

Universidad Católica de Santa María

Escuela de Postgrado

Maestría en Química del Medio Ambiente



**“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DEL COLORANTE
REACTIVO SYNOZOL RED K3BS UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO
A PARTIR DE DESECHOS INDUSTRIALES COMO ADSORBENTE”**

Tesis presentada por el Bachiller:

López Méndez, Diego Alberto

Para optar el Grado Académico de:

Maestro en Química del Medio Ambiente

Asesor:

Dr. Gómez Valdéz, Badhin

**Arequipa - Perú
2017**





Universidad Católica de Santa María

(5154)251210 (5154)251213 ucsm@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Aptdo. 1350
AREQUIPA – PERÚ

"En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios"

Arequipa, 21 de noviembre del 2017

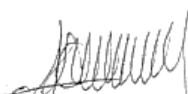
Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.
Presente.

Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis – Expediente 51665

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como DICTAMINADOR del Borrador de Tesis titulado "EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE REMOCION DEL COLORANTE REACTIVO SYNOZOL RED K3BS UTILIZANDO CARBON ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE DESECHOS INDUSTRIALES COMO ADSORBENTE" con el que el bachiller **Diego Alberto López Méndez**, pretende optar el Grado Académico de **Maestro en Química del Medio Ambiente**, debo mencionar que realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, las mismas que han sido salvadas satisfactoriamente, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,



José A. Villanueva Salas, PhD
Docente de la Escuela de Postgrado

Arequipa, 21 de noviembre del 2017

Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM
Presente.

Ref.: Revisión de Borrador de Tesis del Expediente 20170000051665

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de la Tesis titulada: "EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE REMOCION DEL COLORANTE REACTIVO SYNOZOL RED K3BS UTILIZANDO CARBON ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE DESECHOS INDUSTRIALES COMO ADSORBENTE" presentado por el Bachiller **López Méndez, Diego Alberto**, alumno de la **Maestría en Química del Medio Ambiente**. Habiendo revisado su escrito, y no encontrando mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente,


Badihin Gómez Valdez, PhD

Docente de la Escuela de Postgrado

Arequipa , 21 de noviembre del 2017

Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM
Presente.-

Ref.: Revisión de Borrador de Tesis del Expediente 20170000051665

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de la Tesis titulada: **“EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE REMOCION DEL COLORANTE REACTIVO SYNOZOL RED K3BS UTILIZANDO CARBON ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE DESECHOS INDUSTRIALES COMO ADSORBENTE”** presentado por el Bachiller **López Méndez, Diego Alberto**, alumno de la **Maestría en Química del Medio Ambiente**. Habiendo revisado su escrito y no encontrado mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente,



Dr. Julio Cesar Bernabe Ortiz
Docente de la Escuela de Postgrado

DEDICATORIA

A mis padres Pedro y Vilma y a mis hermanos, ustedes son los que me inspiran día a día seguir luchando, jamás los dejare de admirar y amar.

A mi hijo Jacobo por ser como es, un pequeño con el potencial de cambiar el mundo.

A Yuma, por siempre estar conmigo y porque siempre estaremos juntos.

Al más importante, a Dios, me amaste aun siendo pecador, a la fecha no me explico porque me has dado tantas cosas buenas, gracias de todo mi corazón.



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Católica de Santa María y al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por financiar mis estudios de maestría a través del contrato 033-2015-FONDECYT.

A mis compañeros en la maestría, especialmente a Vanesa y Betty, tantos años ayudándonos a seguir.

Al Dr. José Villanueva y al laboratorio de investigación Proyecto Mercurio, respeto mucho su labor y esfuerzo hasta el día de hoy, gracias por su ayuda en todo este tiempo.

Al Dr. Julio César Bernabé, porque siempre estuvo dispuesto a brindarme su ayuda con una sonrisa y buena voluntad.

Al Dr. Badhin Gómez, por su asesoría, siempre con nuevas ideas y con un deseo inquebrantable de seguir aprendiendo.

A mis profesores y formadores de estudio, son tantos, pero no podría dejar de agradecerles porque el conocimiento que me brindaron es poder.

A todos los que de una forma u otra han influenciado en mi vida, amigos del barrio, de la iglesia, de estudios, a todos; gracias por su paciencia conmigo, ¡Que Dios les bendiga!

INDICE

CAPITULO I	1
1.- Marco Teórico	1
1.1 Contaminación Ambiental	1
1.2 El agua, necesaria en alimentación y energía	3
1.3 Colorantes	5
1.4 Adsorción	8
1.5 Alternativas Actuales para la adsorción de colorantes	13
1.6 Carbones activados	15
1.7 Método de análisis	22
1.8 Microscopía electrónica de barrido	23
1.9 Análisis de adsorción por BET	27
CAPITULO II	30
2.- Materiales y métodos	30
2.1 Campo de verificación	30
2.2 Materiales	30
2.3 Métodos	32
CAPITULO III	42
3.- Resultados y discusión	42
CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFIA	73
ANEXOS	92

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química del colorante reactivo Synozol Red K3BS	8
Figura 1.2. Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)	9
Figura 1.3 Clasificación de BDDT para las isotermas de adsorción (q es la cantidad de materia adsorbida por unidad de adsorbente, C es concentración del adsorbato)	11
Figura 1.4 Imagen por SEM de carbón activado. (a) lavado incompleto, (b) lavado completo y (c) uso de H_3PO_4 usado para el lavado.	21
Figura 1.5 Tipos de recursos de excitación comunes en técnicas de microscopia	23
Figura 1.6 La posición de la señal de captura define dos tipos de microscopia electrónica	24
Figura 1.7 Principales tipos de filamento	26
Figura 1.8 Principales señales emitidas como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra	27
Figura 1.9 Representación de adsorción multicapa	29
Figura 2.1 Materia prima de cáscara de cacao (izquierda) y bagazo de caña (derecha)	33
Figura 2.2 La relación entre la forma de poro y la isoterma de adsorción-desorción.	41
Figura 3.1 Variación de porcentaje de humedad de cáscara de cacao en secado	42
Figura 3.2 Variación de porcentaje de humedad de bagazo de caña en secado	43
Figura 3.3 Curva de calibración en espectrofotómetro	44
Figura 3.4 Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción por bagazo de caña	47
Figura 3.5 Diagrama de superficie de respuesta estimada	48
Figura 3.6 Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción por cáscara de cacao	50
Figura 3.7 Diagrama de superficie de respuesta estimada	50
Figura 3.8 Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción	57
Figura 3.9 Diagrama de superficie de respuesta estimado	58
Figura 3.10 Capacidad de adsorción para Synozol Red K3BS	60
Figura 3.11 Cinética de adsorción de pseudo primer orden	61
Figura 3.12 Cinética de adsorción de pseudo segundo orden	61
Figura 3.13 Isoterma de Langmuir a 20 °C	62
Figura 3.14 Isoterma de Freundlich a 20 °C	63
Figura 3.15 Isoterma de Langmuir a 30 °C	64
Figura 3.16 Isoterma de Freundlich a 30 °C	64
Figura 3.17 Isoterma de Langmuir a 40 °C	65
Figura 3.18 Isoterma de Freundlich a 40 °C	66
Figura 3.19 La relación entre la forma de poro y la isoterma de adsorción-desorción	67
Figura 3.20 Fotografía de Microscopia electrónica de barrido antes de contacto con el colorante. (a) Foto a 10 μ m, (b) Foto a 10 μ m y (c) Foto a 2 μ m.	67
Figura 3.21 Fotografía de Microscopia electrónica de barrido después del contacto con el colorante. (a) Foto a 10 μ m, (b) Foto a 10 μ m y (c) Foto a 2 μ m.	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Diseño cribado para determinar condiciones óptimas	35
Tabla 2.2 Diseño cribado y sus variables	35
Tabla 2.3 Diseño cribado para adsorción de colorantes reactivos	38
Tabla 3.1 Rendimiento en la obtención del carbón activado	44
Tabla 3.2 Comparación de adsorción entre activación acida y básica	45
Tabla 3.3 Comparación entre el porcentaje de adsorción por cada temperatura en Cacao	46
Tabla 3.4 Comparación entre el porcentaje de adsorción por cada temperatura en Caña	46
Tabla 3.5 Porcentaje de adsorción de carbón activado obtenido a partir de bagazo de caña	48
Tabla 3.6 Factores óptimos para la obtención de carbón activado en bagazo de caña	48
Tabla 3.7 Coeficiente de regresión para la adsorción por carbón activado obtenido a partir de bagazo de caña	49
Tabla 3.8 Porcentaje de adsorción de carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao	50
Tabla 3.9 Factores óptimos para la obtención de carbón activado en cáscara de cacao	51
Tabla 3.10 Coeficiente de regresión para la adsorción por carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao	51
Tabla 3.11 Ampliación de diseño factorial	52
Tabla 3.12 Porcentaje de remoción de colorante por cáscara de cacao	52
Tabla 3.13 Porcentaje de remoción de colorante por bagazo de caña	53
Tabla 3.14 Comparación de rendimiento para la obtención de carbón activado a partir de cáscara de cacao	54
Tabla 3.15 Comparación de adsorción por carbón activado a partir de cáscara de cacao	54
Tabla 3.16 Comparación de rendimiento para la obtención de carbón activado a partir de bagazo de caña	54
Tabla 3.17 Comparación de la capacidad de adsorción por carbón activado a partir de bagazo de caña	55
Tabla 3.18 Diseño Cribado final para determinar el carbón activado con mayor capacidad de adsorción	56
Tabla 3.19 Condición óptima de adsorción a distinto ppm	56
Tabla 3.20 Tabla de valores óptimos de adsorción	58
Tabla 3.21 Tabla de Coef. de regresión para Adsorción	59
Tabla 3.22 Datos experimentales de la cinética de adsorción	60
Tabla 3.23 Datos experimentales para las isothermas de colorante Synozol Red K3BS a 20 °C	62
Tabla 3.24 Datos experimentales para las isothermas de colorante Synozol Red K3BS a 30 °C	63
Tabla 3.25 Datos experimentales para las isothermas de colorante Synozol Red K3BS a 40 °C	65
Tabla 3.26 Datos experimentales de las isothermas de Langmuir y Freundlich a distintas temperaturas	66

RESUMEN

El presente trabajo investigó la capacidad del carbón activado de poder remover colorantes reactivos, específicamente el Synozol Red K3BS, a partir de dos residuos industriales los cuales son el bagazo de caña y la cáscara de cacao. En el trabajo se evaluaron distintas variables, en la preparación del carbón activado se evaluó: proporción activante/materia prima, la cual fue de 1:1, 1:2 y 1:3; temperatura en la mufla que fue de 400 °C, 500 °C y 600 °C y finalmente el tiempo en la mufla que fue de 60, 75 y 90 minutos; de estas tres variables aplicadas a cada tipo de materia prima es que se obtuvo el carbón activado que tiene mayor rendimiento y mayor capacidad de adsorción. Posteriormente se realizó una ampliación del diseño inicial y se comparó estos resultados al cual finalmente se obtuvo una capacidad de adsorción que alcanzó el 97.83% para la cáscara de cacao y de 90.62 % para el bagazo de caña.

A continuación se realizó el diseño experimental donde se tomaron los siguientes parámetros: pH que fue de 3, 5.5 y 10; concentración de carbón activado que fue de 3, 6.5 y 10 g/L; concentración de colorante de 30, 55 y 80 ppm y finalmente el tipo de materia prima utilizado para la obtención de carbón activado entre bagazo de caña y cáscara de cacao. Del diseño final se obtuvo que la cáscara de cacao a pH 3, concentración de carbón activado 5 g/L y concentración de colorante 30 ppm, en 30 minutos, lograban una adsorción al 100% y a concentración de colorante 80 ppm, al 91% por lo cual concluimos que es óptima para el tipo de adsorción al cual fue destinado en su preparación.

La cinética de adsorción fue descrita por el modelo de pseudo segundo orden y los datos en equilibrio se ajustaron a la isoterma de Langmuir. El carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao también se caracterizó por SEM y por BET obteniendo una superficie micro-mesoporosa de contacto de 1071.9825 ± 11.2574 m²/g.

El carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao como de bagazo de caña tiene alta capacidad de adsorción para colorantes por lo cual puede ser llevado a industria para la remoción de estos.

Palabras Clave: Synozol Red K3BS, carbón activado y adsorción.

ABSTRACT

The present research investigated the ability of activated carbon to remove reactive dyes, specifically the Synozol Red K3BS, obtained from two industrial residues, which are the bagasse of sugarcane and the cocoa husk. In the work, different variables were evaluated, in the preparation of the activated charcoal, the following was evaluated: activating / raw material ratio, which was 1: 1, 1: 2 and 1: 3; temperature in the muffle that was 400 °C, 500 °C and 600 °C and finally the time in the muffle that was 60, 75 and 90 minutes; of these three variables applied to each type of raw material is that activated carbon was obtained that had the highest yield and the highest adsorption capacity. Subsequently, an expansion of the initial design was made and compared these results, which finally obtained an adsorption capacity that reached 97.83% for the cocoa husk and 90.62% for the cane bagasse.

The experimental design was then carried out, where the following parameters were taken: pH, which was 3, 5.5 and 10; concentration of activated carbon that was 3, 6.5 and 10 g / L; dye concentration of 30, 55 and 80 ppm and finally the type of raw material used to obtain activated carbon between cane bagasse and cocoa husk. From the final design it was obtained that the cocoa husk at pH 3, concentration of activated carbon 5 g / L and 30 ppm dye concentration, in 30 minutes, achieved 100% adsorption and coloration concentration 80 ppm, reached 91% therefore we conclude that it is optimal for the type of adsorption to which it was destined in its preparation.

The adsorption kinetics was described by the pseudo second order model and the equilibrium data were adjusted to the Langmuir isotherm. The activated carbon obtained from cocoa husk was also characterized by SEM and by BET obtaining a micro-mesoporous surface of $1071.9825 \pm 11.2574 \text{ m}^2/\text{g}$.

The activated carbon obtained from cocoa husk as well as sugarcane bagasse has a high adsorption capacity for dyes, so it can be taken to industry for the removal of these.

Keywords: Synozol Red K3BS, activated carbon and adsorption.

INTRODUCCION

El concepto de lo que se entiende por “ideal” ha ido cambiando a través de los tiempos, nuestra idea de cuidado al medio ambiente y cuidado de este se ha ido reforzando con campañas a nivel mundial de concientización y actualmente nos encontramos en, quizás, la etapa más verde de nuestra historia. La cultura del reciclaje, reuso y la reducción ha calado fuertemente en la población pero no mucho aún en la industria. El concepto de “emisiones cero” fue propuesta para ser una idea de reducir el impacto ambiental producido por desechos descartados e incrementar la efectividad y reutilización de recursos¹.

Miles de metros cúbicos de aguas con agregados colorantes son usados en impresiones e industrias de teñido generando contaminantes potenciales. Los colorantes, aun en concentraciones bajas, afectan a ecosistemas acuáticos. Algunos de estos son cancerígenos y mutagénicos. Por lo cual, diferentes métodos son desarrollados pues son requeridos para remover colorantes de efluentes y aguas residuales.^{2,3} La industria actualmente ve la adsorción para remover colorantes como una opción accesible en aspectos económicos y de infraestructura. La adsorción tiene la ventaja específica de remover completamente la molécula de colorante en contraste con otras técnicas que destruyen solamente el cromóforo dejando los restos residuales nocivos (metales) en el efluente.⁴

Actualmente en nuestro país y a nivel mundial se adolece de nuevas formas de adsorción que puedan implementarse a nivel industrial, al mismo tiempo se puede observar la incapacidad que tienen las industrias de poder dirigir de manera correcta el desecho y reubicación de efluentes siendo estos muchas veces echados a la alcantarilla como parte de un desecho doméstico habitual

causando así contaminación de aguas que en muchos casos es irremediable pues no puede llegar a procesarse y además en otros casos puede ser promotor de diversas enfermedades.^{5,6} Una de las opciones que se ha estado tomando en cuenta es la producción de carbón activado, y que si bien se conoce hace años es en esta última década que ha tomado relevancia ya que culturalmente nos encontramos en una época de conciencia ambiental donde buscamos reducir, reciclar y reusar materias que no tienen valor industrial, pero si valor aplicativo en su modificación.

El carbón activado es un material poroso de gran importancia en diversos procesos industriales. Entre sus principales aplicaciones en la adsorción de contaminantes en fase gaseosa⁷ o líquida⁸, almacenamiento de gases⁹ y soporte para catálisis¹⁰. Los materiales porosos como lo son carbon activado son usualmente caracterizados por distintos parámetros físicos como volumen de poro o área superficial. En el desarrollo de estos materiales es importante satisfacer algunas propiedades físicas porque ellas estarán directamente influenciando el desarrollo del material en su aplicación¹¹. Los dos métodos básicos para producir carbón activado de materiales con carbono son básicamente la activación térmica y la activación química. Con el uso de los mismos materiales y tamaños de partículas iguales, se ha encontrado que, en general, la activación química es la más eficiente pues produce una superficie de área mayor y por ende rendimiento.^{12,13} En algunos casos ambos métodos son combinados para mejorar la calidad del producto.¹⁴ En la industria tanto del azúcar como del chocolate se toman como desechos el bagazo de caña y la cáscara de cacao respectivamente por lo cual la obtención de carbón activado a partir de estas materias primas se podría convertir en una opción muy viable para la adsorción de efluentes textiles por la capacidad de poder ser escalado a industrias. Debido a la necesidad de nuevos métodos de adsorción tanto en colorantes y en efluentes de distinta naturaleza es que nos vemos en la necesidad de buscar nuevas alternativas en materias primas de fácil acceso y que tengan una capacidad de adsorción alta en comparación a los materiales a los cuales se tiene acceso actualmente.¹⁵⁻¹⁸

Así pues, este proyecto se enfocará en estudiar y mejorar la síntesis de carbón activado a partir de bagazo de caña y cáscara de cacao, productos de desecho industrial, para la adsorción de colorantes de efluentes textiles en industria. Se prepararon carbónes activados de dos residuos agroindustriales mediante activación química con ácido fosfórico. Sus capacidades de remoción de colorantes reactivos se evaluaron y compararon entre sí. El precursor cuyo carbón activado

mostró mayor eficacia en la remoción de color será objeto de análisis y este se usará para el estudio y modelamiento para adsorción de colorantes reactivos.

HIPOTESIS

Dado que carbon activado tienen la capacidad de adsorber colorantes es posible que el carbón activado obtenido a partir de desechos industriales tenga la capacidad de adsorber el colorante reactivo Synozol Red K3BS.

OBJETIVOS

Objetivo principal:

Evaluar la capacidad de remoción del colorante reactivo Synozol Red K3BS utilizando carbón activado obtenido a partir de desechos industriales como adsorbente

Objetivos específicos:

- Obtener el residuo industrial e iniciar con la activación química
- Carbónizar y obtener del carbón activado en condiciones de trabajo
- Realizar el diseño experimental para elegir el carbón activado con mayor capacidad de adsorción
- Optimizar y cambiar los parámetros para mejorar la capacidad de adsorción
- Obtener el área superficial del carbón activado

CAPITULO I

1.- MARCO TEORICO

1.1.- CONTAMINACION AMBIENTAL

Desde ya hace muchos años el mundo se enfrenta al progreso del calentamiento climático global debido a los combustibles fósiles como el petróleo, carbón, gas, efluentes de desecho. Todas las organizaciones internacionales están tomando las medidas necesarias para luchar contra ese problema. En las energías renovables se ha encontrado una fuente de energía alternativa que permita la construcción de un desarrollo sostenible.¹⁹

Actualmente se manejan muchas opciones y entre estas energías renovables, la energía solar y eólica se han convertido en las más populares y extendidas por todo el mundo. A pesar de su desarrollo, la penetración de mercado de las energías solar y eólica sigue siendo baja como también de nuevas tecnologías que permitan el reciclaje o buen desecho de materia “basura” de industria. De hecho, las penetraciones eólicas y solar son, respectivamente, 30 % y 10 %, porcentajes que, aunque aumentan la esperanza nos hacen caer en cuenta que aun resultan insuficientes para nuestra necesidad actual además que a la fecha no hay nuevas tecnologías en remoción y reutilización de material de desecho.²⁰

A pesar de la inseguridad presente hoy en día y la incertidumbre mostrada por los mercados financieros, principalmente en Europa y Estados Unidos, todavía hay una considerable inversión mundial en energías renovables, las cuales se centraron en la reducción de la utilización masiva de combustibles fósiles y nucleares y en la mejora de la eficiencia energética y el aumento de la

electricidad a partir de los recursos renovables. En los últimos años, el desarrollo de las energías renovables ha sido espectacular. De todas las energías renovables, el sector de la energía eólica instalada la mayoría de la energía en 2014, es decir 51 GW para llegar a 370 GW, lo que representa un aumento del 16% con respecto a 2013, lo cual representa un avance por lo menos en lo que a buen uso de energía se refiere, aunque hay que aclarar que la política de uso de residuos o disminución de estos aun no llega a un punto significativo.²¹

En el mundo actual, la globalización y el notable crecimiento económico han sido origen de grandes beneficios, pero a la vez han provocado la aparición de nuevos riesgos. La identificación con exactitud de la relación causal entre el medio ambiente y la salud muestra dificultades e incertidumbres. Por otro lado, la medición de la exposición a numerosos factores ambientales tiende a ser compleja porque no disponemos de sistemas de información y vigilancia sanitaria adecuados que permitan valorar la magnitud y gravedad de los riesgos. La información disponible sobre las enfermedades relacionadas con el medio ambiente procede de la experimentación en animales, estudios de laboratorio, estudios epidemiológicos y toxicológicos; y los resultados de estos, permiten extrapolar y estimar posibles riesgos para la salud pública. Además, es de conocimiento que algunas sustancias ambientales por debajo de ciertos niveles no son peligrosas y no representa un riesgo. Sin embargo, otros agentes, tales como alérgenos, radiaciones ionizantes, contaminantes del aire, agua y suelo (metales pesados), preparados químicos carcinógenos, podrían suponer un peligro a niveles más bajos de los observados. A pesar de ello existen algunos trabajos que han logrado identificar la relación entre determinados agentes ambientales y la salud humana los cuales se sabe hoy en día que están directamente relacionados y que con el tiempo se ha visto su efecto nocivo para la salud mundial.²²

Se puede decir entonces que en general, se denomina contaminación ambiental a la presencia de cualquier agente (físico, químico o biológico) o una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean nocivos para la salud, seguridad y bienestar de la población, o que puedan ser perjudiciales para los seres vivos. La contaminación ambiental es también la incorporación a los cuerpos receptores de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas o la combinación de ellas, siempre que alteren desfavorablemente las condiciones naturales de estos o puedan afectar la salud, la higiene y el bienestar de la población.²³ Además, es definida como todo cambio indeseable causado por el hombre en las características del aire, agua o suelo que

afectan negativamente a los seres vivos y en general al ecosistema. Por otra parte, es considerada como un fenómeno por el cual la tierra está sufriendo deterioro progresivo, se inicia prácticamente con la era industrial y se agrava luego de la segunda guerra mundial con el auge de la tecnología. Recién a partir de la década de los 70s el hombre comienza a tomar conciencia de la gravedad de este progresivo e irreparable daño. La ecología y ciencias afines se desarrollan y por doquier se implementan acciones para manejar, paliar el daño o contrarrestar los efectos a los ecosistemas, ser humano, animales, plantas, tierra, aire o agua. La contaminación puede alterar directamente los componentes de un ecosistema, agua, aire o suelos, pero también puede darse por presencia de fenómenos físicos o físico químicos inusuales, como calor o radiación ionizante, los cuales afectarían a la salud de los seres humanos como también de toda biota en el mundo.²⁴

1.2.- EL AGUA, NECESARIA EN ALIMENTACION Y ENERGIA

Como un bien común y necesario para todos, el agua es una sustancia líquida esencial para la vida, formada por la combinación de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Además, es el principal componente del cuerpo humano, dentro de otras definiciones. Se define al agua como parte integrante de los ecosistemas y renovable a través del ciclo hidrológico. Indica que tiene un valor sociocultural, valor económico y valor ambiental, por lo que su uso debe basarse en la gestión integrada y en el equilibrio entre estos; y que su acceso para la satisfacción de las necesidades primarias de la persona humana es prioritario por ser un derecho fundamental sobre cualquier uso, inclusive en épocas de escasez. La contaminación del agua es uno de los problemas ambientales más serios a nivel mundial. El incremento de las actividades humanas e industrialización han introducido elevadas cantidades de agentes contaminantes en el ambiente, los cuales indudablemente contaminan cuerpos de agua natural y ponen la salud humana en constante riesgo siendo esto no un tema de conocimiento actual sino de conocimiento de hace años lo cual preocupa a la población en general al no tomarse las medidas respectivas en cada caso en particular.²⁵

Se debe tener claro que uno de los más grandes desafíos del siglo XXI es poder asegurar la suficiente energía y agua para el bienestar de la humanidad, manteniendo al mismo tiempo, la salud ecológica, integridad y capacidad de recuperación de las cuencas hidrográficas, sin dañar a estas. La Tierra tiene una cantidad de agua constante, pero sufre de estrés hídrico y el estrés

hídrico significa que toda el agua disponible per cápita cae por debajo del nivel capaz de satisfacer las necesidades de un país con agua de calidad. La ONU ya había calculado que para el año 2025 unos 1.800 millones de personas vivirían en regiones afectadas por la escasez absoluta de agua, debidas entre otras causas, al crecimiento demográfico, la contaminación y las manipulaciones del territorio.

