muestra AG1_400					
Adsorción				Desorción	
p/p ₀	V _{ad} ₃ (cm ³ /g STP)	p/p ₀	V _{ad} ₃ (cm ³ /g STP)	p/p ₀	V _{ad} ₃ (cm ³ /g STP)
8,77E-03	212,47	4,10E-01	377,09	9,80E-01	401,67
1,39E-02	225,35	4,30E-01	379,30	9,57E-01	401,06
1,88E-02	234,30	4,50E-01	381,23	9,33E-01	400,59
2,89E-02	248,35	4,70E-01	383,08	9,10E-01	400,13
3,89E-02	258,53	4,91E-01	384,64	8,87E-01	399,69
4,89E-02	266,85	5,11E-01	386,08	8,63E-01	399,21
5,90E-02	274,17	5,31E-01	387,42	8,40E-01	398,71
6,91E-02	280,53	5,51E-01	388,60	8,16E-01	398,22
7,40E-02	282,97	5,71E-01	389,68	7,93E-01	397,66
7,90E-02	285,40	5,91E-01	390,68	7,69E-01	397,09
8,91E-02	290,71	6,11E-01	391,57		
9,91E-02	295,51	6,31E-01	392,46		
1,04E-01	297,50	6,51E-01	393,22		
1,09E-01	299,44	6,71E-01	393,91		
1,19E-01	303,82	6,91E-01	394,53		
1,29E-01	307,76	7,11E-01	395,10		
1,39E-01	311,57	7,31E-01	395,62		
1,49E-01	315,25	7,51E-01	396,07		
1,69E-01	322,69	7,71E-01	396,54		
1,89E-01	329,59	7,91E-01	397,00		
2,09E-01	336,13	8,11E-01	397,40		
2,29E-01	342,07	8,31E-01	397,78		
2,50E-01	347,52	8,51E-01	398,18		
2,70E-01	352,51	8,71E-01	398,59		
2,90E-01	357,08	8,91E-01	399,02		
3,10E-01	361,38	9,11E-01	399,47		
3,30E-01	365,14	9,31E-01	399,95		
3,50E-01	368,63	9,51E-01	400,45		
3,70E-01	371,75	9,71E-01	401,04		
3,90E-01	374,61	9,91E-01	401,97		

Tabla 24. Valores experimentales de adsorción de N₂ del carbón activado AG1_400 para el cálculo del área superficial.

AG1_400	
p/p ₀	p/[V _{ad} (p ₀ -p)]
0,039	1,57E-04
0,049	1,93E-04
0,059	2,29E-04
0,069	2,65E-04
0,074	2,83E-04
0,079	3,00E-04
0,089	3,36E-04
0,099	3,72E-04
0,104	3,91E-04
0,109	4,09E-04
0,119	4,46E-04
0,129	4,82E-04
0,139	5,19E-04

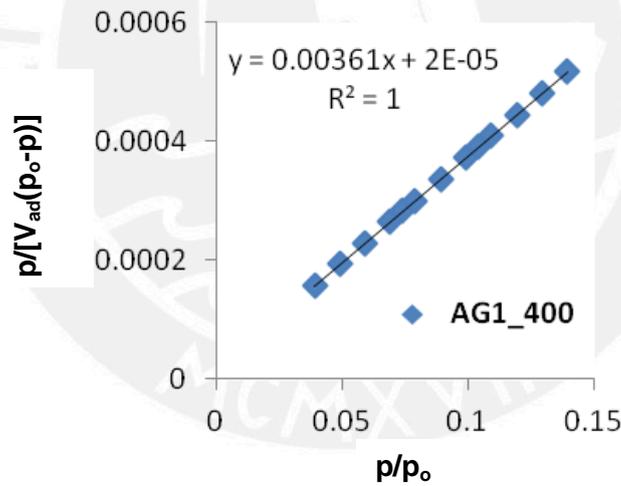


Figura 39. Representación de la ecuación BET para el cálculo del área superficial de la muestra AG1_400