En el año 1977 se celebró la Conferencia de Mar del Plata, Argentina, la cual constituye el comienzo de una serie de actividades globales en torno al agua que trataban de contribuir, a nivel mundial, a cambiar nuestras percepciones acerca de este recurso y así poder salir al paso de un problema grave y creciente que afecta cada vez más a la vida del planeta actualmente y a futuro. Como se señala en el Primer Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo:

“De todas las crisis, ya sean de orden social o relativas a los recursos naturales con las que nos enfrentamos los seres humanos, la crisis del agua es la que se encuentra en el corazón mismo de nuestra supervivencia y la de nuestro planeta”. Es necesario recordar que, aunque el agua es la sustancia más abundante del planeta, solo el 2,53% del total es agua dulce, el resto agua salada²⁶.

Debemos tener en cuenta siempre que el agua es difícil de depurar, costosa de transportar e imposible de sustituir, el agua es esencial para la producción alimenticia, para el desarrollo económico y para la vida misma de todo ser vivo que habita este planeta.

Según la OMS, a nivel mundial, se extraen actualmente unos $3,6 \times 10^6 \text{Hm}^3$ de agua dulce para consumo humano, es decir, 1.600 litros/hab-día, de los cuales, aproximadamente la mitad no se consume (se evapora, se infiltra en el suelo o vuelve a algún cauce) y, de la otra mitad, se calcula que el 65% se destina a la agricultura, el 25% a la industria y, tan solo el 10% a consumo doméstico.²⁷

Podemos ver también que, en el 2005, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzó la cifra de $1,17 \times 10^6 \text{Hm}^3/\text{año}$, que en 1995 se situaba en $0,752 \times 10^6 \text{Hm}^3/\text{año}$. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles²⁶.

No cabe duda de que la industria es motor de crecimiento económico y, por lo tanto, clave del progreso social. Sin embargo, tenemos que ser claro en decir que a menudo la necesidad de maximizar el proceso productivo excluye de la planificación la protección del Medio Ambiente²⁸.

Debemos entender que el adecuado tratamiento de las aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. El agua de calidad es una materia prima crítica para la industria y no solo para la industria sino también para el uso doméstico y es parte del día a día de todo ser vivo en el mundo.

1.2.1 La situación del agua en el Peru

En el país, las principales industrias son pesqueras, de alimentos, química textil, curtiembres, minería y metalurgia y se concentran por lo general en la vertiente del Pacífico (los ríos Camaná, Chira y Santa son los más grandes), especialmente en las áreas de Lima y Callao. La mayor parte de sus efluentes son descargados al río.²⁹

El agotamiento de agua subterránea presenta un problema para lo cual se sugiere algunas alternativas, estas incluyen la creación y adopción de nuevas tecnologías, el desarrollo y la plantación de cultivos diferentes, cambiando los patrones de cultivo, aplicación de nuevas políticas, la ampliación de la vigilancia, y empujando hacia un uso más eficiente de los recursos limitados. Estas estrategias se han diseñado en torno a los objetivos de aumentar los rendimientos de los cultivos, la disminución de los costes de producción, mejorar o mantener la fertilidad del suelo y la reducción de los impactos ambientales.^{30,31}

1.3.- COLORANTES

La presencia de colorantes en los efluentes es una preocupación importante debido a sus efectos adversos para muchas formas de vida. La descarga de colorantes en el medio ambiente es motivo de preocupación tanto por razones toxicológicas como estéticas³². Industrias como textil, cuero, papel, plásticos, etc., utilizan tintes para colorear sus productos y también consumen volúmenes sustanciales de agua. Como resultado, generan una cantidad considerable de aguas residuales coloreadas³³. Se estima que más de 100.000 tintes comercialmente disponibles con más de 7 × 105 toneladas de colorante producido anualmente³⁴⁻³⁶. Se reconoce que la percepción pública de

la calidad del agua está fuertemente influenciada por el color. El color es el primer contaminante que se reconoce en las aguas residuales. La presencia de cantidades incluso muy pequeñas de colorantes en el agua - menos de 1 ppm para algunos colorantes - es altamente visible e indeseable^{37,38}. Los distintos colorantes son de las sustancias más comúnmente utilizada para teñir el algodón, la madera y la seda. Distintos colorantes pueden causar quemaduras oculares que pueden ser responsables de lesiones permanentes en los ojos de los humanos y animales. En la inhalación por ejemplo de MB, se puede dar lugar a cortos períodos de respiración rápida o difícil, mientras que la ingestión a través de la boca produce una sensación de ardor y puede causar náuseas, vómitos, sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia³⁹⁻⁴¹. Por lo tanto, el tratamiento del efluente que contiene dicho colorante es de interés debido a sus impactos perjudiciales en las aguas receptoras.

Durante las últimas tres décadas, se han reportado varios métodos de decoloración física, química y biológica; Pocas, sin embargo, han sido aceptadas por las industrias del papel y del textil⁴². Entre las numerosas técnicas de eliminación de colorantes, la adsorción es el procedimiento de elección y da los mejores resultados, ya que se puede utilizar para eliminar diferentes tipos de materiales de coloración⁴³⁻⁴⁵. Recientemente, se han estudiado numerosos enfoques para el desarrollo de adsorbentes más baratos y eficaces. Varios trabajadores han propuesto muchos adsorbentes no convencionales de bajo costo, incluyendo materiales naturales, biosorbentes y materiales de desecho de la agricultura y la industria. Estos materiales podrían utilizarse como adsorbentes para la eliminación de colorantes de la solución.

Se han aplicado muchos procedimientos de tratamiento para la eliminación de colorantes de aguas residuales, tales como: degradación fotocatalítica^{46,47}, degradación sonoquímica⁴⁸, ultrafiltración micelar mejorada⁴⁹, membranas de intercambio catiónico⁵⁰, degradación electroquímica⁵¹, procesos de adsorción/precipitación⁵², degradación químico-biológica integrada⁵³, tratamiento fotovoltaico⁵⁴, foto-fenton solar y procesos biológicos^{55,56} y la adsorción de carbón activado^{57,58}. Como los colorantes sintéticos en aguas residuales no pueden ser decolorados eficientemente por métodos tradicionales, la adsorción de colorantes sintéticos en soportes sólidos baratos y eficientes se consideró como un método simple y económico para su eliminación del agua y de las aguas residuales⁵⁹.

La adsorción es un proceso de separación de equilibrio bien conocido y un método eficaz para

aplicaciones de descontaminación del agua⁶⁰⁻⁶³. Se ha comprobado que la adsorción es superior a otras técnicas de reutilización del agua en términos de coste inicial, flexibilidad y simplicidad de diseño, facilidad de operación e insensibilidad a los contaminantes tóxicos. La adsorción también no da lugar a la formación de sustancias nocivas.

1.3.1 Peligro en colorantes reactivos

Las recientes actividades antropogénicas han permitido la rápida proliferación de contaminación por colorantes en medios acuosos y por lo tanto causar una contaminación ambiental extrema.⁶⁴ Mas del 15% de material de tinte es perdido en la fabricación y operaciones de procesamiento en industrias de efluentes.⁶⁵⁻⁶⁷ Esta pérdida de colorantes es mayormente observada en industrias las cuales producen productos como papel, cosméticos, plásticos imprentas, farmacéuticos, cuero, comida y textiles.⁶⁸ La mayoría de estos colorantes poseen propiedades complejas como estructuras aromáticas, alta resistencia a la degradación por tratamientos químicos, físicos o biológicos.⁶⁹ Más aun, su desecho en corrientes de agua causa un indeseado cambio de color a la superficie del agua que impide la penetración de la luz del sol y por lo tanto mengua las actividades biológicas y fotoquímicas de la vida acuática.⁷⁰

Los colorantes de por si representan una potencial amenaza eco-toxica y peligro de bioacumulación que se dejaría en la superficie de suelos y agua como contaminantes.⁷¹⁻⁷⁴ Entre todos los colorantes clasificados, los catiónicos representan uno de los considerados más tóxicos. Estos tienen un ancho rango de aplicaciones en coloración de algodón, lana, seda, cuero, etc.⁷⁵

A pesar del pensamiento que colorantes como el Azul de metileno no es muy peligroso, largos tiempos de exposición pueden causar serios problemas en la salud como taquicardias, vómitos, cianosis, cuadriplejia, confusión metal, necrosis de piel entre otros.^{76,77} Además, se legisla ahora que los colorantes que estén en efluentes sean tratados antes de que puedan tener contacto con ambientes acuosos para reducir su impacto ambiental.⁷⁸

Actualmente, muchas de las técnicas mencionadas no son muy efectivas en muchos casos y teniendo desventajas como el costo operacional, baja eficiencia en baja concentración de colorante y algunos restringidos por resultados insatisfactorios ante los limites prescritos por la EPA^{79,80}.

Los colorantes son ampliamente usados en varias industrias como la textil, pintura, plásticos, farmacias, procesamiento de comida ⁸¹, y la descarga de estas industrias sin el correcto tratamiento causara severos problemas ambientales a animales acuáticos y a los seres humanos. ⁸² Mucho de los colorantes sintéticos son dañinos, termo-estables, resistentes a la luz y son difíciles de biodegradar debido a su estructura química. ⁸³ Como resultado, en recientes décadas ha habido una demanda creciente por encontrar formas de remoción efectiva de estos colorantes de medios acuáticos.

Considerando todos estos aspectos, muchos investigadores pusieron su atención a la investigación de tratamiento de aguas residuales por técnicas de adsorción para la degradación de colorantes tóxicos de ambientes acuáticos porque son un método efectivo con gran eficacia, bajo costo y con subproductos nada dañinos. ⁸⁴⁻⁸⁷ Además, el rendimiento de separación por adsorción aumenta con la calidad y el buen costo del adsorbente. ⁸⁷

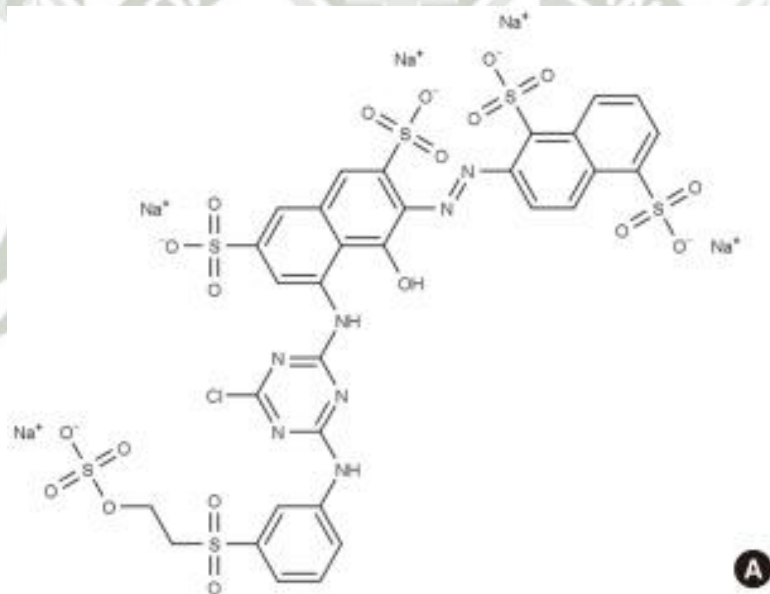


Figura 1.1 (a) Estructura química del colorante reactivo Synozol Red K3BS

1.4.- ADSORCIÓN

La adsorción es el proceso mediante el cual se extrae la materia presente en un fluido y se concentra sobre la superficie de un sólido, considerándolo por ello un fenómeno sub-superficial. A la sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se le llama "adsorbato" y el sólido sobre el que se produce la adsorción se le denomina "adsorbente". Este proceso se basa en la capacidad de ciertos sólidos para fijar en su superficie solutos específicos ⁸⁸.

La adsorción de una molécula en la superficie de un sólido puede ser física y reversible (fisisorción) o química e irreversible (quimisorción). En la fisisorción intervienen esencialmente fuerzas de van der Waals y en la adsorción química o quimisorción se produce un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente, es decir, se produce un intercambio de electrones entre ambas fases, siendo este enlace mucho más fuerte que el de fisisorción. La quimisorción por lo general altera la naturaleza del adsorbato y el adsorbente siendo de carácter irreversible. Es importante destacar que la adsorción de moléculas orgánicas es generalmente de tipo físico⁸⁹.

En el año 1987 Weber y Smith⁹⁰ postularon que el mecanismo de adsorción consiste de cuatro etapas las cuales a la fecha aún podría considerarse muy apropiadas:

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase líquida situada en proximidad de la superficie del material.
2. Transferencia del adsorbato a través de la capa líquida hacia la superficie externa del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente bajo el efecto del gradiente de concentraciones. La molécula puede difundirse de un sitio de adsorción hacia otro (difusión superficial) o difundirse de la fase líquida al interior del grano hacia un sitio de adsorción (difusión porosa).
4. Adsorción: finalmente el adsorbato queda adherido a la superficie y poros del adsorbente.

Como se puede observar en la Figura 1.2, el proceso de adsorción comprende tres etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material, la cual es la adsorción propiamente dicha.

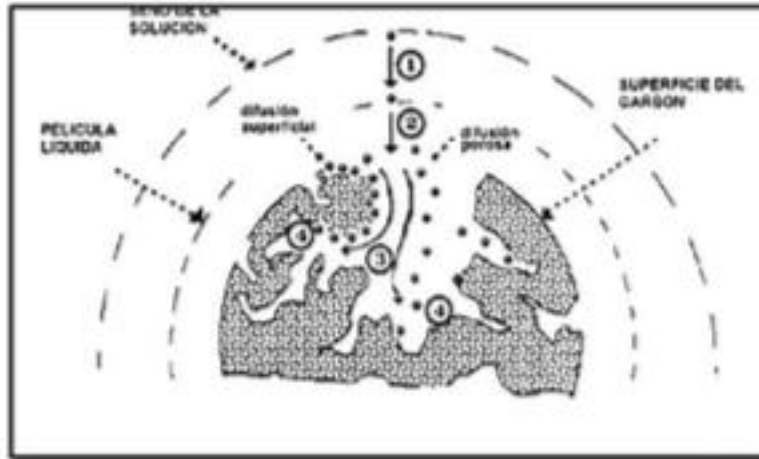


Figura 1.2. Mecanismo de la adsorción propuesto por Weber y Smith (1987)

Puesto que estas tres etapas se efectúan en serie, la velocidad de adsorción está determinada por la etapa más lenta. La última etapa (adsorción) es extremadamente rápida con respecto a las otras tres etapas por lo que su contribución a la cinética de adsorción es despreciable⁹¹.

Entre los adsorbentes más utilizados se encuentra el carbón activado, ya que este se caracteriza por su estructura altamente porosa de tipo pseudo-grafítica conformada por capas poli aromáticas dispuestas en forma irregular. Este material es utilizado para el tratamiento de aire o de agua potable o residual.

En el tratamiento de aguas el carbón activado puede desempeñar una triple función: este material puede funcionar como material adsorbente, como soporte biológico y como reductor químico^{92,93}. El carbón activado puede ser empleado para la remoción de sustancias tóxicas, compuestos orgánicos solubles como pigmentos, plaguicidas, compuestos orgánicos heterocíclicos y aromáticos⁹⁴.

1.4.1 Capacidad de Adsorción

Ante cualquier uso de la adsorción de un material es necesario saber cuán bueno es para adsorber y el método óptimo para determinar la efectividad del carbón activado es haciendo pruebas con el agua a tratar. Por otro lado, se han desarrollado métodos para estimar la capacidad del carbón. Estas pruebas utilizan soluciones con altas concentraciones de adsorbatos para reducir el tiempo requerido para obtener resultados, esto para poder saturar nuestro adsorbente y también para que en el corto tiempo podamos obtener los resultados requeridos. Entre las pruebas más utilizadas

para la determinación de la capacidad máxima de adsorción proporcionada por el carbón activado sobre un soluto o combinación de ellos, es la modelación del equilibrio de adsorción, la cual en teoría permite definir la cantidad máxima de adsorbato susceptible de fijarse sobre un adsorbente a una temperatura determinada y para una concentración dada en el solvente.

Las pruebas consisten en poner un adsorbente en contacto con una solución, y a medida que la cantidad de soluto adsorbido aumenta en la superficie del adsorbente, disminuye en el solvente. Después de algún tiempo se alcanza un equilibrio dinámico de adsorción, esto sucede cuando el número de moléculas que dejan la superficie del adsorbente es igual al número de moléculas que la superficie adsorbe. El fenómeno de equilibrio es descrito por medio de una isoterma de adsorción, la cual relaciona la concentración al equilibrio del soluto en las dos fases a temperatura constante⁹⁵.

La modelación del equilibrio de adsorción consiste en representar, por ecuaciones matemáticas, el estado de equilibrio obtenido entre la solución y el material adsorbente, y de esta manera obtener la capacidad máxima de adsorción, la cual permite calcular la dosis de carbón activado requerido para eliminar una cantidad de contaminante de algún tipo de agua residual⁹⁶.

Existen varios modelos para representar el estado de equilibrio de adsorción, los que destacan principalmente son las isotermas de Freundlich y de Langmuir, y son comúnmente utilizadas para el estudio de la adsorción de solutos en fase líquida o gaseosa sobre carbón activado y sobre diversos adsorbentes. La ecuación de Freundlich fue originalmente desarrollada de manera empírica. Las hipótesis de esta ecuación indican que la adsorción es de naturaleza física y que la superficie del adsorbente es heterogénea. Según la ecuación de Freundlich la cantidad de soluto adsorbido aumentaría infinitamente con la concentración en la fase líquida o de la presión en el caso de los gases. De hecho, estas son unas de las limitantes de la aplicación de este modelo. La ecuación de Langmuir se basa en la hipótesis de la existencia de sitios definidos de adsorción, de una energía de adsorción constante, de la homogeneidad de la superficie y de una interacción nula entre moléculas adsorbidas. De acuerdo a esta última hipótesis, la superficie del adsorbente se encuentra saturada por una monocapa de adsorbato, para concentraciones elevadas de soluto⁹⁷.

Existen diferentes formas de isotermas dependiendo del sistema que se trate, Brunauer, Deming, Deming y Teller han realizado una sistematización basada en datos empíricos obtenidos con diferentes tipos de sólidos porosos o no porosos. La clasificación propuesta por estos autores es

conocida como clasificación BDDT (Figura 1.3) consiste en 5 tipos de isothermas bajo las cuales es posible clasificar la gran mayoría de los sólidos, de acuerdo a sus propiedades de adsorción⁹⁵.

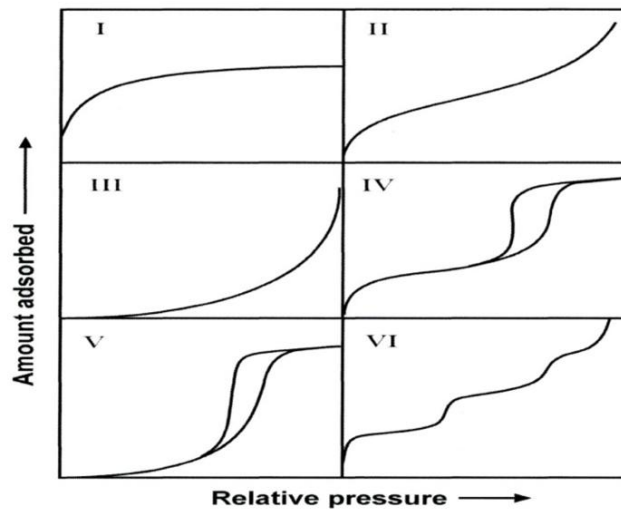


Figura 1.3 Clasificación de BDDT para las isothermas de adsorción

En la clasificación de BDDT, cada tipo de isoterma se asocia a un determinado tipo de proceso de adsorción y tipo de sólido. A continuación, se describe la interpretación de las isothermas, indicando los procesos fundamentales diferenciadores que se presentan en cada caso.

- Tipo I o tipo Langmuir. - Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos, la cantidad adsorbida es constante. Este tipo de isoterma la presentan aquellos materiales que son principalmente micro porosos, como las zeolitas y carbón activado.
- Tipo II.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos.
- Tipo III.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.
- Tipo IV.- Se caracteriza por la presencia de ciclos de histeresis. Su parte inicial es

semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

- Tipo V.- Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbón activado a temperaturas cercanas a 25 °C.

1.5.- ALTERNATIVAS ACTUALES PARA ADSORCIÓN DE COLORANTES

1.5.1 Materiales naturales

1.5.1.1. Arcillas

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados ampliamente definidos como los minerales que forman la fracción coloidal (<2 μm) de suelos, sedimentos, rocas y agua ⁹⁸ y pueden estar compuestos de mezclas de minerales de arcilla de grano fino y cristales de tamaño arcilloso de otros minerales tales como cuarzo, carbonato y óxidos metálicos. Las arcillas contienen invariablemente iones intercambiables en su superficie y desempeñan un papel importante en el medio ambiente actuando como un eliminador natural de contaminantes al tomar cationes y/o aniones ya sea mediante intercambio iónico o adsorción o ambos. Los iones prominentes encontrados en la superficie de la arcilla son Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ y SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Estos iones se pueden intercambiar con otros iones fácilmente sin afectar a la estructura del mineral de arcilla⁹⁹.

Los minerales de arcilla naturales son bien conocidos y familiares para la humanidad desde los primeros días de la civilización. Debido a su bajo costo, abundancia en la mayoría de los continentes del mundo, propiedades de sorción elevadas y potencial para intercambio iónico, los materiales de arcilla son adsorbentes fuertes. Poseen una estructura estratificada y se consideran

como materiales huésped para los adsorbatos e iones. La arcilla de vermiculita tiene la superficie más grande y la capacidad de intercambio catiónico más alta. Su precio actual de mercado (alrededor de US \$ 0,04-0,12 / kg) se considera muy bueno para procesos de adsorción¹⁰⁰.

1.5.1.2. Zeolitas y otros materiales silíceos

Los materiales silíceos tales como perlita, vidrio y zeolitas se han propuesto para la eliminación de colorantes. El uso de adsorbentes silíceos naturales tales como sílice, fibras de vidrio y perlita para aguas residuales está aumentando debido a su alta abundancia, fácil disponibilidad y bajo costo. Entre los materiales inorgánicos, la sílice amorfa merece especial atención¹⁰¹, considerando la reactividad química de su superficie hidrófila, resultante de la presencia de grupos silanol. Su textura porosa, gran área superficial y estabilidad mecánica también los hacen atractivos como adsorbentes para aplicaciones de descontaminación. Sin embargo, debido a su baja resistencia a soluciones alcalinas, su uso se limita a medios de pH inferiores a 8¹⁰². Además, la superficie de materiales silíceos contiene silanol ácido (entre otros grupos superficiales) que causa una adsorción no específica fuerte ya menudo irreversible. La perlita es una roca volcánica vítrea y tiene alto contenido de sílice, usualmente superior al 70%. Es barato y fácilmente disponible en muchos países.

1.5.2. Bioadsorbentes

La acumulación y concentración de colorantes a partir de soluciones acuosas mediante el uso de materiales biológicos se denomina bioadsorción. En este caso, la biomasa se utiliza como adsorbentes con el fin de concentrarse y eliminar colorantes de soluciones. Los bioadsorbentes son a menudo mucho más selectivos que las resinas de intercambio iónico tradicionales y carbón activado comerciales, y pueden reducir la concentración de colorante a los niveles de ppb. La bioadsorción es un enfoque novedoso, competitivo, eficaz y barato.

1.5.2.1. Biomasa (muerta y viva).

La eliminación de colorantes por biomasa (muerta o viva), hongos, algas y otros cultivos microbianos fue el tema de muchas investigaciones recientes. Se ha encontrado que se pueden usar bioadsorbentes derivados de la biomasa de algas adecuadas para la eliminación efectiva de colorantes en soluciones acuosas. El uso de biomasa para aguas residuales está aumentando debido a su disponibilidad en grandes cantidades a bajo costo. La biomasa tiene un alto potencial

como adsorbente debido a sus características físico-químicas.¹⁰³

1.5.3. Residuos y subproductos de la agricultura y la industria

Se podría suponer que los materiales de desecho y los subproductos de la agricultura y otras industrias son los adsorbentes de bajo costo debido a su abundancia en la naturaleza y menos requerimientos de procesamiento.

1.5.3.1. Residuos sólidos agrícolas.

Se han utilizado como adsorbentes los desechos sólidos agrícolas crudos tales como hojas, fibras, cáscaras de frutas, semillas, etc. y materiales de desecho de industrias forestales como aserrín, corteza, etc. Estos materiales están disponibles en grandes cantidades y pueden ser adsorbentes potenciales debido a sus características físico-químicas y bajo costo. El aserrín es un abundante subproducto de la industria de la madera que se utiliza como combustible sólido para cocinar o como material de empaquetado. El aserrín está fácilmente disponible en el campo a precio cero o insignificante¹⁰⁴. Contiene varios compuestos orgánicos (lignina, celulosa y hemicelulosa) con grupos polifenólicos que podrían ser útiles para unir colorantes a través de diferentes mecanismos. El papel de los materiales de aserrín en la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas ha sido revisado recientemente¹⁰⁵ y se pueden extraer algunas valiosas directrices de la revisión.

1.5.3.2. Residuos sólidos industriales

Los residuos sólidos industriales tales como lodos, cenizas volantes y lodo rojo se clasifican como materiales de bajo costo debido a su bajo costo y disponibilidad local y pueden usarse como adsorbentes para la eliminación de colorantes¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

Un ejemplo sería en Turquía, la biomasa de lodos activados recogida de la industria de galvanoplastia de Adana Organize Sanayi, se utilizó como adsorbente para MB por Gulnaz et al.¹⁰⁶. Contiene hidróxidos de metal insolubles y otras sales y mostró la mayor capacidad de captación de colorantes, con una capacidad de adsorción monocapa de 256,41 mg / g para MB, a un pH de 7,0 y 20°C.

1.5.4. Adsorbentes diversos

También se han utilizado otros materiales para preparar adsorbentes alternativos. Un intento de

eliminar colorantes mediante el uso de hojas de té residual fue estudiado por Uddin et al.¹⁰⁹ y Hameed¹¹⁰, con el fin de desarrollar una metodología de bajo costo y tener bajo impacto en el medio ambiente. Además de esto, también se han estudiado otros materiales de forma menos extensiva como adsorbentes de bajo costo, como arena¹¹¹, acero inoxidable¹¹², pelo¹¹³, ladrillo triturado¹¹⁴, barro de prensa carbonizado¹¹⁵, resina de melamina-formaldehído-urea¹¹⁶, ceniza de estiércol de vaca¹¹⁵, cáscara de huevo y membrana de cáscara de huevo¹¹⁷ y nanopartículas magnéticas de óxido de hierro ligado al ácido poliacrílico¹¹⁸ todas estas han sido explorados como adsorbentes.

1.6.- CARBONES ACTIVADOS

El procesamiento industrial de los productos del campo genera subproductos y/o residuos que pueden ser fuentes importantes de diversos compuestos químicos y otros productos como glúcidos, pigmentos, fibra, proteína, polifenoles, lignina, etc., potencialmente útiles y con mayor valor agregado a través de ulteriores procesamientos¹¹⁹. En este sentido, existe un gran número de subproductos y materiales residuales provenientes de la agroindustria que podrían ser utilizados como precursores para la producción de carbónes activados. El carbón activado es un material que, como su nombre lo indica, es materia carbonizada de origen vegetal o mineral. Se denomina “activado” debido a que la materia carbonizada presenta un elevado y variado grado de porosidad, una considerable superficie interna y un cierto contenido de grupos químicos superficiales principalmente de oxígeno y nitrógeno que la hacen tener gran capacidad para adsorber ciertas sustancias. Las características antes mencionadas son las responsables de sus propiedades adsorbentes, utilizadas en aplicaciones tanto en fase gaseosa como en fase líquida. El carbón activado, CA, es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de la tecnología actual y futura. El área superficial del carbón activado varía dependiendo de la materia prima y del proceso de activación¹²⁰⁻¹²².

La elección del precursor para la elaboración de carbón es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza; sin embargo, el proceso de fabricación del CA y su posible aplicación también deben ser considerados¹²³. Los materiales lignocelulósicos han sido utilizados ampliamente para la elaboración de CA ya que presentan una adecuada capacidad de adsorción, entre estos se pueden mencionar las cáscaras de diversas frutas, la fibra de coco, la corteza de

plátano, la cáscara de arroz, así como también el bambú y aserrín de maderas, el bagazo de la caña de azúcar, entre otros muchos materiales biológicos.¹²⁴⁻¹²⁶

Varias materias, especialmente de desechos industriales, como bamboo, cáscara de naranja o de coco han sido usados para la producción de carbón activado.¹²⁷⁻¹³¹ El carbón activado obtenido de estos materiales sobresale por mostrar excelentes propiedades de adsorción en colorantes como el azul de metileno, MG, N Blue-106, lo que lo hace un adsorbente prometedor para tratamiento de efluentes. Además, ha mostrado excelente rendimiento para ser aplicado en supercondensadores. El carbón activado obtenido de biomasa como coco¹³², mazorca¹³³ o residuo de papa¹³⁴ ha sido preparado mostrando buenas propiedades electroquímicas como también ambientales.

Sin embargo, las capacidades de adsorción de los carbonos dependen de las fuentes de las materias primas utilizadas, del historial de sus condiciones de preparación y tratamiento tales como la temperatura de pirólisis y el tiempo de activación. Muchos otros factores también pueden afectar la capacidad de adsorción en las mismas condiciones de sorción, tales como la química superficial (contenido de heteroátomos), la carga superficial y la estructura de poros. Un carbono adecuado debe poseer no sólo una textura porosa, sino también una superficie elevada. Recientemente, Guo et al.¹³⁵ demostraron que la adsorción no siempre aumenta con la superficie. Además de la estructura física, la capacidad de adsorción de un carbono dado está fuertemente influenciada por la naturaleza química de la superficie. El carácter ácido y básico de un carbono también influye en la naturaleza de las isothermas del colorante. La capacidad de adsorción depende también de la accesibilidad de los contaminantes a la superficie interna del adsorbente, que depende de su tamaño. Aún no están claros los mecanismos de sorción específicos a través de los cuales tiene lugar la adsorción de colorantes sobre estos adsorbentes. Esto se debe a que la adsorción es un proceso complicado y depende de varias interacciones tales como interacciones electrostáticas y/o no electrostáticas (hidrofóbicas). Aunque mucho se ha logrado en términos de propiedades de sorción y cinética, mucho trabajo todavía es necesario para identificar los mecanismos de sorción de forma clara¹³⁶.

1.6.1 Mecanismos de producción de carbón activado

El carbón activado puede producirse mediante dos técnicas: activación física y activación química. Los precursores deben someterse a una etapa de pretratamiento antes del proceso de

activación. De la literatura, los procesos de pretratamiento incluyen varias etapas: (i) lavado, (ii) secado al sol/horno, (iii) trituración, (iv) molienda, y (v) tamizado a la fracción de tamaño preferida.

El lavado con agua es significativo porque tiene un alto potencial para reducir los compuestos de ceniza eliminando el componente orgánico, la arena, el polvo y las impurezas que son las fuentes comunes del constituyente de cenizas. Además, el proceso de lavado mediante el uso de agua caliente o fría elimina cantidades significativas de contenido mineral que se desarrollaron a través del contacto directo con el suelo durante el proceso de transporte de la materia prima¹³⁷. Por lo tanto, un simple lavado con agua con secado sucesivo se anticipa porque altos contenidos de cenizas resultan en una capacidad de adsorción pobre y afectan a la resistencia mecánica del carbón activado sintetizado¹³⁸. Además, el proceso de lavado no supone un coste adicional para el secado, ya que el secado es inevitable en cualquier caso¹³⁹.

Después de la etapa de lavado y secado, la reducción de tamaño de los residuos precursores se puede lograr mediante varias técnicas tales como trituración, molienda y tamizado. El secado en un horno de aire a 80 °C durante dos días consecutivos facilita los procesos de trituración y molienda¹⁴⁰. Aunque estos pasos preliminares incurrirán en gastos, Bamaga et al.¹⁴¹ informaron de que pueden compensar el precio de los peligros ambientales resultantes de la eliminación de basura por vertederos u otras técnicas inadecuadas. Además, tanto la forma como el tamaño de los precursores son importantes porque indican la aplicación adecuada del carbono activado sintetizado. El carbón activado comercial se clasifica en términos de formas en polvo (pulverizadas), granulares y extruidas (gránulos). Consecutivamente, los desechos tratados se activan mediante un enfoque físico o un enfoque químico. En general, el proceso de pretratamiento de la biomasa debe seguir los siguientes criterios¹⁴²: (i) asequible con bajo consumo de energía y recursos, (ii) bajo consumo de agua y químicos para que no produzca flujos de desechos líquidos, (iii) de bajo riesgo y seguro para operar, así como (iv) bajo costo de los materiales de construcción.

1.6.1.1. Activación física

La activación física se refiere a un mecanismo de dos etapas que incluye el proceso de carbonización (pirolisis) bajo una atmósfera inerte, seguida de una activación bajo la atmósfera del gas oxidante tal como vapor, dióxido de carbono (CO₂), mezcla binaria de CO₂ y nitrógeno

(N₂) o aire a una temperatura elevada que oscila entre 800 °C y 1100 °C¹⁴³⁻¹⁴⁶. Durante la primera etapa, el carbón sintetizado es rico en contenido de carbono y posee una estructura de poro rudimentaria¹⁴⁷. Este proceso de carbonización consta de cuatro etapas principales: (i) la primera etapa que se encuentra a una temperatura inferior a 200 °C se refiere a un proceso de deshidratación en el que se eliminan la humedad de la estructura de los residuos, (ii) la segunda etapa es donde la biomasa comienza a descomponerse mientras que el alquitrán y el ácido orgánico son descargados, y esto tiene lugar a un rango de temperatura de 170 a 270 °C, (iii) la tercera etapa que está entre 270 y 350 °C es donde la biomasa se descompone y se produce una cantidad significativa de líquido y gas (iv) en la etapa final (temperatura > 350 °C), una aceleración en el contenido de carbono se produce mediante que se da la eliminación de los volátiles restantes¹⁴⁸. Sin embargo, su superficie es bastante baja e insuficiente para ser aplicada prácticamente.

La superficie de un carbón es normalmente inferior a 300 m²/g¹⁴⁹, lo que implica una menor capacidad de adsorción. Nizamuddin et al.¹⁴⁸ informó de que su estructura deficiente se debe a la obstrucción por las sustancias alquitranadas en los poros desarrollados. Así, los caracteres preparados se someterán al proceso de activación con el fin de mejorar sus características de textura^{145,150}.

Al comparar diferentes tipos de técnicas de activación, la activación física es beneficiosa porque ha sido ampliamente aplicada en la escala comercial. Este proceso también tiene la capacidad de producir carbón activado con estructura de poro bien desarrollada y buena resistencia física^{151,152}. Además, este método se considera de bajo costo y es un enfoque "verde" debido a la ausencia de sustancias químicas que pueden contribuir a la eliminación de residuos secundarios problema¹⁵³. Sin embargo, el tiempo de activación prolongado asociado con procesos de doble etapa, bajo rendimiento de carbono y alto consumo de energía son limitaciones del proceso.

Aunque el enfoque clásico de la activación física se refiere a procesos en varias etapas, Herawan et al.¹⁵⁴ afirmó que la activación física se puede realizar en una sola etapa. En procesos de carbonización y activación en una sola etapa, los precursores tratados se calientan bajo flujo de N₂. Una vez alcanzada la temperatura especificada, el flujo de gas se conmuta a un gas oxidante y éste se reanuda durante varios minutos u horas. En otras palabras, la diferencia principal entre este enfoque y el enfoque convencional es que esta última técnica implica calentamiento

preliminar en atmósfera de N_2 y enfriamiento a temperatura ambiente. Posteriormente, el carbón se vuelve a calentar bajo la atmósfera oxidante. Por el contrario, el proceso de una sola etapa salta la fase de enfriamiento después de la etapa de carbonización; el agente activador de gas fluye directamente desde allí. La técnica de activación física de una sola etapa es factible porque reduce el tiempo de operación, el consumo de energía, el costo y los esfuerzos físicos.

La literatura esbozó que el CO_2 es preferible como agente de activación porque el propio gas está limpio. Además, el manejo del gas en una escala de laboratorio es simple, ya que tiene baja velocidad de reacción a una temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁵⁵⁻¹⁵⁸. Durante la activación física, el CO_2 reacciona con la matriz de carbono y forma monóxido de carbono, como se muestra en la ecuación 1. En consecuencia, los poros se producen dentro de la matriz de carbono^{149,156,159}.



Desde el punto de vista industrial, la utilización de CO_2 purificado parece irracional porque se incurrirán en altos costos para comprar el tanque de CO_2 purificado. Aparte de eso, la combinación de N_2 y CO_2 es también un prometedor agente activador en la producción de carbón activado^{153,160,161}. Utilizando la combinación, la eliminación de materias volátiles y el mecanismo de reacción entre la matriz carbonosa y el agente activante pueden realizarse simultáneamente.

1.6.1.2. Activación Química

La activación química es un proceso de una etapa (directo) que incluye una etapa de impregnación antes del tratamiento térmico en una atmósfera inerte a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ [56 - 58]. En comparación con la activación física, esta activación es económicamente viable, ya que tiene menor temperatura de activación, menor tiempo de procesamiento, y mayor rendimiento de carbono^{152,163}. Los productos químicos aplicados como activadores potenciales incluyen un grupo alcalino tal como hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de potasio (K_2CO_3); grupos ácidos tal como ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4); y sal de metal de transición como cloruro de zinc ($ZnCl_2$). Los diferentes tipos de sustancias químicas reaccionan de manera diferente con los precursores, y por lo tanto, influyen en el comportamiento de adsorción.

En un estudio de Arami-Niya et al.^{143,165}, la activación de H_3PO_4 de la cáscara de palma de

aceite produjo un área superficial BET y un volumen de poros más altos en comparación con la activación de ZnCl_2 en una condición operativa similar. La variación en la estructura de carbono activado está relacionada con la tasa de activación, por lo que se ha informado que la activación de H_3PO_4 tiene una tasa de activación más alta al 8,86% de quemado por hora en comparación con la activación de ZnCl_2 con un 2,2% de quemadura por hora¹⁴³. En particular, la técnica de mezclar el activador y los precursores puede influir en las propiedades del carbón activado.

Hesas et al.¹⁶⁶ declaró que ZnCl_2 es un fuerte agente deshidratante; evita la formación de alquitrán y otros productos líquidos no deseados que bloquearán probablemente los poros desarrollados. Acelera la evolución de las materias volátiles a partir de la estructura de carbono, desarrolla poros, y mejora las propiedades de adsorción. Además, el rendimiento superior de la activación de ZnCl_2 fue probado por Wirasnita et al.¹⁶⁷. En su estudio, el comportamiento de sorción del Bisfenol-A es excepcional en el carbón activado sintetizado a partir de ZnCl_2 (21,6 mg/g) en comparación con otros agentes químicos, a saber, K_2CO_3 , NaOH , H_2SO_4 y H_3PO_4 . Sin embargo, las desventajas de ZnCl_2 como un agente activador están relacionados con su corrosividad^{150,166,168,169}. Además, el carbón activado sintetizado de la activación de ZnCl_2 no se puede aplicar tanto en la industria farmacéutica y de alimentos debido a la seguridad y problemas de contaminación¹⁷⁰.

Aparte de ZnCl_2 , KOH también se investiga extensamente como agente de activación potencial. Contrariamente a la activación de ZnCl_2 , la activación de KOH se ha aplicado ampliamente al material carbonizado. El reactivo KOH puede contribuir a graves daños en el ser humano en términos de lesiones graves de la vía digestiva y gastrointestinal, así como la muerte en el peor de los casos¹⁶³. Además, el KOH normalmente se vaporiza incompletamente durante el tratamiento térmico ya que su punto de ebullición de 1327 °C es relativamente mayor que la temperatura de activación aplicada. Como tal, el efluente obtenido durante el lavado final puede todavía contener los productos químicos, resultando en la toxicidad del agua en la eliminación¹⁶³. Debido a las propiedades peligrosas de estos agentes químicos, debe enfatizarse una precaución de seguridad en el manejo de los productos químicos para reducir los riesgos para la salud y la seguridad. La otra debilidad de la activación química es que un meticuloso proceso de lavado necesita ser realizado para eliminar el agente activador de la estructura de carbono^{171,172}. Reddy et al.¹⁷¹ informaron que la etapa de lavado lleva mucho tiempo ya que se necesitan

muchos lavados para erradicar completamente el agente de activación de las estructuras de carbono. Además, la etapa de lavado produce efluentes tóxicos que causan la contaminación del agua y, por lo tanto, un tratamiento secundario puede ser necesario ^{152,173}. Al darse cuenta de las terribles consecuencias de la descarga del efluente en la corriente de agua adyacente, Zaini et al. ¹⁷⁴ recuperó $ZnCl_2$ en la etapa de lavado y reutilizó los productos químicos en el proceso de activación posterior. El $ZnCl_2$ reciclado produce un buen carbón activado, aunque su superficie ($345 \text{ m}^2/\text{g}$) y su rendimiento (51,4% en peso) son menores que cuando se utilizan productos químicos frescos, con un área superficial de $858 \text{ m}^2/\text{g}$ y un rendimiento de 70,7% ¹⁷⁴. Similarmente, Lim et al. ¹⁷⁵ informaron que la superficie BET del carbón activado disminuye de $2153 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se utiliza H_3PO_4 fresco a $941 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se utiliza H_3PO_4 reciclado. La drástica reducción en el desarrollo de la porosidad se demuestra a través de la morfología superficial, tal como se presenta en la Figura 1.4. El beneficio del reciclaje de los agentes de activación es la reducción de los costes operativos totales; ya que las compras frecuentes de productos químicos frescos pueden minimizarse ¹⁷⁶.

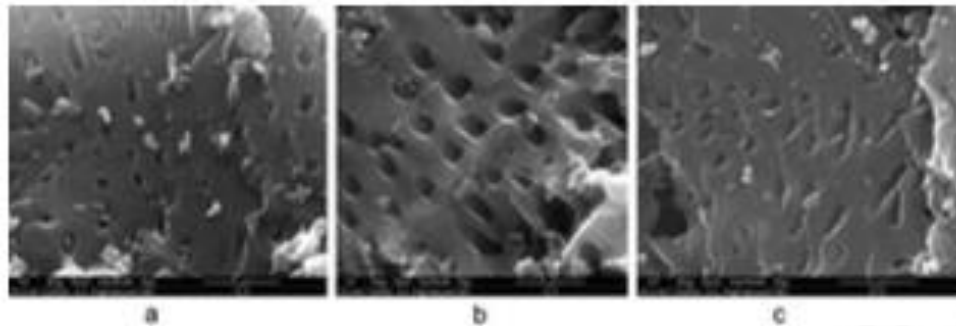


Figura 1.4 Imagen por SEM de carbón activado. (a) lavado incompleto, (b) lavado completo y (c) uso de H_3PO_4 usado para el lavado.

1.7 METODO DE ANALISIS

1.7.1 Espectrofotometría

Para la medición de resultados existen distintos tipos de medición, en este caso y como el color es un indicativo de adsorción es que se optó por la espectrofotometría, la espectrofotometría es la medida cuantitativa de la reflexión o transmisión de una sustancia en función de la longitud de onda, basándose en la absorción de la luz que posee dicha sustancia utilizando la ley de la Lambert y Beer la cual inicialmente se usó como colorimetría pero actualmente tiene mayor capacidad de exactitud pues abarca el espectro UV como también el visible. ¹⁸⁴

Es por esta razón que la medición espectrofotométrica es la herramienta analítica más popular en el campo del análisis de una variedad de compuestos tanto en mezclas simples como en mezclas complejas que pueden ser medidos de manera rápida y simple por este.¹⁸⁵

1.7.2 Ley de Lambert y Beer

La ley de Beer-Lambert, también conocida como ley de Beer o ley de Beer-Lambert-Bouguer es una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado. Es la relación lineal entre absorbancia y concentración de una especie absorbente. Se hace incidir un haz de luz sobre una muestra, la proporción de la luz absorbida depende de la cantidad de moléculas con las que interactúe.

Cuando se tiene una muestra coloreada y está razonablemente concentrada, tendrá una absorbancia muy alta porque hay muchas moléculas para interactuar con la luz. Por otro lado, si la solución está increíblemente diluida la absorbancia va a ser muy baja.

$$A = a(\lambda) * b * c \quad \text{Ecu. 2}$$

Dónde: A es la absorbancia medida, $a(\lambda)$ es un coeficiente de absorptividad dependiente de la longitud de onda, b es la longitud de la trayectoria y c es la concentración del analito.

Cuando se trabaja en unidades de concentración de molaridad, la ley de Lambert y Beer se escribe como:

$$A = \epsilon * b * c \quad \text{Ecu. 3}$$

Dónde: ϵ es el coeficiente de absorptividad molar dependiente de la longitud de onda con unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^{186, 187}

1.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

1.8.1. Introducción

La microscopía es una técnica utilizada para visualizar estructuras que no se pueden observar a simple vista. Su objetivo principal es formar una imagen del área que se pretende observar.

Las técnicas de microscopía permiten visualizar las estructuras presentes en la muestra o en su superficie, dependiendo de la técnica utilizada y de las características de la muestra. Para

visualizar una muestra, se utilizan técnicas para mejorar la capacidad de resolución del ojo humano, que es del orden de 0,2 mm.