La ecuación de la recta ($y = a + mx$) obtenida para AG1_400 es:

$$y = 0,00361x + 2E^{-5} \tag{Ecuación 12}$$

De la ecuación de la recta formada, podemos obtener:

$$\text{Intercepto: } a = \frac{1}{V_m C} \tag{Ecuación 13}$$

Pendiente: $m = \frac{C-1}{V_m C}$ Ecuación 14

Despejando C

$$C = \frac{1}{aV_m}$$
Ecuación 15

Reemplazando el valor de C en la Ecuación 14:

$$m = \frac{1 - aV_m}{V_m}$$
Ecuación 16

Despejando Vm

$$V_m = \frac{1}{(1+m)} = \frac{1}{(\text{pendiente} + \text{intercepto})}$$
Ecuación 17

Introduciendo los valores experimentales obtenidos en la recta:

$$V_m = 275,482 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Donde, 1 mol = 22414 mL

$$N_m = \frac{V_m}{22414}$$
Ecuación 18

Cálculo del área superficial S_{BET}

$$S_{BET} = N_m \cdot N_A \cdot A_{N_2} \cdot 10^{-20}$$
Ecuación 19

Al reemplazar los valores experimentales en cada una de las variables se obtiene:

$$S_{BET} = \frac{275,4820 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}}{22414 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} \times 6,023 \times 10^{23} \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \times 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$S_{BET} = 1202 \text{ m}^2/\text{g}$$

Anexo 3. Análisis de humedad, material volátil y contenido de cenizas de los precursores

Tabla 24. Datos de porcentaje de humedad.

Análisis de Humedad				
Muestra	Peso inicial (g)	Peso deshidratado (g)	% Humedad	% Promedio de humedad
Semilla de aguaje	6,41	5,9	7,95	8,4
	6,26	5,7	8,78	
Semilla de aceituna	5,02	4,35	13,3	12,9
	5,07	4,44	12,4	

Tabla 26. Datos de porcentaje de ceniza.

Análisis de ceniza				
Muestra	Peso inicial (g)	Peso ceniza (g)	% Ceniza	% Promedio de ceniza
Semilla de aguaje	5,11	0,123	2,4	2,5
	5,00	0,130	2,6	
Semilla de aceituna	5,52	0,041	0,74	0,73
	5,20	0,037	0,72	

Tabla 27. Datos de porcentaje de material volátil.

Análisis de material volátil					
Muestra	Peso inicial (g)	Peso luego de carbonizar (B) (g)	Peso perdido (C) (g)	% Material volátil	% Promedio de material volátil
Semilla de aguaje	4,55	0,88	3,66	80,49	81,6
	4,61	0,39	4,22	82,67	
Semilla de aceituna	4,36	0,83	3,53	80,91	80,9
	4,21	0,81	3,40	80,80	

Anexo 4. Porcentaje de rendimiento de los CA en función del peso inicial de la materia prima usada.

Tabla 28. Porcentaje de rendimiento (R) de los CA en función del peso inicial de materia prima usada

CA	AG1_400	AG1_500	AG1_600	AC1_400	AC1_500	AC1_600
Peso inicial (g)	30	30	30	30	30	30
Peso final (g)	13,62	11,28	10,71	11,49	10,41	11,25
% R	45,4	37,6	35,7	38,3	34,7	37,5

Anexo 5. Correlación de los datos experimentales de las curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo primer orden.

Figura 40. Correlación de los datos experimentales de las curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo primer orden a los CA de la serie AG.