Hasta el primer cuarto del siglo XX, las muestras fueron observadas usando luz visible con los llamados microscopios ópticos, y esta técnica dependió del desarrollo de técnicas de producción de lente con cualidades ópticas apropiadas para lograr un límite de resolución de la mitad de la longitud de onda más corta de visible ligero. Entre las diversas formas de clasificación de las técnicas de microscopía, una de ellas se refiere a la fuente de excitación de la muestra. Actualmente, las tres técnicas de microscopía más utilizadas - microscopía de luz, microscopía electrónica y microscopía de sondas - utilizan luz, electrones y una sonda como fuentes de excitación, respectivamente (Figura 1.5)

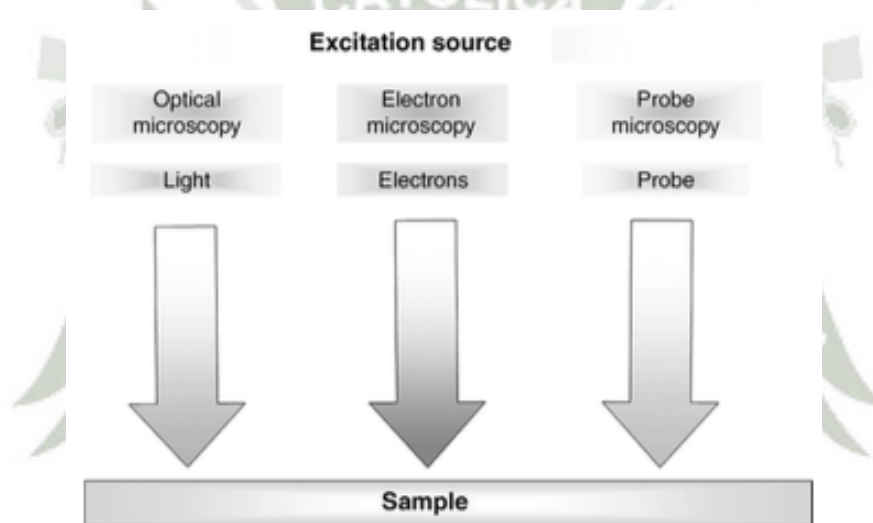


Figura 1.5 Tipos de recursos de excitación comunes en técnicas de microscopía

Cuando la fuente de excitación choca con la muestra, se producen varios tipos de interacciones, lo que da lugar a la emisión de diferentes señales. En algunos casos, estas señales se emiten desde el mismo lado en el que la fuente de excitación de la muestra es incidente y se llaman señales dispersas. En otros casos, las señales se emiten desde el lado opuesto a aquel en el que la fuente de excitación de la muestra es incidente y se denominan señales transmitidas. Con una fuente de excitación electrónica, la técnica dedicada a capturar señales transmitidas se denomina microscopía electrónica de transmisión, y la técnica que captura señales dispersas se llama microscopía electrónica de barrido. (Figura 1.6) ¹⁷⁷

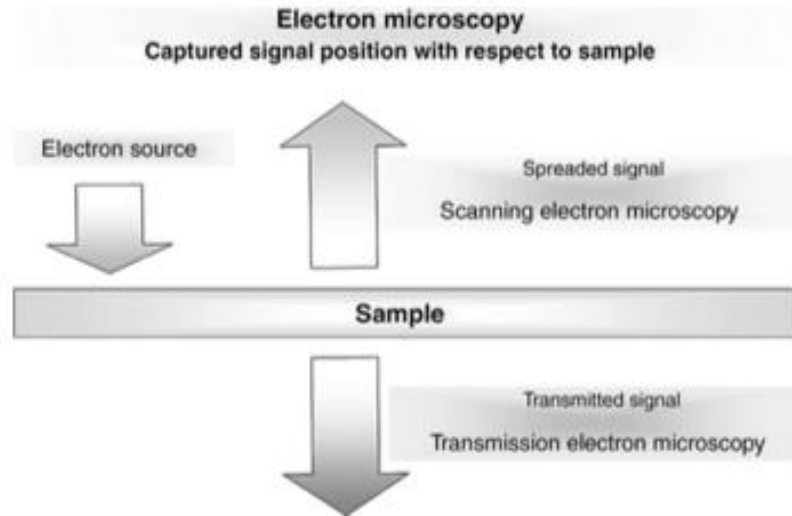


Figura 1.6 La posición de la señal de captura define dos tipos de microscopía electrónica

1.8.2. Microscopio de Barrido Electrónico

El microscopio electrónico de barrido (SEM) consta de dos partes principales, la columna y el gabinete. La columna es la extensión que los electrones atraviesan desde su emisión hasta que alcanzan la muestra, donde los detectores instalados capturarán las dispersas señales resultantes de la interacción entre los electrones y la muestra. Los detectores son transductores de energía que transforman un tipo de señal en una señal eléctrica, que se envía al gabinete de control. El gabinete de control tiene sistemas electrónicos capaces de cuantificar las señales eléctricas enviadas por los detectores y convertirlos en información analizable como imágenes y gráficos.

1.8.2.1. Vacío

En un SEM, se requiere un vacío en la columna de electrones y en la cámara de muestras porque los electrones pueden viajar sólo a una pequeña distancia a través del aire. El vacío se produce a través de una bomba turbo molecular respaldada por una bomba rotativa mecánica. La bomba turbo molecular comienza a funcionar sólo después de que se haya creado un vacío por medio de la bomba mecánica, que se utiliza para pre evacuar o bombear aproximadamente la cámara de muestras. Después del vacío preestablecido, se activa una válvula para permitir que la bomba turbo molecular evacue la cámara de muestra.

1.8.2.2. Pistola de electrones

El cañón de electrones en la parte superior de la columna es la fuente de electrones. Los

electrones se emiten desde un filamento caliente y se aceleran por la columna. Hay tres partes aisladas eléctricamente en la pistola (Goldstein et al., 2007)¹⁷⁸.

(1) La primera parte consiste en un filamento que emite los electrones (cátodo) y crea una nube de electrones a su alrededor. (2) La segunda parte consiste en un cilindro metálico (Wehnelt) con una abertura que implica el emisor. Este cilindro controla el número de electrones que salen de la pistola. Se aplica un potencial negativo a este cilindro y alrededor de su abertura se forman líneas de campo que reducirán el diámetro de la nube de electrones a lo largo de la pistola. (3) La tercera parte comprende un disco con una abertura (ánodo) que acelera los electrones a tensiones de 0,5 y 30 kV. El disco con una abertura se coloca para formar un campo eléctrico con el cilindro capaz de acelerar los electrones a lo largo del cañón.

1.8.2.3. Tipos de filamentos

Los siguientes son dos tipos de cañones de electrones: cañones con un filamento de emisión termiónica, que tienen un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano (LaB_6), y cañones con filamentos de emisión de campo, térmicos y fríos. (Figura 1.7)

El filamento más utilizado es el filamento de tungsteno, que se calienta a una temperatura de 2800 K durante el funcionamiento. La alta temperatura proporciona energía cinética para que los electrones superen la barrera de energía superficial y dejan el filamento.

El filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) requiere menos energía para que los electrones salgan del filamento ya que tiene una función de trabajo superficial de 2 eV mientras que el tungsteno tiene un valor de 4,5 eV. El filamento LaB_6 proporciona una mayor intensidad de haz, pero debe funcionar a un nivel de vacío más alto. En los filamentos para la emisión de campo, los electrones se extraen de la superficie del filamento por el efecto de efecto túnel en lugar del efecto termiónico mediante la aplicación de un campo eléctrico muy alto que permite a los electrones del filamento superar la barrera de energía superficial.

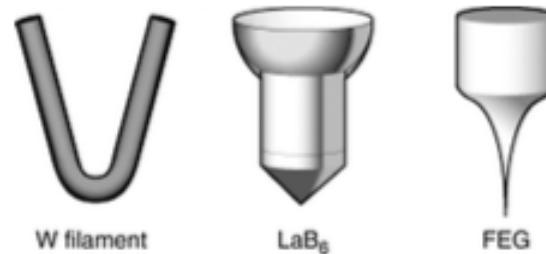


Figura 1.7 Principales tipos de filamento

Los filamentos de emisión de campo de un cristal de tungsteno con una punta muy fina, en el orden de 100 nm, proporcionan una intensidad de electrones 10.000 veces mayor que la del filamento de tungsteno común y al menos 100 veces mayor que la del filamento LaB₆. Los filamentos de emisión de campo térmico operan en un rango de temperatura de 1600-1800 K y proporcionan una corriente de emisión con bajo nivel de ruido. El filamento de emisión de campo frío opera a temperatura ambiente, tiene una distribución de energía muy pequeña (0.3-0.5 eV) y es muy sensible a los iones residuales que chocan con el filamento, causando inestabilidad de las emisiones. Este filamento opera a un vacío de 10⁻¹⁰ Torr y requiere un mantenimiento frecuente para eliminar residuos depositados por iones de la superficie del filamento.¹⁷⁹

1.8.3. Uso del SEM

El SEM se utiliza para observar y modificar la superficie de la muestra. Se utiliza para capturar e interpretar algunas señales emitidas durante la interacción del haz de electrones con la muestra (Figura 1.8). Entre estas señales, hay electrones [electrones, electrones secundarios (Rayos X característicos y rayos X de Bremsstrahlung), luz (ultravioleta, visible e infrarroja), calor, electrones conducidos a través de la muestra y electrones absorbidos por la muestra. Con algunas de estas señales, es posible observar y caracterizar la muestra en términos de su (1) morfología superficial, (2) organización estructural, y (3) composición química.

La modificación superficial se produce porque el haz de electrones, cuando tiene suficiente energía, es capaz de cambiar localmente el material superficial de la muestra, lo que puede generar estructuras de tamaño nanométrico. La técnica más comúnmente utilizada para la modificación de la superficie de la muestra utilizando un haz de electrones como una herramienta de escritura y diseño con una resolución de unos pocos nanómetros, conocida como litografía por haz de electrones.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹

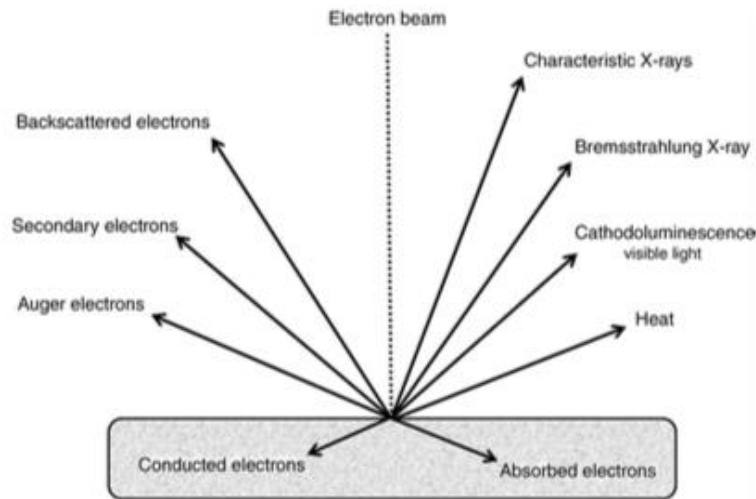


Figura 1.8 Principales señales emitidas como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra

1.9.- ANALISIS DE ADSORCIÓN POR BET

BET es uno de los métodos más difundidos para la caracterización de catalizadores, adsorbentes y otros materiales porosos artificiales y naturales¹⁸⁰. Fue desarrollado en 1938, y con los años su relevancia crece constantemente a pesar del advenimiento de nuevos métodos en este campo¹⁸¹. Según la base de datos de Thomson Reuters Web of Science, más de 1.000 publicaciones que mencionan el método BET aparecen anualmente desde 2009. El método BET tiene inconvenientes importantes, que son ampliamente discutidos en otra parte¹⁸¹. Sin embargo, ahora se considera que es el método convencional para la evaluación del área superficial específica. El método BET se utiliza para la caracterización de materiales porosos en química, física, ciencias del suelo, geología, construcción, etc. Su uso no se limita a la investigación y desarrollo, sino también al control tecnológico en aplicaciones industriales. Actualmente no existe el procedimiento universal para la evaluación automática de los parámetros BET a partir de datos de adsorción que no requieren intervención humana. Los investigadores tienen que controlar la exactitud de la aplicación del método BET manualmente para evitar la obtención de resultados inadecuados. Esto hace que el problema multidisciplinario de la aplicación correcta del método BET sea significativo.

Si se omiten las dificultades fisicoquímicas para justificar la aplicabilidad del método BET, su "talón de Aquiles" principal es la elección adecuada del rango de presión en la isoterma de adsorción, donde se realiza la interpolación de los datos experimentales con la ecuación BET.

Por lo cual actualmente se procuraría poder llegar a automatizar el sistema y la formar de trabajo de muestras para que pueda ser algo más técnico y no tanto sometido a los errores que se den en la práctica del proceso, esto no quita el uso tan extenso que tiene actualmente la técnica y que la calidad de los resultados es muy buena para determinación de tamaño de poro.

Esta técnica de adsorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables a ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones es necesario identificar los diferentes mecanismos de adsorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores.

La adsorción se produce cuando un gas se encuentra en contacto con un sólido desgasificado dando lugar a que se originen las fuerzas de Van der Waals (las cuales pueden ser de tipo London o dipolo-dipolo) y así se produce un tipo de equilibrio entre las moléculas que ya fueron adsorbidas con la fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y la temperatura. Para cubrir toda la porosidad que se pueda hallar en la muestra el nitrógeno es uno de los gases más utilizados además que no reacción con la mayoría de superficies.¹⁸²

La isoterma que se obtiene en este proceso ayuda a conocer el volumen absorbido a una determinada presión como también ayuda a calcular el área superficial del sólido, tamaño de poro y distribución, etc.

La medición se hace generalmente a 77 K y para ello se introduce una cierta cantidad de N₂ en un recipiente que contiene al adsorbente (una vez desgasificado de los gases que pueda tener adsorbidos)

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto.

Para determinar el área superficial y la distribución de poros, el vacío mínimo es de 10⁻⁴ Torr.¹⁸³

La clasificación tomando como referencia el tamaño de poro es:

- Microporo: inferiores a 20 Å
- Mesoporo: de 20 a 500 Å

- Macroporo: mayores de 500 Å

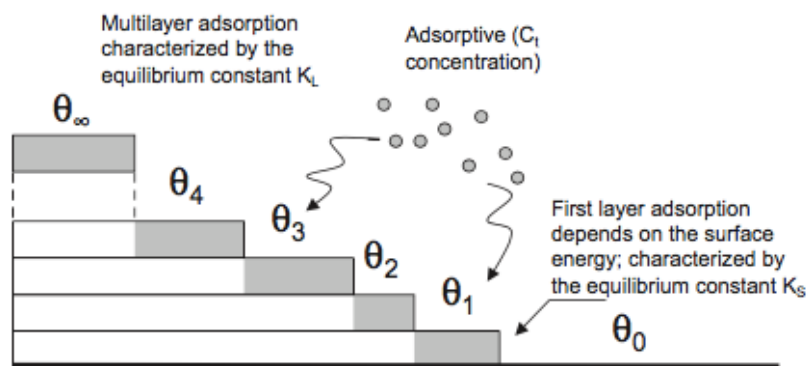


Figura 1.9 Representación de adsorción multicapa



CAPITULO II

2.- MATERIALES Y METODOS

2.1.- CAMPO DE VERIFICACION

2.1.1.- Lugar de Ejecución

La investigación se llevó a cabo en los laboratorios H-202 (Laboratorio del Proyecto Mercurio) y el laboratorio H-203 de la Universidad Católica de Santa María (UCSM).

2.1.2.- Ubicación especial

La Universidad Católica de Santa María se ubica en la Urb. San José s/n, Yanahuara, Arequipa – Perú.

2.2.- MATERIALES

2.2.1.- Material biológico

Para la presente investigación se usó como materia prima cáscara de cacao y bagazo de caña considerado como residuo industrial.

2.2.2.- Material de laboratorio

2.2.2.1.- Material de vidrio

- Bagueta
- Beakers de 50, 100, 250 y 1000 mL
- Fiolas de 10, 50, 100, 250 y 1000 mL
- Frascos

- Lunas de reloj
- Matraz de 250 mL
- Pipeta de 10 y 25 mL
- Placas Petri
- Probetas de 25, 50 y 100 mL

2.2.2.2.- Equipos y aparatos

- Balanza analítica (Ohaus 400g AR2MO)
- Cocina eléctrica
- Cronometro
- Equipo de adsorción en jarras (UCSM)
- Equipo de filtración al vacío
- Espectrofotometro (Cary 60,2.0)
- Horno (Mettler)
- Horno mufla (Thermolyne, F48000)
- Hot plate (Scilogex, Ms-H-S)
- Licuadora Oster
- Medidor de sobremesa pH/mV/°C (Metrohm)

2.2.2.3.- Otros materiales

- Celda de cuarzo 1 cm
- Colador
- Crisoles
- Embudo Buchner
- Espátulas
- Filtro
- Jeringa
- Micropipeta de 1 uL a 10 uL
- Micropipeta de 20 a 200 uL
- Micropipeta de 100 uL a 1000 uL

- Mortero de ceramic
- Mortero Agata
- Papel filtro (Whatman)
- Pastilla magnetica
- Propipeta
- Tamiz
- Tijeras
- Tubos Eppendorf

2.2.2.4.- Reactivos

- Acido fosforico (P.A. Merck)
- Agua destilada
- Agua ultrapura
- Hidroxido de Sodio (P.A. Merck)

2.2.3.- Software

- Statgraphics Centurion XVII (StatPoint Inc., Warrenon, Virginia, E.E.U.U.)
- Microsoft Office Excel Professional Plus 2016 (Microsoft Corporation , Redmon, Washington, E.E.U.U.)
- Microsoft Office Word Professional Plus 2016 (Microsoft Corporation , Redmon, Washington, E.E.U.U.)

2.3 METODOS

2.3.1.- Pretratamiento de la materia prima: lavado, secado, triturado y tamizado inicial

El carbón activado se obtuvo a partir de dos residuos industriales, uno es la cáscara de cacao y el otro es bagazo de caña (Figura 2.1). Con la finalidad de poder eliminar las impurezas que se encuentren en la materia prima, se realizó lavados con agua destilada repetidas veces descartando en cada lavado el exceso de agua. Seguidamente la materia prima húmeda se coloca en la estufa a una temperatura de 110 °C por 24 horas hasta que se verificó que su peso sea constante. Finalmente, en este primer tratamiento se usó la licuadora para poder triturar la materia prima repetidas veces para posteriormente pasarla por los tamices obteniendo al final un tamaño entre

150 y 850 μm .



Figura 2.1 Materia prima de cáscara de cacao (izquierda) y bagazo de caña (derecha)

2.3.2.- Caracterización inicial de la materia prima

Para la materia prima lo que se hizo fue determinar dos factores que a priori son necesarios para el posterior uso del carbón activado, se calculó primero la humedad de la muestra y el rendimiento que se refiere a la cantidad de carbón obtenido al final de la activación. La humedad se determinó con el porcentaje de peso que se perdió al calentar la materia a 110°C para poder eliminar el agua que contenía. Y la cantidad de carbón final se determinó como la parte no volátil que se obtuvo al final de la activación química.

El porcentaje de humedad y la cantidad de carbón final se realizaron por triplicado en cada muestra. La materia prima que se manejó en el peso fue de 2 g inicialmente para poder determinar estas dos medidas.

El porcentaje de humedad se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ humedad} = \frac{\text{Peso } i - \text{Peso } f}{\text{Peso } i} \times 100 \quad \text{Ecu. 4.}$$

Donde Peso i: peso inicial de la muestra

 Peso f: peso final de la muestra

2.3.3.- Elaboración de la curva de calibración del colorante Synozol Red K3BS

Se realizó una curva de calibración del colorante en estudio por triplicado y el rango que se usó fue 1 ppm hasta los 50 ppm, la longitud de onda fue de 540 nm en donde la absorbancia es proporcional a la concentración de colorante en las muestras leídas, en los casos donde la concentración excedía los valores establecidos en la curva se realizaba una dilución.

En estas curvas se evaluó la linealidad, su precisión, la desviación estándar y el R^2 .

2.3.4.- Primera obtención del carbón activado a partir de ácido fosfórico e hidróxido de potasio como agentes activantes para su comparación

Después de tener la materia prima a un tamaño determinado se procede con la activación con impregnación del agente activante a la materia en cuestión, se busca así establecer contacto entre estos lo cual generara deshidratación en nuestra materia.

En un beaker de 1000 mL se colocó 5 g de la materia prima que previamente fue sometida al pretratamiento y en este caso se realizó en una proporción de 1:3 entre gramos de materia/mL de ácido o base, estos dos estuvieron a 40%, se calcino a 500 °C en un tiempo de 60 minutos.

Este primer tratamiento se realizó para ver qué tipo de activación iba a ser más efectiva para las materias que se estaba tratando. Se realizó un diseño estadístico para poder hacer una comparación entre la activación química con ácido o base para poder ver qué tipo de activación generaba una superficie de contacto mayor, en el caso de activación acida se usó el ácido fosfórico y en activación básica se utilizó hidróxido de potasio. El diseño fue de cribado, estos tipos de diseño hacen un uso más eficiente de los datos, de tal modo que la información buscada se combina y se obtiene óptimos que realmente sirven de base para seguir con la experimentación. En todas las muestras se hace uso del espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis, de la empresa Agilent, a 540 nm como longitud de onda óptima.

2.3.5.- Determinación de la temperatura

Para poder prescindir de esta variable y para poder tenerla como una constante es que se tomaron tres temperaturas para que se pueda establecer una óptima donde si podamos evaluar las otras variables.

Las temperaturas consideradas fueron de 20 °C, 30 °C y 40 °C, esta prueba se llevó a cabo por triplicado y el tiempo fue de 30 minutos con carbón activado a pH 7, en proporción 5 gramos de carbón activado/un litro de colorante y concentración de colorante 50 ppm.

2.3.6.- Diseño Experimental para determinar condiciones óptimas para obtención del carbón activado

Una vez que se obtuvo los primeros resultados, se procedió a hacer un diseño de cribado, se tomó algunas variables para poder obtener finalmente la cantidad de ácido, temperatura de calcinación y tiempo de calcinación óptimos, el análisis de cribado se realizó según la tabla 2.1, tomando los extremos, indicando con -1 el nivel más bajo y con +1 el nivel más alto de los valores para nuestros experimentos.

Tabla 2.1 Diseño cribado para determinar condiciones óptimas en la obtención de carbón activado

Variable	Niveles	
	-1	1
Proporción de gramos de materia/mL de ácido	1:1	1:3
Temperatura de calcinación	400 °C	600 °C
Tiempo de calcinación	60 min	90 min

Estas variables, además con sus puntos centrales, nos dieron la siguiente tabla (2.2) en donde se ven todos los ensayos a realizar. El diseño es aleatorio y se hizo por triplicado.

Tabla 2.2 Diseño cribado y sus variables

Numero de Muestra	Proporción (g/mL)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	1:2	500	75
2	1:1	400	60
3	1:3	400	90
4	1:3	600	60
5	1:1	600	90
6	1:2	500	75
7	1:2	500	75
8	1:1	400	90

9	1:3	400	60
10	1:1	600	60
11	1:3	600	90
12	1:2	500	75

2.3.6.1.- Contacto con el agente activante

Para todos los diseños que se realizaron se llevó a cabo la activación química la cual inicia con la impregnación del ácido fosfórico y la materia prima que se usó, ya sea el bagazo de caña o la cáscara de cacao, las dos fueron sometidas al mismo tratamiento.

Primeramente, se establece la proporción que se usara para el diseño experimental, como ya se ha dicho, las proporciones que se usaron fueron de 1:1 y de 1:3, con sus puntos intermedios.

En un beaker de 1000 mL se realizó el contacto de 20 g de materia prima con 20 mL y 60 mL de ácido fosfórico al 40%, se mezcla tratando que toda la materia se vea impregnada del ácido y por 24 horas se deja en contacto en el recipiente cerrado.

2.3.6.2.- Carbonización

Después de las 24 horas, se secó la muestra por 60 minutos a 100 °C para volatilizar el ácido y seguidamente se colocó en crisoles para llevar a cabo la carbonización. En la carbonización es donde se produce el quemado de la materia orgánica y la formación de los poros.

Dicha carbonización se llevó a cabo en un horno mufla, se colocaron en los crisoles aproximadamente 2 gramos de materia prima que estaba ya previamente impregnada con el agente activante. Como se dijo en este caso se usaron dos temperaturas: 400 °C y 600 °C, con sus puntos intermedios.

Cada tratamiento se hizo por triplicado y en este se registró el peso inicial y final de cada uno de los adsorbentes obtenidos. También hay que tener en cuenta que nuestro diseño contempla también dos tiempos de carbonización, de 60 minutos y de 90 minutos, también cada uno con sus puntos intermedios. Todos los ensayos fueron hechos de forma aleatoria según el diseño cribado.

2.3.6.3.- Post-tratamiento de las muestras

Una vez termina el tiempo de carbonización en la mufla, se procede a llevar ya el carbón activado a lavar, en este punto es necesario lavar reiteradas veces con agua destilada ligeramente alcalina para llevar nuestro carbón activado a un pH de 7 que es desde donde partiremos a hacer las pruebas posteriores. El lavado también nos sirve para eliminar las cenizas que se puedan haber formado y que estén junto con el carbón. Ya para finalizar y obtener el carbón activado que será usado para muestras este se lleva a estufa para secar por 24 horas a 110 °C para asegurarnos que no cuenta con humedad en él, las muestras secas se molieron y se pesaron para determinar el rendimiento del proceso.

2.3.7.- Ensayos de adsorción

2.3.7.1.- Ensayos de adsorción del colorante Synozol Red K3BS con carbón activado

Todos los ensayos para poder obtener el porcentaje de adsorción del carbón activado fueron llevados a cabo a una temperatura de 30 °C pues ya se estableció que no había diferencia significativa con las otras temperaturas propuestas.

A partir de ello a cada carbón activado se le midió su capacidad de adsorción con una concentración de 50 ppm de colorante, 5 g/L de carbón activado y 30 minutos como tiempo de contacto entre el carbón activado y el colorante. Estos parámetros fueron los que se llevaron a cabo para el primero diseño cribado que se hizo, en este obtuvimos 12 diferentes tipos de carbón activado por cada materia prima, en total 24. Estos ensayos de adsorción fueron llevados a cabo en el equipo de jarras de la UCSM.

2.3.7.2.- Ampliación de diseño factorial

Una vez obtenidos los mejores parámetros en cada materia prima y al ver que estos aun podían ser optimizados, se realizó una ampliación del diseño factorial. Esto porque los resultados obtenidos en el diseño anterior nos daban resultados óptimos en los valores más altos por ende era necesario ampliar el diseño por lo cual lo que se hizo fue variar a la vez un parámetro y ver si es que realmente se puede hallar una diferencia significativa entre el primer diseño y la ampliación.

2.3.7.3.- Comparación de resultados en cada optimo

Una vez obtenidos todos los resultados se realizó una comparativa entre el mejor carbón del diseño 1 y el diseño de la ampliación (diseño 2), estas se hicieron al espectrofotómetro para medir el porcentaje de adsorción y los parámetros fueron: 5 g/L de carbón activado en 20 mL (50 ppm) de colorante. La adsorción se midió a los 30 minutos iniciado el contacto en el equipo de jarras a pH de 3.

2.3.8.- Diseño final de adsorción

Obtenidos los parámetros ideales para la síntesis de carbón activado tanto para cacao como para caña es que se procede a hacer el diseño cribado para la adsorción de este. Lo que se hizo es un diseño cribado mas donde se tomaron como variables el pH, la concentración del colorante, la concentración de carbón activado y el tipo de materia prima de donde se obtuvo el carbón activado usado en cada medición, una vez más se toma la temperatura a 30 °C por las pruebas ya realizadas previamente y el tiempo de contacto con el colorante de fue 30 minutos. Las variables que en este caso se incluyeron fueron las que se muestran en la tabla 2.3. Estas variables además con sus puntos centrales nos dieron la siguiente tabla en donde se ven todos los ensayos a realizar. El diseño es aleatorio y se hizo por triplicado.

Tabla 2.3 Diseño cribado para adsorción de colorantes reactivos

Variable	Niveles	
	-1	1
pH	3	10
Cc. Colorante (ppm)	30	80
Cc. Carbón Activado (g/L)	2	5
Tipo	Cacao	Caña

2.3.8.1.- Análisis estadístico (Diseño Cribado)

Como ya se ha mencionado, se ha hecho uso de esta herramienta para poder, bajo el uso de tres variables, determinar cuál de todo carbón activado en cada materia prima (bagazo de caña y cáscara de cacao) tiene mayor capacidad de adsorción, así también nos ayudó a obtener la ecuación que gobierna sobre la adsorción y ver como interactúa cada variable para la obtención del mejor carbón activado.

2.3.9.- Cinética de adsorción

La cinética de adsorción consta de curvas las cuales llevan un patrón que, al ser linealizado nos permite identificar el comportamiento al cual corresponde el tipo de adsorción.

Una vez se halló la mejor adsorción en base a el cacao y la caña es que se hizo la cinética de adsorción bajo los siguientes parámetros: 5 g/L de carbón activado, 80 ppm de colorante. Los tiempos fueron medidos desde el minuto 1 al minuto 60 y las mediciones se hicieron por triplicado.

2.3.10.- Isotermas de adsorción

Se empleó dos isotermas, la de Langmuir y la de Freundlich para determinar cuál es el fenómeno de adsorción que ocurre entre el carbón activado y el colorante Synozol Red K3BS.

La isoterma teórica de Langmuir que describe la sorción de un soluto de una solución líquida se muestra a continuación:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecu. 5}$$

Las constantes q_m y K_L son características de la ecuación Langmuir y se pueden determinar con la forma linealizada de la ecuación 6 donde, q_e es la capacidad máxima de adsorción en equilibrio y C_e es la concentración del adsorbato o biosorbente en equilibrio. Para graficar esta isoterma se graficó C_e/q_e vs C_e .

La ecuación linealizada de Langmuir se expresa así:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{Ecu. 6}$$

La isoterma de Freundlich se expresa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecu. 7}$$

Dónde K_F y $1/n$ son constantes empíricas dependientes de una serie de factores ambientales; éstas pueden ser obtenidas a partir de la misma ecuación linealizada que se muestra seguidamente y se grafica según: $\ln q_e$ vs $\ln C_e$.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecu. 8}$$

2.3.11.- Caracterización del carbón activado final

Una vez que se ha llevado a cabo todo el tratamiento a la materia orgánica obtenemos un carbón activado el cual presumimos tiene un buen tamaño de poro y una superficie de contacto alta, pero para poder afirmar esto se debe someter a ciertas pruebas como determinación de superficie por BET y microscopia de electrónica de barrido.

2.3.11.1.- Determinación de superficie específica por análisis BET

En este caso, ya obtenido nuestro carbón activado en las mejores condiciones que se han determinado según el diseño experimental es que esa muestra que tenga mayor capacidad de adsorción fue llevada a ser analizada por BET.

En este análisis de fisisorción lo que se hace es que, nuestro material sólido que en este caso es el carbón activado será llevado a tener contacto con un gas que para este caso será el nitrógeno, este será sometido a distintas presiones hasta que el gas este saturado. Se ve que mientras la presión va aumentando, el nitrógeno se va impregnando a nuestra materia sólida hasta la formación de una capa monomolecular, si la presión sigue aumentando se producen dos cosas: adsorción por multicapas como también el llenado de los poros. Este estudio de todos estos fenómenos permite determinar la superficie específica de las partículas y también la porosidad dando el resultado como tamaño de poro.

La prueba de análisis BET para determinar superficie específica fue llevada a cabo en la Universidad Nacional de Ingeniería, en el laboratorio de Físicoquímica, este ensayo permitió poder caracterizar el carbón activado obteniendo dos resultados importantes que son la superficie específica como también el tamaño de poro. Para esta prueba se necesitó 50 mg de carbón activado obtenido por los tratamientos ya mencionados.

El análisis por BET nos dará como resultado la superficie de contacto de nuestro carbón activado como también su ajuste a la clasificación de las isotermas de adsorción-desorción según IUPAC. (Figura 2.2)

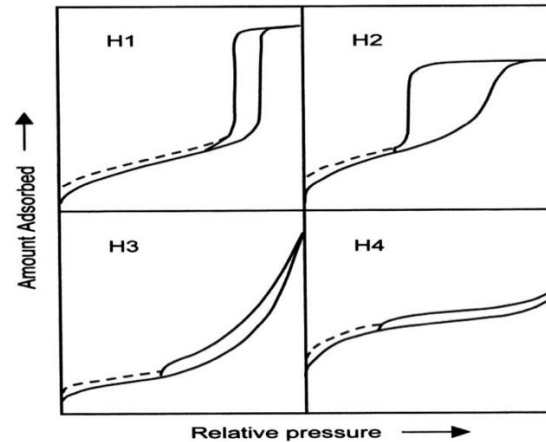


Figura 2.2 La relación entre la forma de poro y la isoterma de adsorción-desorción.

2.3.11.2.- Uso del Microscopio Electrónico de Barrido

Una vez analizado el tamaño de poro de nuestro carbón activado, se buscó ver la forma del poro como también su distribución en la superficie de nuestro carbón por lo cual como parte de la evaluación final de la caracterización de nuestro carbón activado se hizo uso del microscopio electrónico de barrido para poder tomar fotografías en tamaño nanométrico las cuales nos ayudaron a poder apreciar de manera clara la superficie del carbón. Si bien con el BET ya asumíamos que nuestro material era adsorbente y poroso con la microscopía electrónica confirmamos la forma del poro como también la morfología del carbón en sí, haciendo fotografías a distintas distancias. El equipo que se utilizó para la toma de las fotografías fue el EVO MA10 de la marca Zeiss.

CAPITULO III

3.- RESULTADOS Y DISCUSION

3.1.- Pretratamiento de la materia prima: lavado, secado, triturado y tamizado inicial

El pre-tratamiento que se le dio a la muestra buscó eliminar las impurezas en estos como también poder establecer un tiempo de secado optimo en el cual no haya ya humedad en las muestras. Para esto lo que se hizo fue preparar una muestra, la cual fue medida por triplicado y como ya se dijo lo que se hace primero es lavar la muestra y lo que se procedió a hacer fue el secado en 110°C. En otros estudios similares se toma un secado de 24 horas, pero con temperatura de 60°C, si bien con una mayor temperatura también se consigue secar totalmente la muestra esto no afecta al resultado final que es que se desee tener la muestra totalmente seca para el posterior tratamiento.¹⁸⁸ Como se observa en la imagen, se ve una pérdida de humedad del 50% aproximadamente a las 5 horas y a las 9 horas podemos decir que se ha alcanzado ya un peso constante de la muestra entendiend que esta ya está seca. La Figura 3.1 refleja el promedio de las tres mediciones correspondiente a la cáscara de cacao.

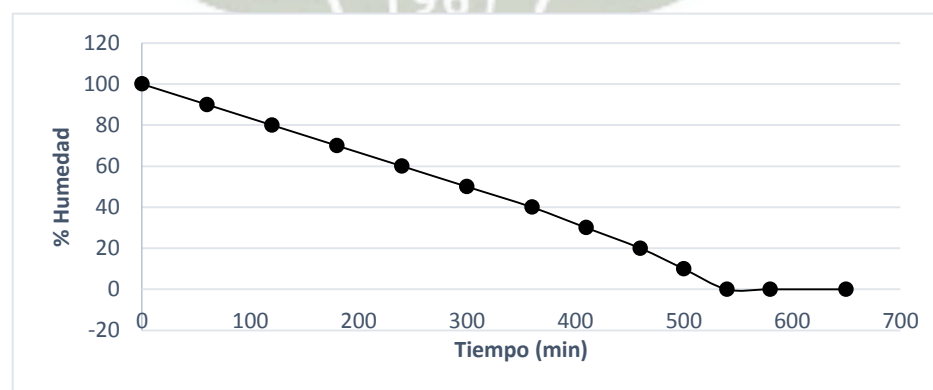


Figura 3.1 Variación de porcentaje de humedad de cáscara de cacao en secado

La Figura 3.2 representa el bagazo de caña que al igual que con la cáscara de cacao, presenta una pérdida de humedad del 50% alrededor de las 5 horas y alrededor de las 8 horas y media se ve un peso constante por lo cual podríamos decir que la muestra está ya seca. En ambas muestras la muestra inicial tuvo un peso de 5 g.

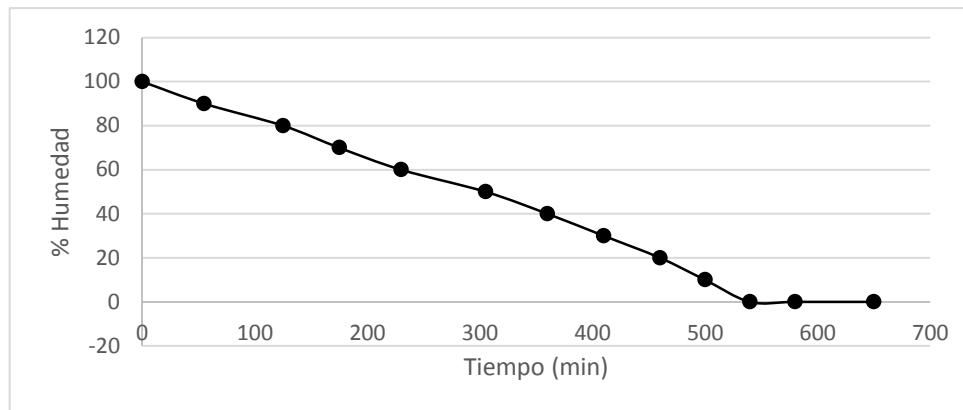


Figura 3.2 Variación de porcentaje de humedad de bagazo de caña en secado

Por los resultados obtenidos se ha estimado el tiempo de 24 horas como un tiempo adecuado para tener una muestra totalmente seca manteniendo la temperatura a 110 °C.

Cabe recalcar que durante la molienda se evitó en lo máximo perder parte de la muestra como también en el tamizaje, se procuró en su proceso poder obtener la máxima cantidad de materia posible, como ya se dijo, se obtuvieron en el tamizaje partículas hasta 150 μm para así obtener el área de contacto con el agente activante que se vaya a utilizar. Es importante resaltar que se desea siempre obtener el menor tamaño de partícula de la molienda, en este y en otros trabajos se procura llegar a un tamaño menor a las 1500 μm porque al activar con el ácido o base se tiene un mayor contacto de nuestra materia prima con el activante. Otros trabajos no realizan una molienda a un tamaño tan pequeño, pero se observa que en estos casos muchas veces el tiempo de contacto con el ácido tiene que ser mayor como también la cantidad de ácido empleada para la activación.¹⁸⁹

3.2.- Caracterización inicial de la materia prima

Para la materia prima lo que se hizo fue un análisis en el cual se reportó valores de humedad, material volátil y cenizas por un lado y la cantidad de carbón final por el otro. Como se observa en la tabla 3.1, los valores de humedad, material volátil y cenizas fueron de 43.6 % para la

cáscara de cacao y de 68.4% para la caña de azúcar y para la cantidad de carbón final se manejan el 56,4% en cacao y 31,6% en caña, estos valores son el promedio de un triplicado de mediciones. El peso inicial de cada muestra fue de 5 g. (Tabla 3.1)

Tabla 3.1 Rendimiento en la obtención del carbón activado

Materia prima	% Humedad, materia volátil y cenizas	% Carbón
Cacao	43.6	56.4
Caña	68.4	31.6

Muchas veces la cantidad de humedad, materia volátil y las cenizas que se obtienen después de la activación están directamente ligadas a la materia prima que se usa, el hecho de que la materia prima sea materia orgánica aumenta significativamente la cantidad de estos en la activación.¹⁹⁰

3.3.- Elaboración de la curva de calibración del colorante Synozol Red K3BS

Toda medición de adsorción que se ha hecho en el proyecto se hizo por espectrofotometría, en este caso se usó un Cary 60 UV-Vis, de la empresa Agilent. Toda medición se realizó a 540 nm por ser donde se hallaba el pico más alto para nuestro colorante.

Las curvas de calibración se hicieron por triplicado según las tablas (anexos) en las cuales se detalla los patrones usados que fueron 10,20,30,40 y 50 ppm; la media que es la absorbancia, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

Una vez se obtuvieron las tres curvas y sus respectivas mediciones se procedió a buscar el promedio para que esa curva sea nuestra base para determinar la adsorción de nuestro carbón activado. (Figura 3.3)

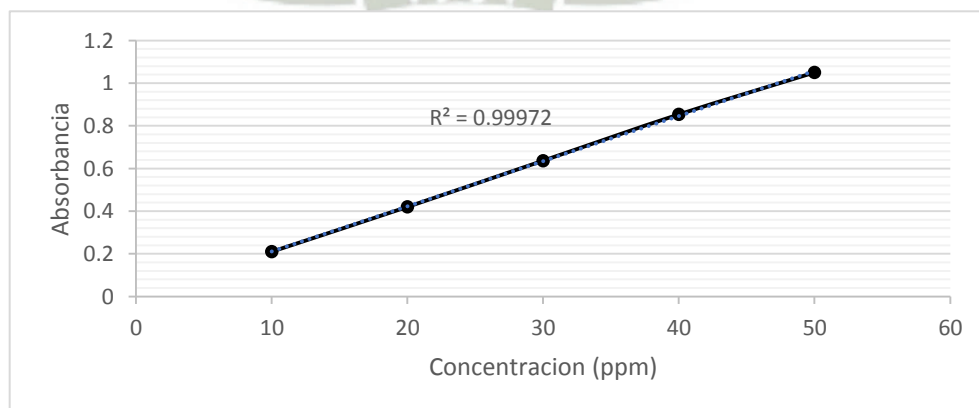


Figura 3.3 Curva de calibración en espectrofotómetro

3.4.- Primera obtención del carbón activado a partir de ácido fosfórico e hidróxido de potasio como agentes activantes para su comparación

Una vez obtenido el rendimiento de carbón activado se realizó la activación tanto física como química donde se hizo uso de H_3PO_4 y KOH . La activación de estos se hizo por triplicado bajo los siguientes parámetros ya mencionados.

Para probar su capacidad de adsorción se tomó cuenta el pH donde el pH ácido se mantuvo a 3 y el pH básico a 10. Una vez obtenido el carbón activado, se realizó el contacto con el colorante, este a 80 ppm, 20 mL de este en contacto con 0.100 g de carbón a 60 minutos como tiempo de contacto y se dieron los siguientes resultados basados en el porcentaje de adsorción. Las muestras se leyeron por triplicado y se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro en el rango del visible.

Tabla 3.2 Comparación de adsorción entre activación acida y básica

Tipo de Activación	Primera Lectura (% de adsorción)	Segunda Lectura (% de adsorción)	Tercera Lectura (% de adsorción)	Promedio
ACIDO	93.40%	90.80%	94.10%	92,76%
BASICO	78.70%	75.30%	73.20%	75.73%

Basados en los resultados es que se opta por trabajar con la activación acida por su capacidad de adsorber más entendiéndose que su superficie de contacto es mayor comparado a la generada por la activación básica. (Tabla 3.2)

La razón por la que la activación acida es mejor que la básica es por la afinidad de los grupos funcionales propios del colorante, lo cual cobra sentido cuando revisamos en muchos antecedentes en los cuales se usa más el ácido fosfórico como agente activante en comparación con otros reactivos que son similares al colorante que se está usando en este trabajo.^{191,192,193}

3.5.- Determinación de la temperatura

Como se planeaba prescindir de la temperatura como variable en nuestro diseño de cribado y poder establecer una temperatura óptima es que se realizó mediciones a tres distintas

temperaturas y por triplicado para ver si realmente podemos encontrar entre estas una diferencia significativa.

Tabla 3.3 Comparación entre el porcentaje de adsorción por cada temperatura en Cacao

Temperatura Cacao	
Temperatura (°C)	Adsorción (%)
20	44.4
	44.53
	45.07
30	46.4
	47.2
	43.87
40	45.33
	46.93
	46

Como podemos ver en la tabla 3.3, la temperatura en las tres condiciones varia pero la capacidad de adsorción es estadísticamente igual, aunque cabe destacar que conforme aumenta la temperatura se puede observar un ligero aumento en la capacidad de adsorción para carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao.

Tabla 3.4 Comparación entre el porcentaje de adsorción por cada temperatura en Caña

Temperatura Caña	
Temperatura (°C)	Adsorción (%)
20	68.57
	66.00
	68.00
30	67.14
	69.29
	68.00
40	69.14
	68.43
	69.14

Los resultados obtenidos en las tablas (3.3,3.4) nos indican que no se encuentra diferencia significativa entre estas por ser su valor $F > 0.05$ (tablas de ANOVA en anexos), pero se usará

como temperatura de trabajo la de 30 °C por representar un menor gasto energético además que los efluentes textiles suelen tener esta temperatura a la hora de su salida de industria. Cabe señalar que la temperatura se consideró tanto para adsorción con cacao como también con bagazo de caña.

Como vemos por ejemplo con M.K. Rai *et al.* y en otras investigaciones, para la medición en modo batch de adsorción se establece una temperatura y a partir de ella se realizan todas las mediciones de adsorción, en muchas de las investigaciones como en la ya citada, se usan temperaturas que van desde los 30°C hasta los 40°C. ¹⁹⁴

3.6.- Diseño Experimental para determinar condiciones óptimas para obtención del carbón activado

Como se muestra en la tabla del diseño (Tabla 2.1), el diseño de cribado nos dio 12 diferentes tipos de carbón activado para cada materia prima. Para ser medido se hizo uso del espectrofotómetro en el rango del visible a 540 nm como longitud de onda y en este se vio la absorbancia de colorante por parte del carbón activado correspondiente a cada medida.

Para esta medición se usaron 20 mL del colorante a 50 ppm, 5g/L de colorante y tiempo de contacto de 30 min a pH 3 y a 30 °C como temperatura.

Bagazo de Caña

Al iniciarse con la estadística es que basado en el diagrama de Pareto vemos que las dos variables más influyentes al momento de realizar la adsorción con la temperatura y la proporción, cada una de estas por separado, como también juntas. La Ley de Pareto nos indica que estas tres afectan más del 20% a la adsorción y que, en este caso, las demás menos del 20%. (Figura 3.4)

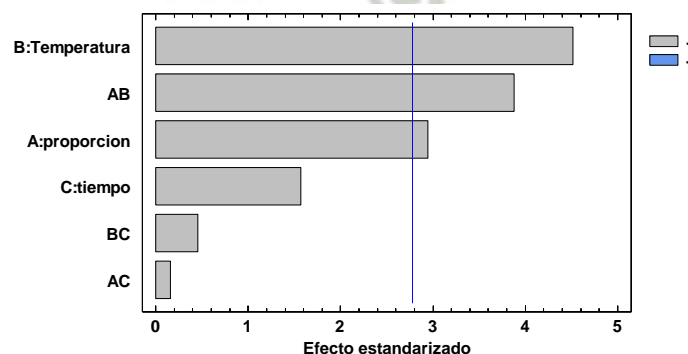


Figura 3.4 Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción por bagazo de caña

Podemos ver en la Tabla 3.5 que el tratamiento N° 11 es el que obtiene mejores resultados en cuanto a adsorción se refiere, esto no necesariamente está ligado al rendimiento (cantidad en gramos de carbón activado obtenido luego de la activación). En el experimento en general lo que se busca es obtener el mejor rendimiento en gramos de carbón como también que este sea el que adsorba mayor cantidad de colorante.