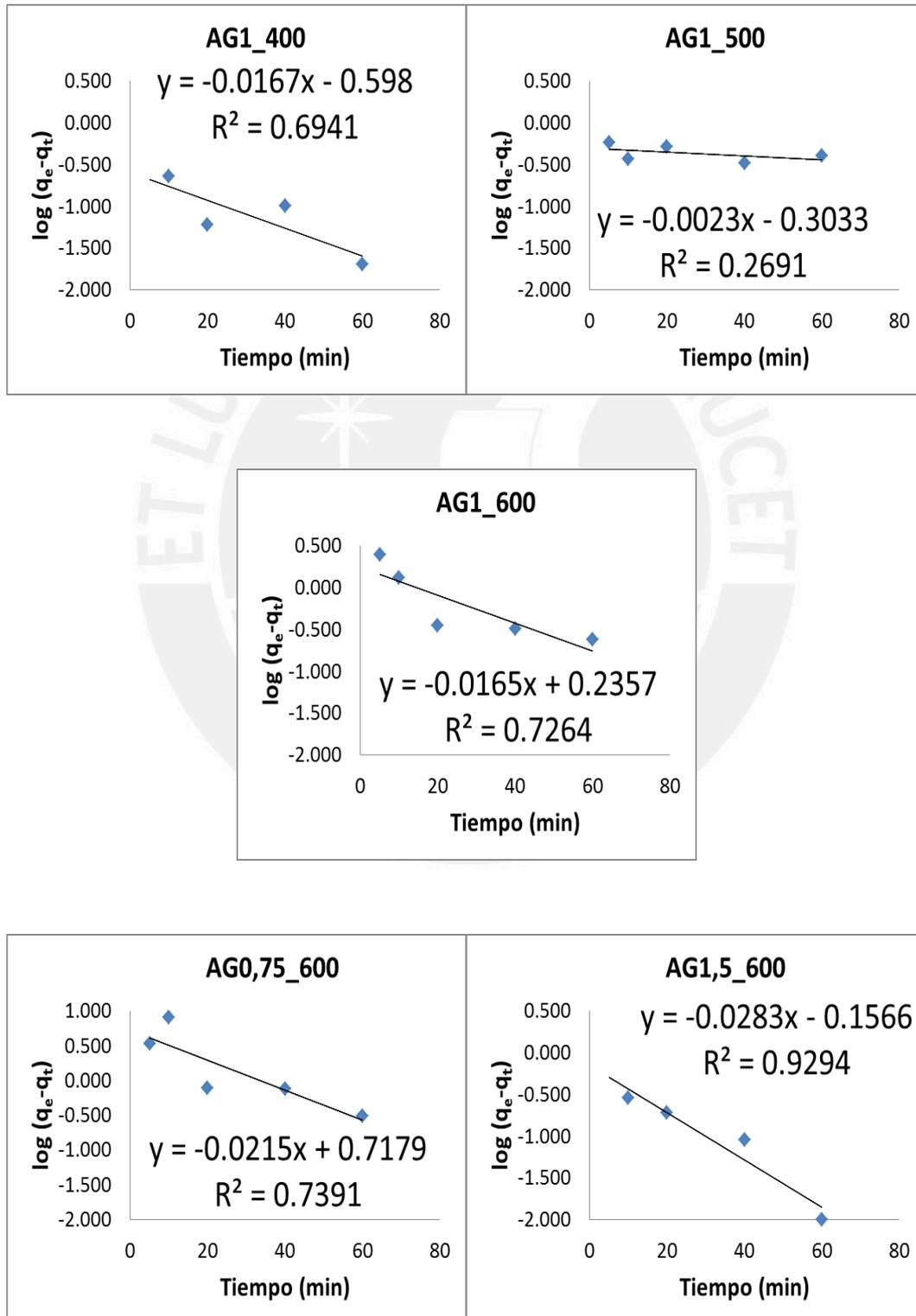