Tabla 3.5 Porcentaje de adsorción de carbón activado obtenido a partir de bagazo de caña

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ads. (%)	15.54	15.36	16.80	67.41	30.94	14.75	47.95	27.45	11.88	21.51	88.72	30.12

La muestra N° 11 es la que tiene una mayor capacidad de adsorción como también nos indica la Figura 3.5 y Tabla 3.6 donde se indican los valores óptimos de adsorción en todo el diseño cribado.

Tabla 3.6 Factores óptimos para la obtención de carbón activado en bagazo de caña

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
<i>Proporción</i>	1.0	3.0	3.0
<i>Temperatura</i>	400.0	600.0	600.0
<i>Tiempo</i>	60.0	90.0	90.0

La superficie de respuestas estimada nos grafica en tres vectores cuál de todos los valores son óptimos, pero también nos muestra cuál de los factores son los que son los menos aptos en este caso para la adsorción.

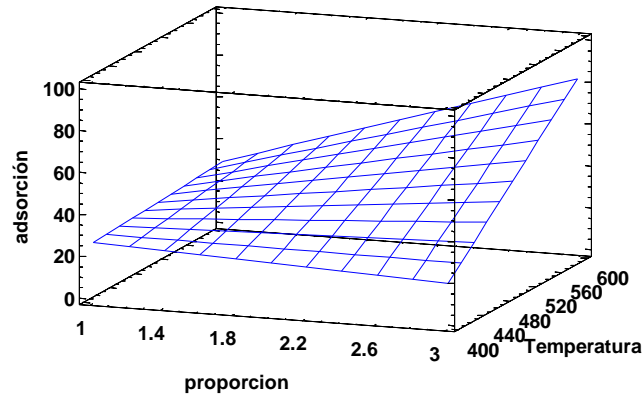


Figura 3.5 Diagrama de superficie de respuesta estimada

La tabla 3.7 nos muestra los coeficientes y estimados a los cuales, según este diseño de cribado, se ajustaría mejor a este tipo de adsorción. La ecuación del modelo ajustado considera todas las variables para la obtención de la adsorción.

Tabla 3.7 Coeficiente de regresión para la adsorción por carbón activado obtenido a partir de bagazo de caña

Coeficiente	Estimado
Constante	97.4367
A: Proporción	-65.38
B: Temperatura	-0.208925
C: Tiempo	-0.252167
AB	0.147275
AC	0.0391667
BC	0.00114333

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\begin{aligned} \text{Adsorción} = & 97.4367 - 65.38 * \text{proporción} - 0.208925 * \text{Temperatura} - 0.252167 * \text{tiempo} + \\ & 0.147275 * \text{proporción} * \text{Temperatura} + 0.0391667 * \text{proporción} * \text{tiempo} + \\ & 0.00114333 * \text{Temperatura} * \text{tiempo} \end{aligned}$$

Cáscara de cacao

Al igual que se trabajó con el bagazo de caña, también se obtuvo el resultado por estadística de la cáscara de cacao la cual nos dio los siguientes resultados.

Primeramente, con el diagrama de Pareto vemos que ni una variable influye de manera significativa en el resultado final de adsorción, es decir, que todas influyen por igual menos del 20%, de igual manera todas las muestras adsorben el colorante, pero todas las variables tienen influencia sobre el resultado final no siendo ni una más influenciada que las demás. (Figura 3.6)

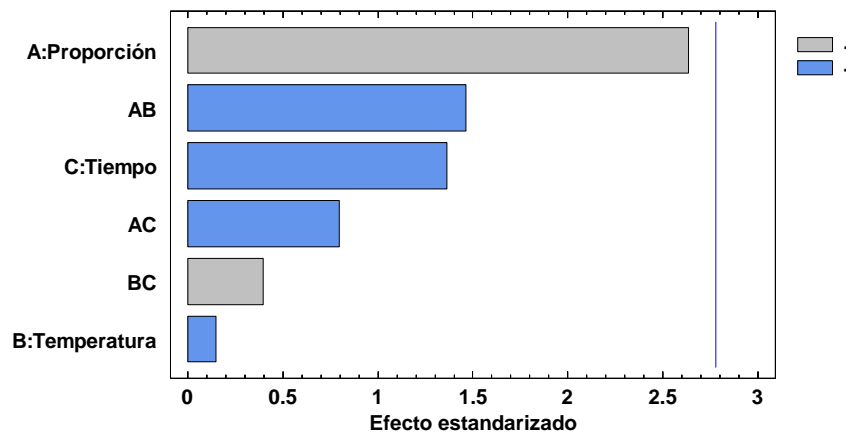


Figura 3.6 Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción por cáscara de cacao

En lo que respecta a resultados, la muestra N° 9 en este caso es la que resulta que tiene más capacidad de adsorción, como se puede ver en la Tabla 3.8

Tabla 3.8 Porcentaje de adsorción de carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ads. (%)	58.59	18.65	39.75	44.46	25.41	57.99	57.96	35.45	88.20	52.38	54.24	57.55

En la Figura 3.7 que nos muestra los valores óptimos obtenidos en todo el diseño cribado a través de un diagrama de superficie, este diagrama confirma la capacidad que tiene la cáscara de cacao para poder adsorber a dichas condiciones con mayor capacidad.

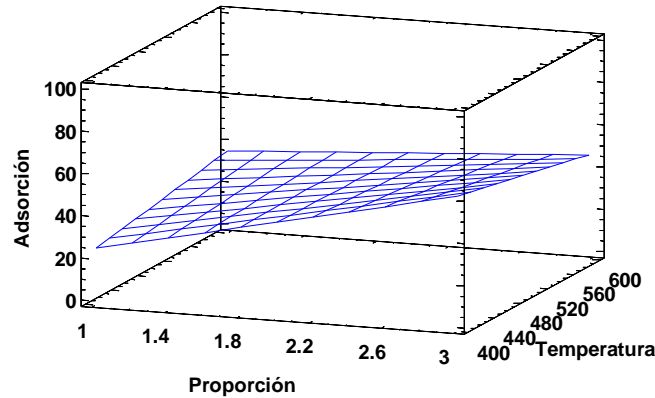


Figura 3.7 Diagrama de superficie de respuesta estimada

La muestra N° 9 es la que tiene una mayor capacidad de adsorción, aparte de esta muestra hay otras que tienen una capacidad de adsorción considerable pero lo que hace el programa estadístico es poder elegir el que tenga mayores capacidades a partir de todas las variables. (Figura 3.7)

Tabla 3.9 Factores óptimos para la obtención de carbón activado en cáscara de cacao

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
<i>Proporción</i>	1.0	3.0	3.0
<i>Temperatura</i>	400.0	600.0	400.0
<i>Tiempo</i>	60.0	90.0	60.0

Así mismo, también se buscó la ecuación de modelo ajustado que gobernaría este tipo de adsorción involucrando todas las variables utilizadas. (Tabla 3.10)

Tabla 3.10 Coeficiente de regresión para la adsorción por carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao

Coefficiente	Estimado
<i>Constante</i>	-5.14583
<i>A:Proporción</i>	62.77
<i>B:Temperatura</i>	0.036025
<i>C:Tiempo</i>	-0.5245

<i>AB</i>	-0.065925
<i>AC</i>	-0.239167
<i>BC</i>	0.00118833

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\begin{aligned} \text{Adsorción} = & -5.14583 + 62.77 * \text{Proporción} + 0.036025 * \text{Temperatura} - 0.5245 * \text{Tiempo} - \\ & 0.065925 * \text{Proporción} * \text{Temperatura} - 0.239167 * \text{Proporción} * \text{Tiempo} + \\ & 0.00118833 * \text{Temperatura} * \text{Tiempo} \end{aligned}$$

Para cada tipo de materia los resultados fueron diferentes, en el caso del bagazo de caña el resultado óptimo se dio con los siguientes parámetros: *1:3/600°C/90 min* correspondientes al carbón N° 11, mientras que para el cacao fueron *1:3/400°C/60 min* correspondiente al carbón N° 9, donde el primer parámetro es la proporción de g/mL de ácido, el segundo la temperatura de calcinación y el tercero el tiempo de calcinación en la mufla.

Sabemos que la temperatura de activación afecta a la capacidad de obtención de carbón activado como también de su calidad, es decir, de la superficie de porosidad que puedan obtener esto después de la activación y es por eso que la proporción de ácido, temperatura y tiempo de activación. En muchos trabajos de investigación se ve que la temperatura de activación oscila entre 600 °C y 800 °C ¹⁹⁵, en otros casos se varia la proporción de ácido y el tiempo de activación que puede llegar a ser de 2 horas lo cual depende mucho de la proporción de ácido ¹⁹⁶ pues un tiempo muy prolongado de activación en la mufla puede ocasionar que el porcentaje de cenizas sea muy alto por lo tanto la cantidad de carbón obtenida no sea la que se espera.

3.7.- Ensayos de adsorción

3.7.1.- Ampliación de diseño factorial

Como parte de la obtención de parámetros óptimos para la obtención del carbón activado fue necesario la ampliación del diseño propuesto inicialmente puesto que los valores obtenidos eran los valores máximos en el diseño y había que solucionar ello con la variación de un parámetro a la vez los cuales fueron según la tabla 3.11.

Tabla 3.11 Ampliación de diseño factorial

Relación g/mL	Temperatura Calcínación	Tiempo de Calcínación
1:4	600 °C	90 min
1:4	800 °C	90 min
1:3	800 °C	90 min
1:3	600 °C	120 min

Y así es que obtuvimos los siguientes resultados, donde los resultados nos indican que el mejor método para la activación de cacao fue la número 1. (Tabla 3.12)

Tabla 3.12 Porcentaje de remoción de colorante por cáscara de cacao

Cacao	
Muestra	Remoción (%)
1	96.71
2	84.57
3	85.8
4	73.25

Tabla 3.13 Porcentaje de remoción de colorante por bagazo de caña

Caña	
Muestra	Remoción (%)
1	58.85
2	0
3	90.74
4	20.16

Para el bagazo de caña fue el 3 (tabla 3.13), y luego lo que se hizo fue comparar estos resultados con los obtenidos en el primer diseño para ver si encontramos una diferencia significativa y finalmente elegir el método de activación adecuado.

3.7.2.- Comparación de resultados

Los resultados de cada diseño fueron comparados, en este caso se eligió el mejor resultado de cada diseño, del diseño 1 y de la ampliación y entre estos se realizó la adsorción por triplicado para determinar si hay una diferencia significativa entre estos y además elegir los parámetros óptimos que se utilizaran en adelante para la síntesis de carbón activado.

En el diseño 1 los mejores resultados fueron obtenidos por la Muestra 9 para el cacao y la muestra 11 para el bagazo de caña; en la ampliación fueron la Muestra 1 para el cacao y la Muestra 3 para la caña. El rendimiento se refiere al porcentaje en masa que se obtuvo como carbón activado al final del tratamiento de activación ácido.

Para poder elegir entre los dos diseños se han tomado en cuenta básicamente tres parámetros:

- El rendimiento en obtención de carbón activado después la activación ácida.
- El porcentaje de adsorción de colorante por carbón activado bajo los parámetros que se detallan más adelante.
- Las condiciones de la síntesis de carbón activado, buscando que estos usen menor cantidad de reactivos como también procurando el ahorro de energía y tiempo.

Los parámetros fueron: 5 g/L de carbón activado en 20 mL (50 ppm) de colorante, pH 3. La adsorción se midió a los 30 minutos iniciado el contacto del carbón con el colorante en el equipo de jarras.

Cáscara de cacao

Tabla 3.14 Comparación de rendimiento para la obtención de carbón activado a partir de cáscara de cacao

Diseño Cacao	Condiciones	Muestra	Rendimiento
Diseño 1	1:3/400°C/60 min	M9	56.40%
Ampliación del diseño	1:4/600°C/90 min	M1	58.90%

En el caso de cacao vemos que el rendimiento es prácticamente el mismo (tabla 3.14) por lo cual este factor no representa un ítem a tomar en cuenta a la hora de poder elegir entre que diseño usar para la síntesis del carbón a partir de cacao.

Tabla 3.15 Comparación de adsorción por carbón activado a partir de cáscara de cacao

% Adsorción por Cacao		
	Diseño 1	Ampliación del Diseño
	88.20%	98.20%
	81.83%	98.60%
	84.30%	96.71%
Promedio	84.77%	97.83%

En lo que se refiere a adsorción, si encontramos una diferencia entre los dos carbones obtenidos siendo el de la ampliación mayor, pero bajo el uso de más proporción de ácido como también de

más tiempo y más temperatura. Si bien vemos que la adsorción es mayor, estos parámetros son mayores por lo cual genera una mayor inversión de material y tiempo. Es por esto que se optó elegir el Diseño 1 porque aumentando el tiempo de contacto podríamos mejorar la adsorción y además representaría un ahorro en reactivos y energía.

Bagazo de caña

Tabla 3.16 Comparación de rendimiento para la obtención de carbón activado a partir de bagazo de caña

Diseños Cacao	Condiciones	Muestra	Rendimiento
Diseño 1	1:3/600°C/90 min	M11	31.60%
Ampliación del diseño	1:3/800°C/90 min	M3	19.40%

En el caso del bagazo de caña vemos que el rendimiento en el diseño 1 es mejor que el de la ampliación por lo cual en este punto nos inclinaríamos por el Diseño 1 al obtener mayor cantidad de carbón activado para la adsorción. (Tabla 3.16)

Tabla 3.17 Comparación de la capacidad de adsorción por carbón activado a partir de bagazo de caña

% Adsorción por Cacao	
Diseño 1	Ampliación del Diseño
88.20%	87.23%
81.83%	88.02%
84.30%	90.74%
Promedio	88.66%

Basándonos en la adsorción del carbón activado, el porcentaje de adsorción de los dos es muy similar por lo cual este no se consideró un parámetro a tomar en cuenta a la hora de decidir. Finalmente evaluando las condiciones que se establecieron por cada diseño, el Diseño 1 usa menos temperatura por lo cual además de tener mejor rendimiento es más eficiente en el uso de energía.

Entonces definimos a partir de los resultados obtenidos los dos mejores métodos de activación para cada materia prima.

En el caso de la cáscara de cacao se optaron por los parámetros: 1:3/400°C/60 min

Y para el bagazo de caña se optaron por los parámetros: 1:3/600°C/90 min

3.8.- Diseño final de adsorción

Una vez obtenido las condiciones óptimas para la obtención del carbón activado en mejores condiciones y con mayor capacidad de adsorción tanto como en cacao como en caña es que se procede a hacer este último diseño de cribado por triplicado, en este diseño se tomaran variables como pH, concentración de colorantes, concentración del carbón activado y tipo de materia prima para síntesis de carbón activado.

En el diseño cribado se tomaron además puntos intermedios para tener más datos a analizar y cabe recalcar que se mantuvo la temperatura de 30 °C para todas mediciones por las pruebas anteriores que se habían realizado.

El diseño cribado nos dio diferentes bloques los cuales corresponden a número de pruebas de realizar en conjunto y de manera aleatoria. Los resultados son como siguen en la tabla 3.18.

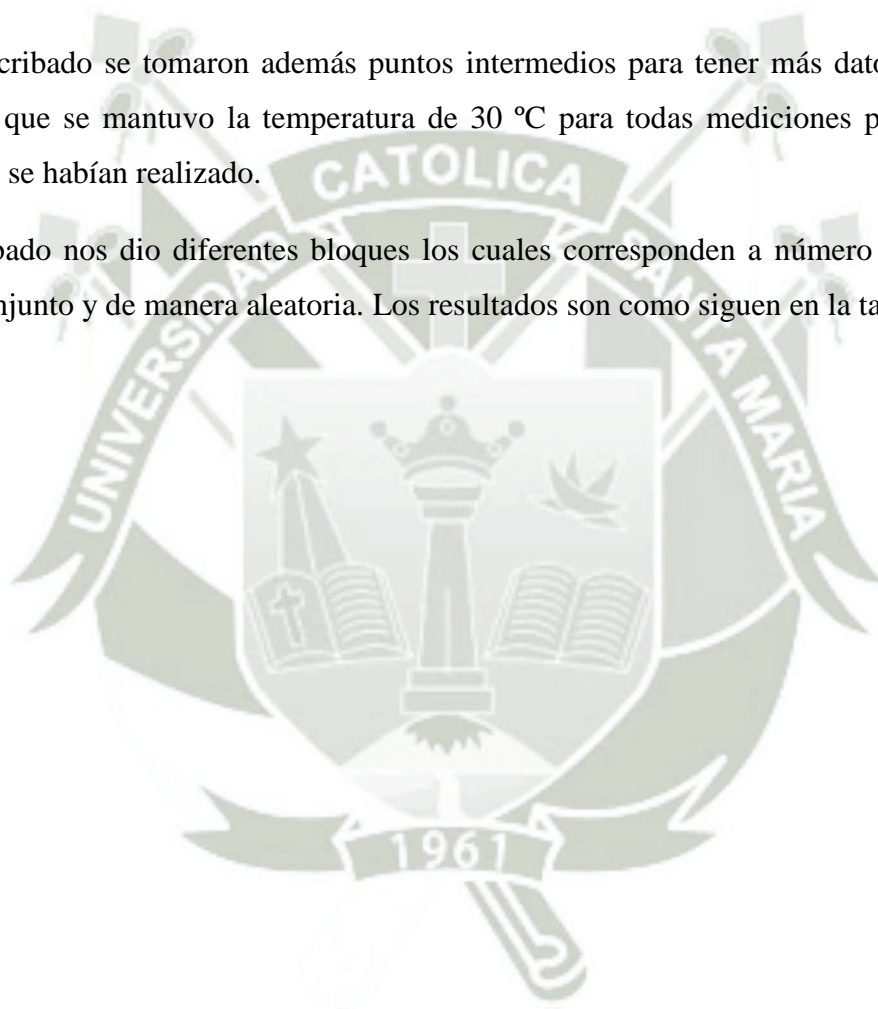


Tabla 3.18 Diseño Cribado final para determinar el carbón activado con mayor capacidad de adsorción

BLOQUE	pH	Concentración	Cc. Colorante	Tipo	Ads. 1	Ads. 2	Ads. 3	Promedio
		g/L	ppm		%	%	%	%
1	3	2	30	Caña	43.2	39.12	42.52	41.61
1	3	2	80	Cacao	56.87	51.32	54.1	54.10
1	10	5	80	Cacao	75.16	79.07	77.93	77.39
1	3	5	80	Caña	46.1	50.25	48.11	48.15
1	3	5	30	Cacao	100	100	100	100.00
1	6.5	3.5	55	Caña	19.17	20.8	19.35	19.77
1	10	2	30	Cacao	54.03	54.36	53.36	53.92
1	10	5	30	Caña	67.68	64.31	65.99	65.99
1	6.5	3.5	55	Cacao	58.95	61.48	60.4	60.28
1	10	2	80	Caña	18.54	17.77	17.01	17.77
2	10	2	80	Cacao	38.34	31.78	37.58	35.90
2	10	2	30	Caña	21.55	25.25	22.9	23.23
2	3	5	80	Cacao	90.79	91.42	91.17	91.13
2	6.5	3.5	55	Caña	21.34	20.25	20.98	20.86
2	3	2	30	Cacao	76.51	79.53	77.85	77.96
2	3	2	80	Caña	21.03	23.55	22.8	22.46
2	3	5	30	Caña	81.97	82.65	81.29	81.97
2	10	5	30	Cacao	90.27	89.91	88.59	89.59
2	6.5	3.5	55	Cacao	62.39	61.3	62.21	61.97
2	10	5	80	Caña	40.41	39.9	40.15	40.15

Del porcentaje de adsorción obtenidos en cada medición se concluye que los mejores resultados se realizaron bajo las siguientes condiciones (tabla 3.19) donde vemos que la diferencia de adsorción entre uno y otro es pequeña y es importante porque visualmente vemos la muestra transparente que es lo que busca la empresa de colorantes al final de la adsorción.

Tabla 3.19 Condición óptima de adsorción a distinto ppm

pH	Concentración (g/L)	Cc. Colorante (ppm)	Tipo	Porcentaje (%)
3	5	30	Cacao	100
3	5	30	Cacao	100
3	5	30	Cacao	100
3	5	80	Cacao	91.42
3	5	80	Cacao	91.17
3	5	80	Cacao	90.79

Vemos que tanto el pH como la concentración del carbón son las mismas pero la concentración del colorante es distinta por lo cual vemos que llega a adsorber hasta 80 ppm en 30 minutos y es la razón que escogemos esta por ser la que mayor concentración de colorante ha adsorbido y volviendo incolora a la muestra que primeramente tenía una concentración de colorante alta.

3.8.1.- Análisis estadístico (Diseño Cribado)

Como análisis final de adsorción hemos hecho una comparación entre las dos materias primas con las diferentes variables para así poder ver cuál de estas variables afecta más a la capacidad de adsorción que tienen carbón activado, como hemos visto anteriormente, distintas variables tienen una influencia distinta sobre la capacidad de adsorción y en este caso según se observa en la Figura 4.8 , con el diagrama de Pareto, las variables que más afectan es primeramente el tipo de materia prima de la cual se obtiene el carbón activado, en este caso esto era evidente ya que al ser una matriz distinta siempre se espera que su adsorción sea distinta bajo distintas condiciones. En segundo lugar, vemos que la concentración del carbón activado también está directamente ligada como también la concentración del colorante y pH en menor impacto, pero cabe resaltar que estas variables, las cuatro por separado, tienen un efecto mayor del 20%. (Figura 3.8)

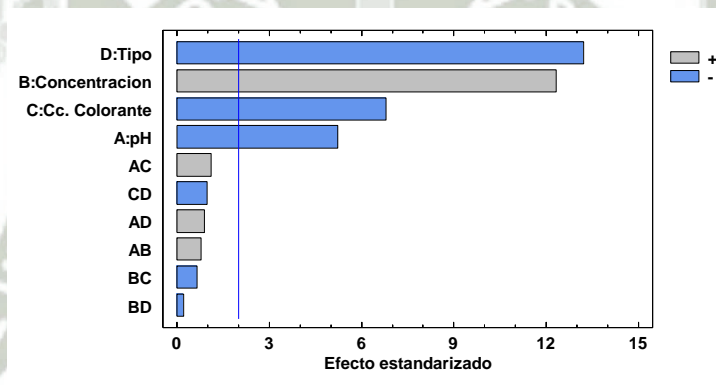


Figura 3.8 Diagrama de Pareto estandarizado para adsorción

Los resultados óptimos que hemos obtenido en esta comparación fueron los que se observan en la Tabla 3.20 , los cuales están concuerdan por los obtenidos en la Figura 3.9 donde el pH ácido (3) es el que ayuda más a la adsorción del colorante y esto está ligado directamente al colorante en sí y sus grupos funcionales, por otro lado, aunque la caña de bagazo también presenta una buena adsorción, es el cacao quien lo supera siendo la materia prima más adecuada para la adsorción de este tipo de colorantes, bien se sabe que, basado en la materia prima, la cantidad de grupos funcionales y porosidad de la muestra que se obtenga después de la activación, es que podemos afirmar que una materia prima es más o menos adecuada para la adsorción.

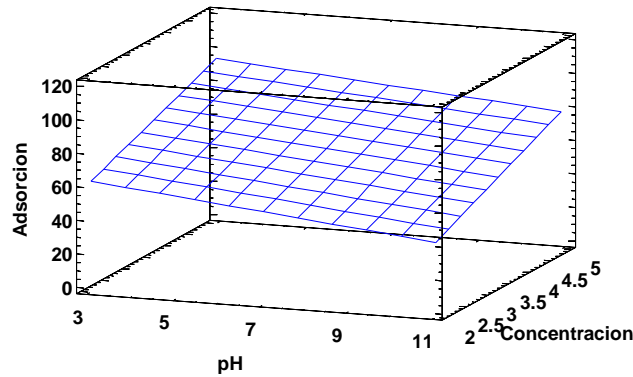


Figura 3.9 Diagrama de superficie de respuesta estimado

Es sabido también que cualquier tipo de carbón activado, con preferencia obtenido de materia orgánica, va a tener cierta capacidad de adsorción, pero es necesario poder encontrar aquella materia que, como ya se ha mencionado reiteradas veces, tenga una mayor capacidad de adsorción basado en su porosidad y superficie de contacto. En este caso la materia prima corresponde a la cascara de cacao como se verá más adelante en los resultados que corrobora el resultado obtenido en este diseño.

Tabla 3.20 Tabla de valores óptimos de adsorción

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
<i>pH</i>	3.0	10.0	3.0
<i>Concentracion</i>	2.0	5.0	5.0
<i>Cc. Colorante</i>	30.0	80.0	30.0
<i>Tipo</i>	-1.0	1.0	-1.0

Finalmente, en este diseño cribado se obtuvo la ecuación que gobierna esta adsorción (Tabla 3.21) basándonos en los parámetros considerados que influyen más en la adsorción del colorante que fueron pH, concentración de adsorbente, concentración de colorante y tipo de materia utilizado. Cabe recalcar que la ecuación también combina estas variables para poder ajustarse y poder así obtener una ecuación que gobierna a nuestro modelo.

Tabla 3.21 Tabla de Coef. de regresión para Adsorción

Coeficiente	Estimado
<i>Constante</i>	54.8805
<i>A:pH</i>	-3.69177
<i>B:Concentracion</i>	11.1191
<i>C:Cc. Colorante</i>	-0.397265
<i>D:Tipo</i>	-14.5953
<i>AB</i>	0.204513
<i>AC</i>	0.0172753
<i>AD</i>	0.345776
<i>BC</i>	-0.0237387
<i>BD</i>	-0.209854
<i>CD</i>	-0.0532739

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\begin{aligned} \text{Adsorción} = & 54.8805 - 3.69177 \cdot \text{pH} + 11.1191 \cdot \text{Concentracion} - 0.397265 \cdot \text{Cc. Colorante} - \\ & 14.5953 \cdot \text{Tipo} + 0.204513 \cdot \text{pH} \cdot \text{Concentracion} + 0.0172753 \cdot \text{pH} \cdot \text{Cc. Colorante} + \\ & 0.345776 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tipo} - 0.0237387 \cdot \text{Concentracion} \cdot \text{Cc. Colorante} - 0.209854 \cdot \text{Concentracion} \cdot \text{Tipo} \\ & - 0.0532739 \cdot \text{Cc. Colorante} \cdot \text{Tipo} \end{aligned}$$

3.9.- Cinética de adsorción

Una vez obtenidos los resultados del mejor tratamiento para la obtención de carbón activado y además después de realizado el diseño experimental para poder elegir los parámetros óptimos de adsorción es que con esos parámetros se realizó la cinética de adsorción de nuestro cacao. La concentración inicial es de 80 ppm y la lectura se hizo en 60 minutos, los parámetros fueron los óptimos calculados anteriormente: 30 °C, pH 3, 5 g/L de carbón activado.

El estudio buscó encontrar si el tipo de adsorción era más afín a la cinética de adsorción de pseudo primer orden o de pseudo segundo orden.

En la Tabla 3.22 podemos ver los resultados obtenidos, como ya se ha hecho anteriormente la adsorción se mide en el espectrofotómetro en el rango del visible.

Tabla 3.22 Datos experimentales de la cinética de adsorción

Tiempo (min)	Concentración, mg.L ⁻¹			Promedio remoción	Desviación estándar	Q, mg.g ⁻¹
	R ₁	R ₂	R ₃			
0	79.2323	79.1145	79.5545	79.3004	0.2278	0
1	29.3256	29.3341	28.9897	29.2165	0.1964	0.2003
4	18.5355	18.6543	18.1235	18.4378	0.2786	0.2435
5	14.8315	14.9863	14.1256	14.6478	0.4588	0.2586
7	11.1345	10.9984	11.0934	11.0754	0.0698	0.2729
9	9.1074	9.0937	9.2451	9.1487	0.0837	0.2806
10	7.2623	7.2112	6.9934	7.1556	0.1428	0.2886
15	6.2123	6.2357	6.2362	6.2281	0.0137	0.2923
20	4.8964	4.8215	4.7921	4.8367	0.0538	0.2979
25	2.9116	2.9256	2.8923	2.9098	0.0167	0.3056
30	2.2156	2.2732	2.3498	2.2795	0.0673	0.3081
35	1.8145	1.8236	1.8201	1.8194	0.0046	0.3099
40	1.3569	1.3409	1.3843	1.3607	0.0219	0.3118
45	0.9326	0.9256	0.9973	0.9518	0.0395	0.3134
50	0.6142	0.6356	0.6474	0.6324	0.0168	0.3147
55	0.5673	0.5392	0.5215	0.5427	0.0231	0.315
60	0.5152	0.5161	0.5341	0.5218	0.0107	0.3151

Se puede observar en la Figura 3.10 el comportamiento de la adsorción del colorante a partir de la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido en las condiciones óptimas ya detalladas a partir de cacao. Cabe resaltar que en los primeros 10 minutos la adsorción es más rápida, esto se debe a que la superficie del poro está vacía lista para poder adsorber el colorante, a partir de los 10 minutos se observa un estancamiento en la adsorción del colorante.

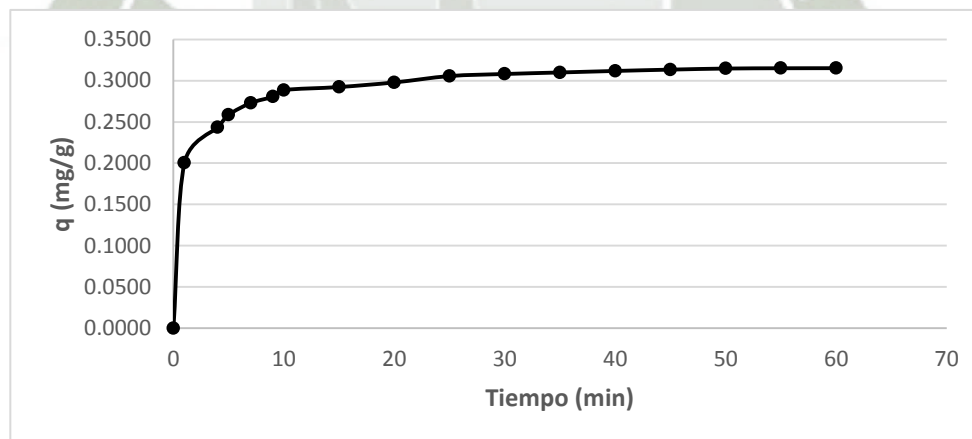


Figura 3.10 Capacidad de adsorción para Synozol Red K3BS

Se utilizaron dos modelos cinéticos para poder determinar la cinética de adsorción del carbón activado, en la Figura 3.11 se observa el modelo cinético de pseudo primer orden la cual está ya graficada a partir de la ecuación que lo gobierna, pero en forma lineal para así poder observar el R². La grafica nos informa que el R² = 0.9312 lo cual no es malo, aunque lo idea es que pueda ajustarse aún más a 1.

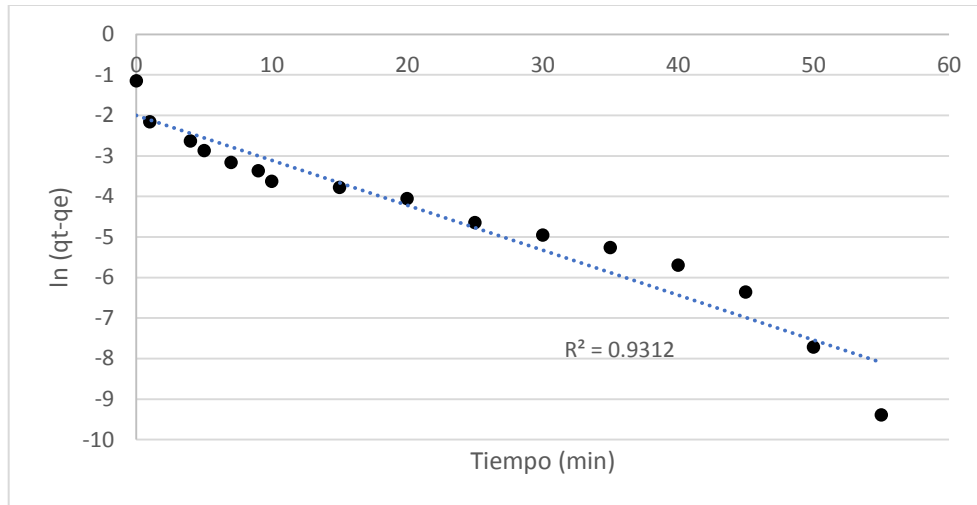


Figura 3.11 Cinética de adsorción de pseudo primer orden

Y para poder buscar una mejor similitud es que también se empleó la ecuación de cinética de pseudo segundo orden donde el coeficiente de regresión fue de 0.9929 el cual es un valor que se acerca más a 1 por lo cual se entiende que le ajusta más al tipo de adsorción que se da en esta ocasión.

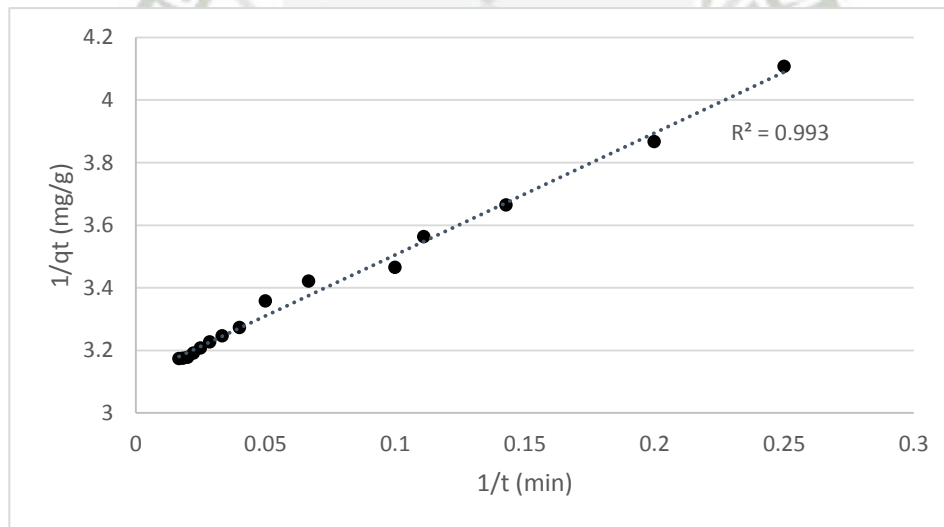


Figura 3.12 Cinética de adsorción de pseudo segundo orden

3.10 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción para Synozol Red K3BS se realizaron a tres diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C). De cada una de esta se realizó su respectiva grafica para ver si se ajustaba más a la isoterma de Freundlich o de Langmuir.

Adsorción a 20 °C

La isoterma de Langmuir modelada para adsorción del colorante se observa en la Fig.4.13, una vez graficada se trazó la línea de tendencia para encontrar el coeficiente de regresión o R^2 con la finalidad de determinar si este modelo se ajusta correctamente al proceso de adsorción al colorante en cuestión, los datos experimentales se muestran en la Tabla 3.23.

Tabla 3.23 Datos experimentales para las isotermas de colorante Synozol Red K3BS a 20 °C

Cant. Adsorbente, g/L	mg/L	mg/L	mg/L	Promedio, mg/L	DS	qe, mg/g	Ce/qe	lnCe	ln Qe
0	80.12	79.96	80.23	80.10	0.1358	-	-	0.0305	-
3	34.12	35.10	34.23	32.34	0.5369	0.3184	101.5633	3.4763	-1.1444
4	26.45	25.89	26.33	25.32	0.2948	0.2739	92.4369	3.2316	-1.2949
5	18.34	19.20	18.12	18.23	0.5707	0.2475	73.6585	2.9031	-1.3964
6	12.98	13.32	13.18	11.20	0.1709	0.2297	48.7640	2.4159	-1.4711
7	7.19	7.23	7.42	6.43	0.1229	0.2105	30.5470	1.8610	-1.5583
8	2.33	2.56	1.99	0.68	0.2868	0.1986	3.4247	-0.3857	-1.6167
9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1780	0.0000	-	-1.7259
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1602	0.0000	-	-1.8313
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1456	0.0000	-	-1.9266

Para la temperatura de 20 °C vemos que tanto la isoterma de Langmuir como la de Freundlich se ajustan a la adsorción, aunque a esta temperatura es más afín a Langmuir con un R^2 de 0.9673

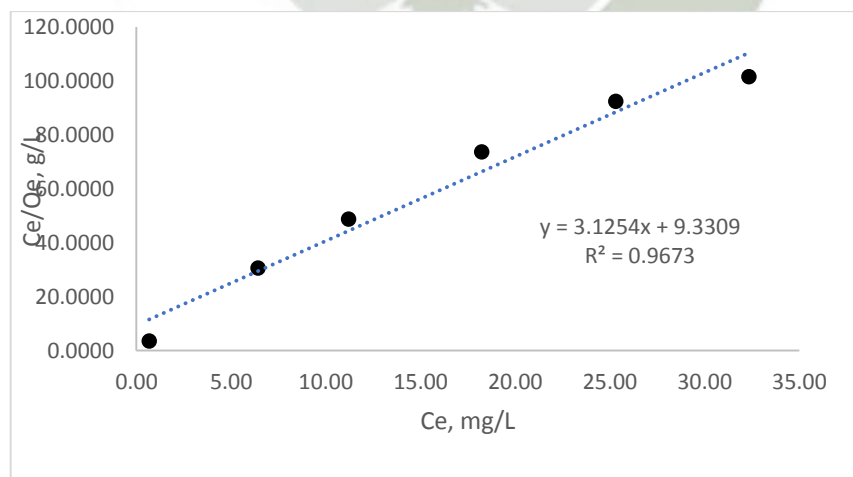


Figura 3.13 Isotherma de Langmuir a 20 °C

En el caso de la isoterma de Freundlich hemos obtenido un coeficiente de regresión de 0.9140 el cual es considerado alto, pero es inferior al obtenido en Langmuir.

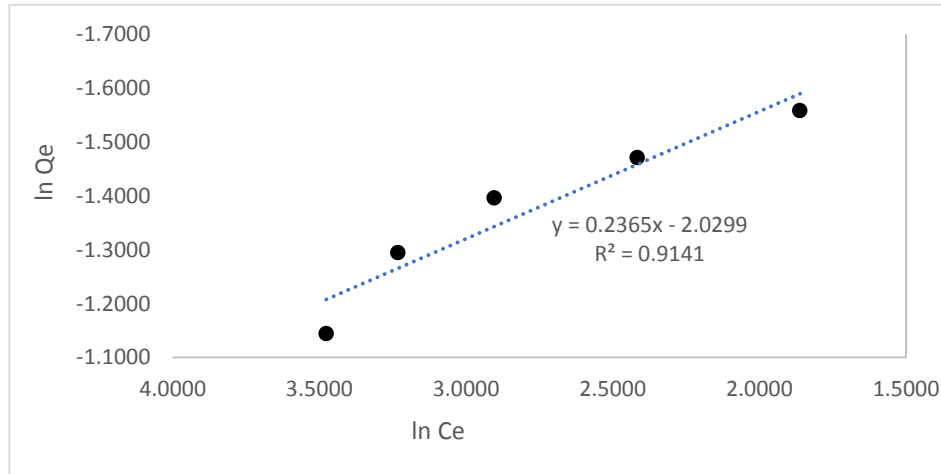


Figura 3.14 Isotherma de Freundlich a 20 °C

Adsorción a 30 °C

Para la temperatura de 30 °C se comparó también cuál de las dos isothermas se ajustaba más al tipo de adsorción del carbón activado. Los datos experimentales se muestran en la Tabla 3.24.

Tabla 3.24 Datos experimentales para las isothermas de colorante Synozol Red K3BS a 30 °C

Cant. Adsorbente, g/L	mg/L	mg/L	mg/L	Promedio, mg/L	DS	qe, mg/g	Ce/qe	lnCe	ln Qe
0	80.12	79.96	80.23	80.10	0.1358	-	-	4.3833	-
3	35.12	35.10	34.90	35.04	0.1217	0.3004	116.6358	3.5565	-1.2026
4	26.45	27.50	27.20	27.05	0.5408	0.2653	101.9729	3.2977	-1.3270
5	19.41	19.20	19.17	19.26	0.1308	0.2434	79.1377	2.9580	-1.4132
6	13.78	13.63	13.57	13.66	0.1082	0.2215	61.6766	2.6145	-1.5074
7	7.98	7.96	8.04	7.99	0.0416	0.2060	38.7972	2.0786	-1.5797
8	0.33	0.35	0.33	0.34	0.0115	0.1994	1.6883	-1.0887	-1.6124
9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1780	0.0000	-	-1.7259
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1602	0.0000	-	-1.8313
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1456	0.0000	-	-1.9266

La isoterma de Langmuir alcanza un $R^2 = 0.9717$, el cual es un coeficiente de regresión aun mayor al obtenido a temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ lo cual era esperado ya que anteriormente se eligió la temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura optima del estudio.

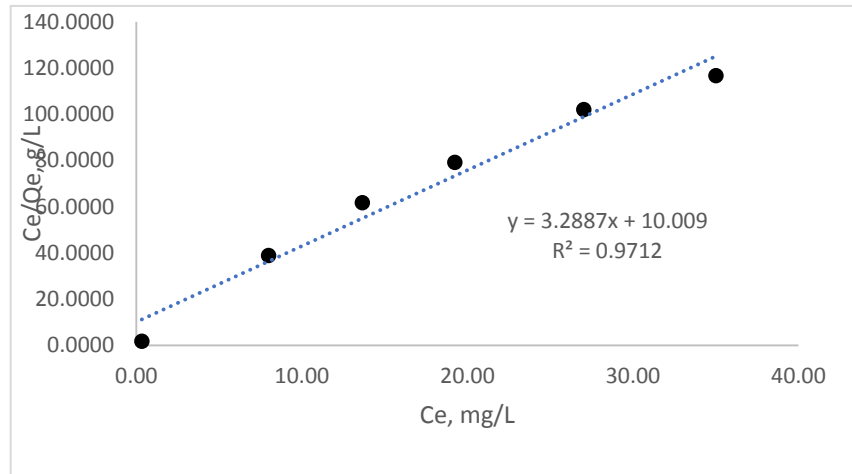


Figura 3.15 Isoterma de Langmuir a $30\text{ }^\circ\text{C}$

La isoterma de Freundlich alcanza un R^2 de 0.9508, el cual una vez más se considera como alto, pero aun no es mayor que el obtenido en Langmuir.

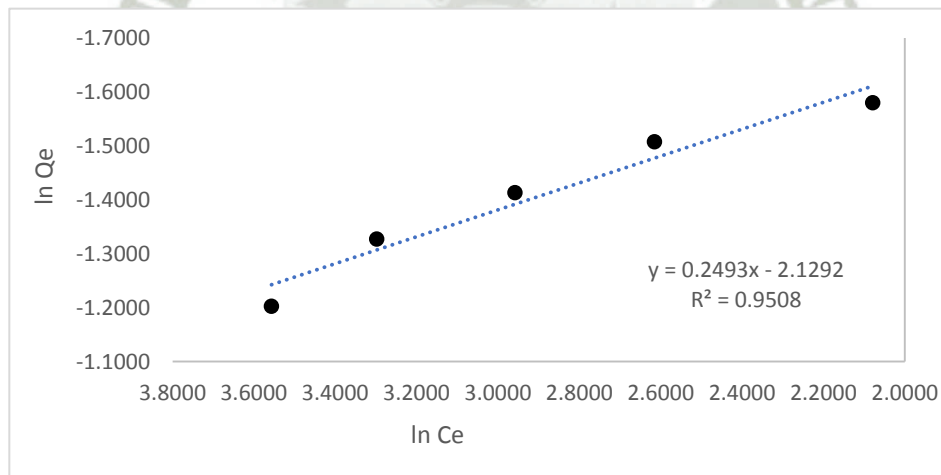


Figura 3.16 Isoterma de Freundlich a $30\text{ }^\circ\text{C}$

Adsorción a $40\text{ }^\circ\text{C}$

Finalmente se realizó la medición de las isotermas para determinar coeficiente de regresión tanto para Langmuir y Freundlich donde, según la tabla, se observa que la capacidad de adsorción es mayor al obtenido a temperaturas inferiores como fueron de 20 y $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 3.25 Datos experimentales para las isotermas de colorante Synozol Red K3BS a 40 °C

Cant. Adsorbente, g/L	mg/L	mg/L	mg/L	Promedio, mg/L	DS	qe, mg/g	Ce/qe	lnCe	ln Qe
0	80.12	79.96	80.23	80.10	0.1358	-	-	0.0305	-
3	34.12	35.10	34.23	38.42	0.5369	0.2779	138.2567	3.6486	-1.2805
4	26.45	25.89	26.33	29.42	0.2948	0.2534	116.0934	3.3817	-1.3727
5	18.34	19.20	18.12	22.12	0.5707	0.2319	95.3722	3.0965	-1.4613
6	12.98	13.32	13.18	15.50	0.1709	0.2153	71.9777	2.7408	-1.5355
7	7.19	7.23	7.42	10.00	0.1229	0.2003	49.9263	2.3026	-1.6080
8	2.33	2.56	1.99	0.68	0.2868	0.1986	3.4247	-0.3857	-1.6167
9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1780	0.0000	-	-1.7259
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1602	0.0000	-	-1.8313
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.1456	0.0000	-	-1.9266

En el caso de la temperatura a 40 °C una vez más la isoterma de Langmuir con un R^2 : 0.9776 se ajusta más la adsorción del carbón activado.

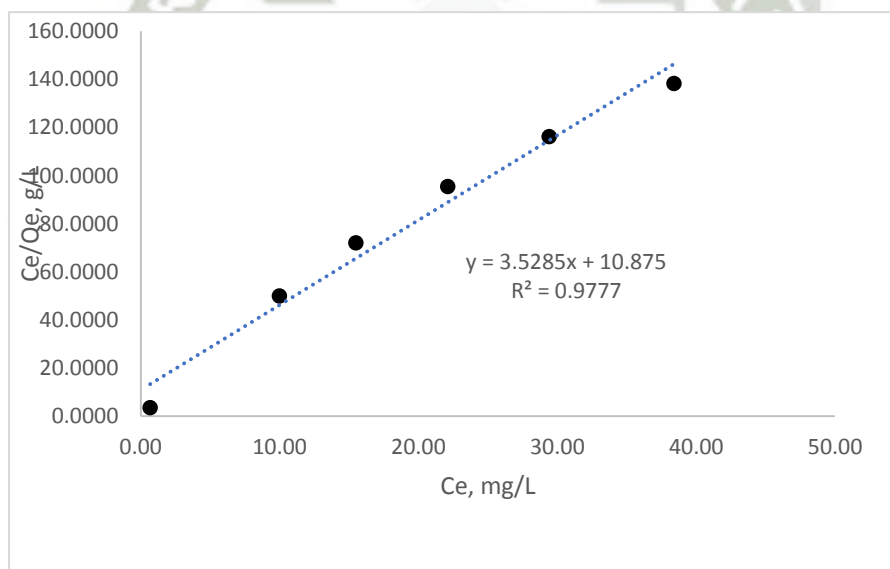


Figura 3.17 Isoterma de Langmuir a 40 °C

La isoterma de Freundlich tiene un R^2 : 0.9741, en este caso muy similar obtenido a la isoterma de Langmuir, consiguiendo un coeficiente de regresión casi lineal.