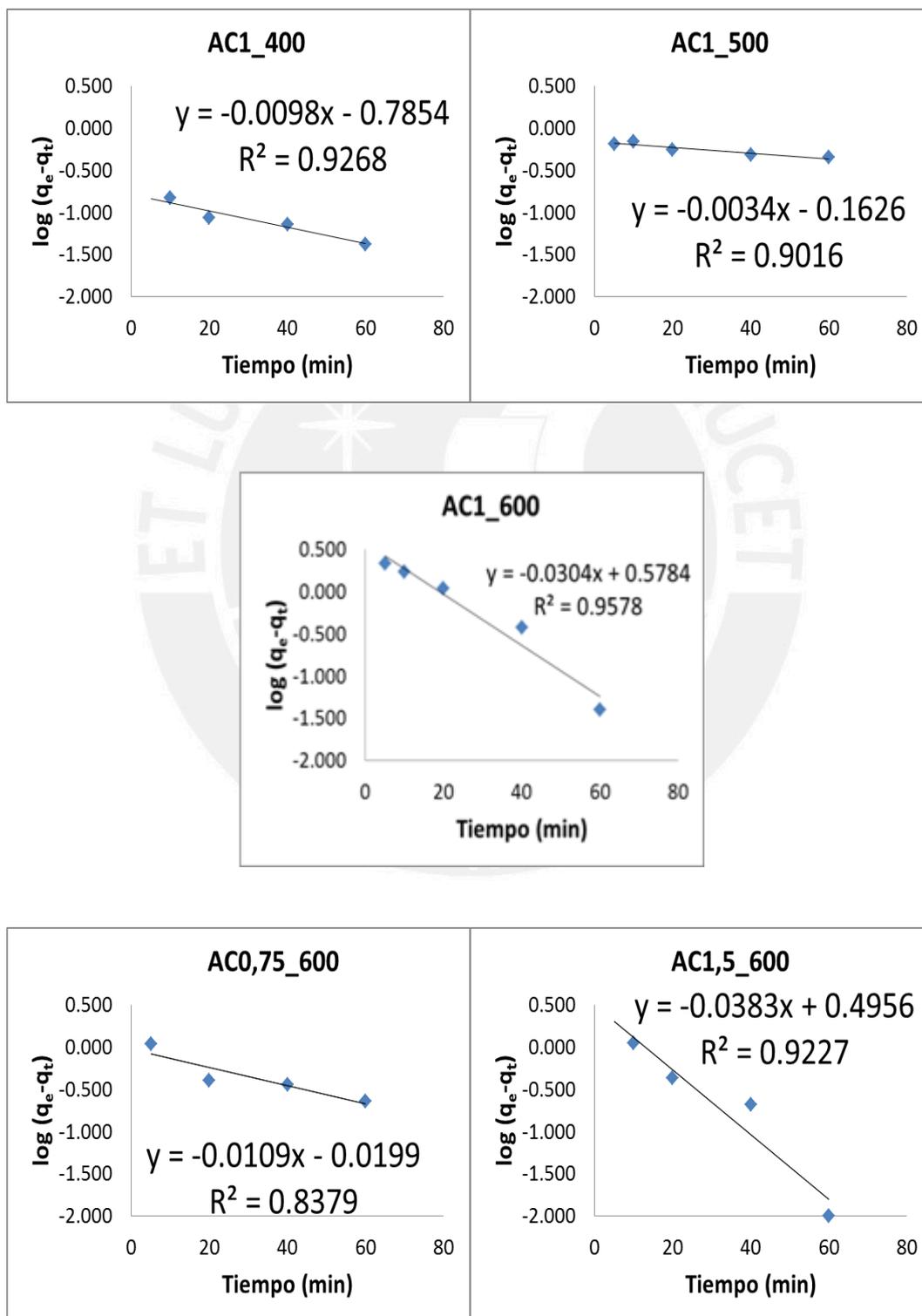


Figura 41 . Correlación de los datos experimentales de las curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo primer orden a los CA de la serie AC.



Anexo 6. Correlación de los datos experimentales de las curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo segundo orden.

Figura 42. Correlación de los datos experimentales de las curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo segundo orden a los CA de la serie AG.

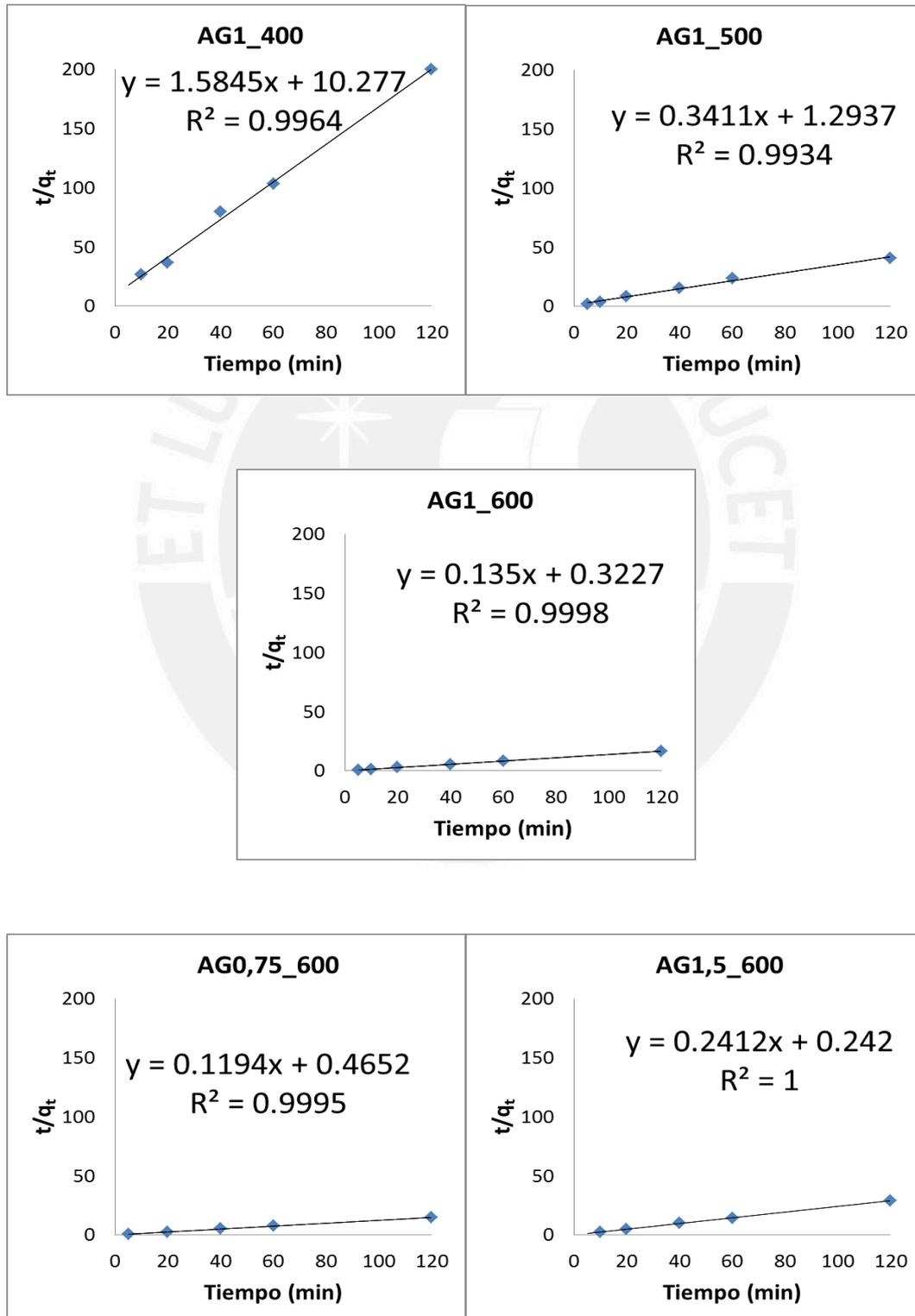


Figura 43. Correlación de los datos experimentales de las curvas cinéticas aplicando el modelo de pseudo segundo orden a los CA de la serie AC.