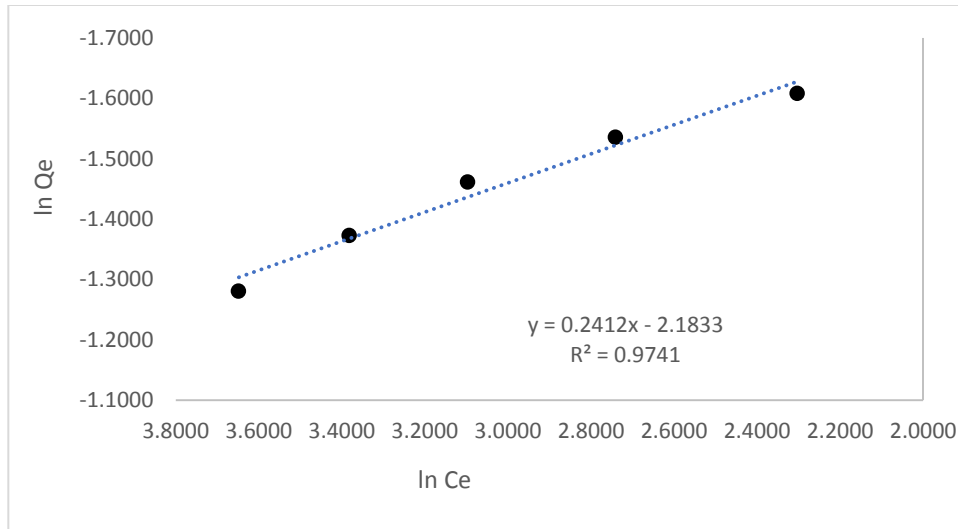


Figura 3.18 Isoterma de Freundlich a 40 °C

Finalmente, la tabla 3.26 nos muestra el resumen de los resultados obtenidos de las isothermas Langmuir y Freundlich, como se puede ver si bien la isoterma de Freundlich presenta un buen ajuste a nuestra adsorción, es la de Langmuir la que se ajusta mejor a las tres temperaturas a las que se realizó el estudio.

Tabla 3.26 Datos experimentales de las isothermas de Langmuir y Freundlich a distintas temperaturas

Temperatura °C	Isothermas de Adsorción	
	Langmuir	Freundlich
	R^2	R^2
20	0.96734	0.91408
30	0.97117	0.95084
40	0.97765	0.97411

3.11.- Caracterización del carbón activado final

3.11.1.- Determinación de superficie específica por análisis BET

En la Figura 3.19 se muestra la gráfica de adsorción-desorción de nitrógeno por el carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao, según la IUPAC este tipo de graficas es clasificada como H4, la isoterma nos permite describir que la muestra posee una superficie micro-mesoporosa con poros de ranura estrecha, un área total de $1071.9825 \pm 11.2574 \text{ m}^2/\text{g}$ con un coeficiente de relación de 0.9993050 y un volumen de poro de $0.120679 \text{ cm}^3/\text{g}$.

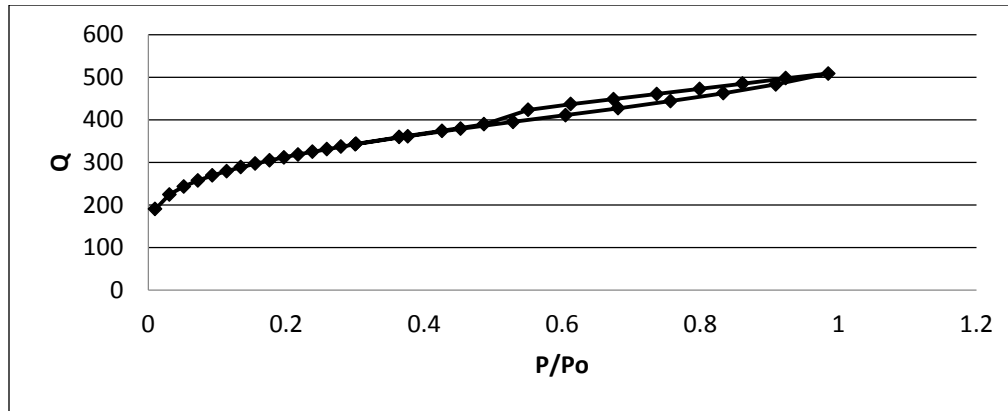


Figura 3.19 La relación entre la forma de poro y la isoterma de adsorción-desorción

3.11.2.- Uso del Microscopio Electrónico de Barrido

Finalmente se obtuvieron las imágenes por microscopía electrónica las cuales se tomaron del carbón, las imágenes fueron tomadas primero antes de que el carbón haya absorbido el colorante y después de que estuvo en contacto con el colorante.

Antes del contacto con el colorante

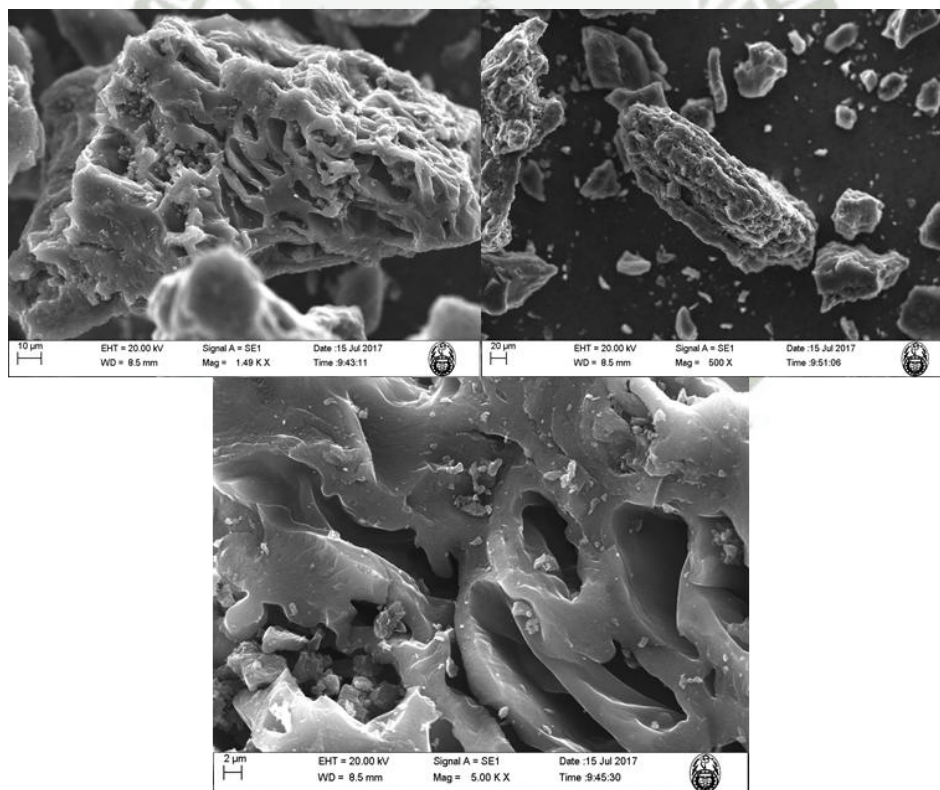


Figura 3.20 Fotografía de Microscopía electrónica de barrido antes de contacto con el colorante. (a) Foto a 10 µm, (b) Foto a 10 µm y (c) Foto a 2 µm.

Como se puede observar en las imágenes se ve los poros lo cual genera que la superficie no sea lisa, estos son parte fundamental de carbón activado ya que estos son los que brindan una superficie de contacto altísima en comparación con otro tipo de adsorbente.

Después del contacto con el colorante

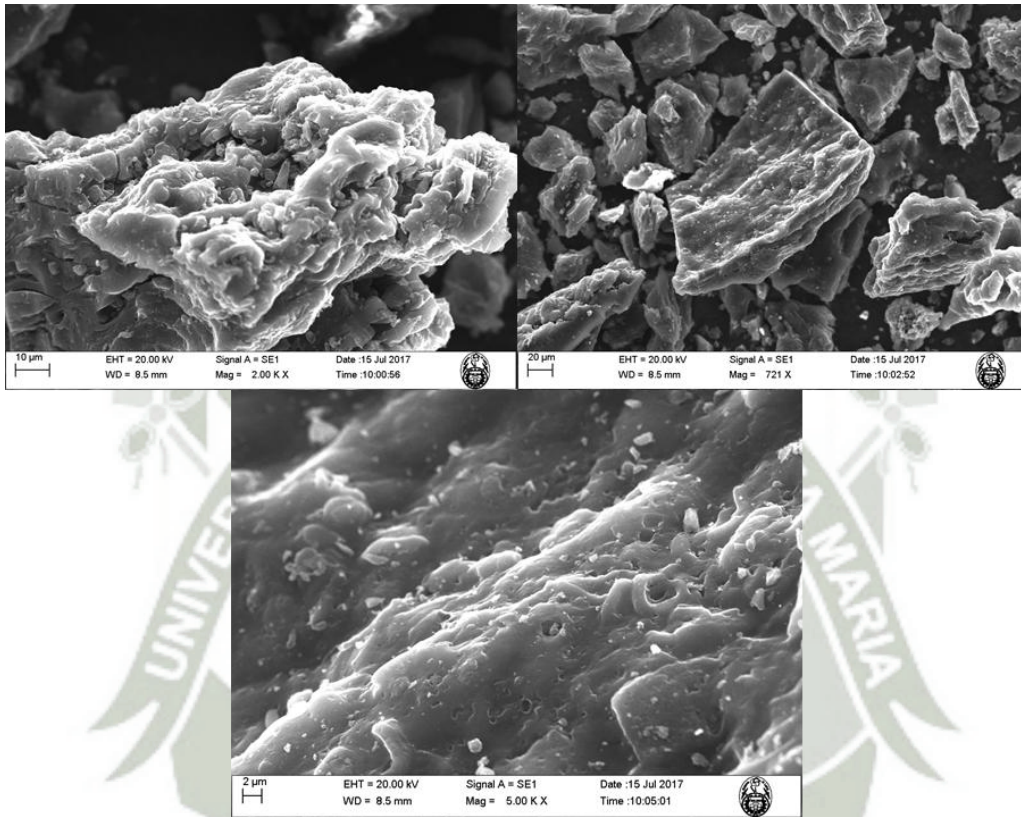


Figura 3.21 Fotografía de Microscopia electrónica de barrido después del contacto con el colorante. (a) Foto a 10 μm, (b) Foto a 10 μm y (c) Foto a 2 μm.

Una vez que se ha tenido tiempo de contacto con el colorante se ve claramente que los poros han sido ya tomados por el colorante por lo cual la superficie se hace más lisa lo cual significa que efectivamente la adsorción se ha dado de forma óptima.

CONCLUSIONES

- 1.- Se logró evaluar el proceso de adsorción del colorante reactivo Synozol Red K3BS en agua utilizando los desechos industriales de bagazo de caña y cascara de cacao, determinando que los factores de mayor influencia fueron el pH, la concentración inicial de adsorbente y el tipo de materia prima que se emplea para la obtención del carbón activado.
- 2.- Se obtuvo el carbón activado a partir de activación química, determinando que la activación ácida por H_3PO_4 era con la que obtuvimos carbón activado con mayor capacidad de adsorción.
- 3.- Se realizó el diseño experimental el cual nos permitió poder encontrar los parámetros óptimos para la obtención del carbón activado como también los parámetros óptimos de adsorción que fueron: 5 g/L de adsorbente, 80 ppm como concentración del colorante, pH 3 y la cáscara de cacao como materia prima.
- 4.- Se caracterizó el carbón activado mediante SEM con el cual se logró capturar imágenes que mostraban los poros de nuestro adsorbente, así mismo se caracterizó por BET la superficie de contacto del carbón activado obteniendo una superficie de $1071.9825 \pm 11.2574 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 5.- Se determinó que el modelo cinético que mejor describía los datos obtenidos fue el de pseudo segundo orden, el cual va acorde con superficies de adsorción heterogéneas. En lo que respecta a isothermas de adsorción, fue la isoterma de Langmuir la que mejor se ajustó a los datos, lo cual indica una adsorción en monocapa.

RECOMENDACIONES

- Determinar la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao a un mayor tiempo de contacto para poder minimizar gasto de reactivos y mejorar la capacidad de adsorción.
- Evaluar el proceso de adsorción de Synozol Red K3BS y otros colorantes reactivos con carbón activado obtenido a partir de cáscara de cacao o bagazo de caña en efluentes industriales.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Yoshiyuki S, Yutaka K. Pyrolysis of plant, animal and human waste: Physical and chemical characterization of the pyrolytic product. *Bioresource Technology*. 2003;90 (3):241-247.
- 2.- M. Iranifam, M. Zarei, A.R. Khataee. Decolorization of C.I. basic yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process. *J. Electroanal. Chem.* 2011;659 (1):107–112.
- 3.- C. Namasivayam, D. Kavitha. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigments*. 2002;54(1):47–58.
- 4.- M.H. Karaođglu, M. Dođgan, M. Alkan. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination*.2010;256 (1–3):154–165.
- 5.- Z. Aksu, J. Yener. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Manage.* 2001;21:695–702.
- 6.-A.C.J. Buikema, M.J. Meginna, J. Cairus. Phenolics in aquatic ecosystems: a selected review of recent literature. *Mar. Environ. Res.*1979;2:87.
- 7.- Yehaskel, A. *Activated Carbon: Manufacturer and Regeneration*. Noyes Data Corporation (New Jersey). 1978.
- 8.- ksi, S., B. Soumitra and S. Mahajan. *Activated Carbón from Bamboo: Technology Development Towards Commercialization*. 2005
- 9.- Momen, G.; Hermosilla, G.; Michau, A.; Pons, M.; Firdaouss, M.; Hassouni, K.; *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009;34:3799.
- 10.- Hung, C. M.; *J. Hazard. Mater.* 2009;166:1314.
- 11.- Baçaoui, A.; Yaacoubi, A.; Dahbi, A.; Bennouna, C.; Luu, R. P. T.; Maldonado-Hodar, F. J.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. *Carbón*. 2001;39:425.

- 12.- Yehaskel, A.. Activated Carbón: Manufacturer and Regeneration. Noyes Data Corporation (New Jersey). 1978.
- 13.- Baksi, S., B. Soumitra and S. Mahajan. Activated Carbon from Bamboo: Technology Development Towards Commercialization. 2005.
- 14.- Tsai , W.T., C.Y. Chang, S.Y. Wang, C.F. Chang, S.F. Chien and H.F. Sun. Preparation of Activated Carbons from Corn Cob Catalysed by Potassium Salts and Subsequent Gasification with CO₂. *Bioresource Technology*. 2001;78: 203-208.
- 15.- G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles. *Biochem. Eng. J.* 2012;68: 85–90.
- 16.- J.J.M. Órfão, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—influence of pH. *J. Colloid Interface Sci.* 2006;296 (2): 480–489.
- 17.- A. Rodríguez, J. García, G. Ovejero, M. Mestanza. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 2009; 172 (2-3): 1311–1320.
- 18.- V. Singh, A.K. Sharma, D.N. Tripathi, R. Sanghi. Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: an efficient adsorbent for anionic azo dyes. *J. Hazard. Mater.* 2009;161 (2-3): 955–966.
- 19.- S. Kumar, V.K. Garg. A hybrid model of solar-wind power generation system. *Int J Adv Res Electr Electron Instrum Eng.* 2013; 2 :4107–4016.
- 20.- Onar, O.C, Uzunoglu, M, Alam , M.S. Dynamic modeling, design and simulation of a wind/fuel cell/ultra-capacitor-based hybrid power generation system. *J Power Sources.* 2006;166(1): 707–722.
- .
- 21.- REN21. Report Renewables 2015: global status report. <http://www.ren21.net> [accessed October 2015].
- 22.- Vargas Marcos, F. La contaminación ambiental como factor determinante de la salud. *Revista Española de Salud Pública.* 2005;79: 117-127.

- 23.- Conde Williams, A. d. I. C. Efectos nocivos de la contaminación ambiental sobre la embarazada. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*. 2013;51: 226-238.
- 24.- Ramírez, A.; León, T. Impacto del crecimiento industrial en la salud de los habitantes de una ciudad minera del Perú. *Anales de la Facultad de Medicina*. 2004;65: 111-118.
- 25.- Li, M.; Cao, R.; Nilghaz, A.; Guan, L.; Zhang, X.; Shen, W. “Periodic-Table-Style” Paper Device for Monitoring Heavy Metals in Water. *Analytical Chemistry*. 2015; 87(5): 2555-2559.
- 26.- Primer Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo (<http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s.pdf>).
- 27.- Rev. Ambientum : <http://www.ambientum.com/revistanueva/2005-09/aguas.htm>. Consultado en Marzo 2013.
- 28.- Aguas residuales industriales. Diagnóstico de la situación. Manuel Zahera. Fundación COTEC, Madrid.
- 29.- Escobar Ramirez, J. J.; Barg, U. La contaminación de las aguas continentales de Bolivia, Colombia, Costa Rica, Ecuador, Panamá, Perú y Venezuela. FAO. 1990.
- 30.- J.N. Bull, T.A. Mansfield. Photosynthesis in leaves exposed to SO₂ and NO₂. *Nat. Lond.* 1974;250: 443-444.
- 31.- H. Tooming. Mathematical model of plant photosynthesis considering adaptation. *Photosynthetica*. 1967;1(3-4): 233-240.
- 32.- H. Metivier-Pignon, C. Faur-Brasquet, P.L. Cloirec. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultra filtration to treat coloured wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 2003;31: 3-11.
- 33.- K. Ravi, B. Deebika, K. Balu. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 2005;122: 75-83.
- 34.- G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth. Microbial decolourisation and degradation of textiles dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001;56: 81-87.

- 35.- C.I.Pearce,J.R.Lloyd,J.T.Guthrie. The removal of colour from textiles waste water using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments*. 2003;58: 179–196.
- 36.- J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G. Shim, H. Moon. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes Pigments*. 2006; 69: 196–203.
- 37.- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 2001;77: 247–255.
- 38.- I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. Microbial decolourization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.* 1996;58: 217–227.
- 39.- D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 2002;20: 295–300.
- 40.- I.A.W.Tan,A.L.Ahmad,B.H.Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 2008; 154: 337–346.
- 41.- I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*. 2008;225: 13–28.
- 42.- S.M. Ghoreishi, R. Haghghi. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.* 2003;95: 163–169.
- 43.- A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *J. Hazard. Mater.* 2003;101: 31–42.
- 44.- Y.S.Ho,G.McKay. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochem.* 2003;38: 1047–1061.
- 45.- F.Derbyshire, M.Jagtoyen, R.Andrews, A.Rao, I.Martin-Gullon, E.Grulke. Carbon materials in environmental applications. in: L.R. Radovic (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker (New York). 2001;27: 1–66.

- 46.- M.R. Sohrabi, M. Ghavami. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂ : effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* 2008;153: 1235–1239.
- 47.- M. Sleiman, D.L. Vildoza, C. Ferronato, J.M. Chovelon. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl. Catal.* 2007;77: 1–11.
- 48.- M. Abbasi, N.R. Asl. Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂. *J. Hazard. Mater.* 2008;153: 942–947.
- 49.- N. Zaghbani, A. Hafiane, M. Dhahbi. Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. *Desalination.* 2008;222: 348–356.
- 50.- J.S. Wu, C.H. Liu, K.H. Chu, S.Y. Suen. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 2008;309: 239–245.
- 51.- L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes Pigments.* 2008;76: 440–446.
- 52.- M.X. Zhu, L. Lee, H.H. Wang, Z. Wang. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *J. Hazard. Mater.* 2007;149: 735–741.
- 53.- G. Sudarjanto, B. Keller-Lehmann, J. Keller. Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 2006;138: 160–168.
- 54.- V. Sarria, M. Deront, P. Peringer, C. Pulgarin. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. *Appl. Catal.* 2003;40: 231–246.
- 55.- J. Garcia-Montano, L. Perez-Estrada, I. Oller, M.I. Maldonado, F. Torrades, J. Peral. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *J. Photochem. Photobiol.* 2008;195: 205–214.

- 56.- B. Lodha, S. Chaudhari. Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *J. Hazard. Mater.* 2007;148: 459–466.
- 57.- B. H. Hameed, F. B. M. Daud. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat. *Chem. Eng. J.* 2008;139: 48–55.
- 58.- F.C. Wu, R.L. Tseng. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2008;152: 1256–1267.
- 59.- E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 2004;30: 953–971.
- 60.- A. Dabrowski. Adsorption, from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001;93: 135–224.
- 61.- A. Ahmad, M. Rafatullah, M. Danish. Removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions using treated sawdust of sissou wood as an adsorbent. *Holz als Roh-und Werkstoff.* 2007;65: 429–436.
- 62.- A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M.H. Ibrahim, Y.Y. Chii, B.M. Siddique. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. *Desalination.* 2009;247: 636–646.
- 63.- M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *J. Hazard. Mater.* 2009;170: 969–977.
- 64.- S. Sadaf, H.N. Bhatti, M. Arif, M. Amin, F. Nazar, M.Sultan. Box–Behnken design optimization for the removal of Direct Violet 51 dye from aqueous solution using lignocellulosic waste. *Desalin. Water. Treat.* 2015;56: 2425– 2437.
- 65.- D.I. Anwar, D. Mulyadi. Synthesis of Fe-TiO₂ composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Procedia Chem.* 2015;17: 49–54.
- 66.- A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V.K. Gupta. Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye, Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbents. *J. Coll. Interf. Sci.* 2010;342: 518-527.

- 67.- T.A. Saleh, V.K. Gupta. Processing Methods, Characteristics and Adsorption Behavior of Tires Derived Carbons: A Review. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2014;211: 92-100.
- 68.- A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta. Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *J. Coll. Interf. Sci.* 2009;340: 16-26.
- 69.- E.-S.Z. El-Ashtoukhy, Y.O. Fouad. Liquid – liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant. *Alexandria Eng. J.* 2015;54: 77–81.
- 70.- D. Balarak, J. Jaafari, G. Hassani, Y. Mahdavi, I. Tyagi, S. Agarwal, et al. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution : isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloids Interface Sci. Commun.* 2015;7: 16–19.
- 71.- R. Saravanan, N. Karthikeyan, V.K. Gupta, E. Thirumal, P. Thangadurai, V. Narayanan, A. Stephen. ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light. *Mater. Sci. Eng. C.* 2013;33: 2235-2244.
- 72.- R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Mater. Sci. Eng. C.* 2013;33: 2235-2244.
- 73.- S. Noreen, H.N. Bhatti, Z. Farrukh, S. Ilays, M.A. Jamal. Continuous fixed bed removal of Novacron Orange P-2R using sugarcane bagasse: prediction of breakthrough curves. *Desalin. Water. Treat.* 2016;57: 12814-12821.
- 74.- N. Tahir, H.N. Bhatti, M. Iqbal, S. Noreen. Bio-molecules composite with peanut hull waste and application for Crystal Violet adsorption. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017;94: 210-220.
- 75.- M. Ghaedi, A.H. Jah, S. Khodadoust, R. Sahraei, A. Daneshfar, A. Mihandoost. Synthesis of nickel sulfide nanoparticles loaded on activated carbon as a novel adsorbent for the competitive removal of methylene blue and safranin-O. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014;123: 402–409.
- 76.- M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents : A review. *J. Hazard. Mater.* 2010;177: 70–80.

- 77.- A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of daucus carota. *J. Saudi Chem. Soc.* 2014;18: 200–207.
- 78.- V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal. Photocatalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Mater. Sci. Eng. C.* 2012;32: 12-17.
- 79.- P.S. Kumar, R. Sivaranjane, U. Vinothini, M. Raghavi, K. Rajasekar, K. Ramakrishnan. Adsorption of dye onto raw and surface modified tamarind seeds: isotherms, process design, kinetics and mechanism. *Desalin. Water Treat.* 2014;52: 2620-2633.
- 80.- V.K. Gupta, A. Nayak, S. Agarwal. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. *Environ. Eng. Res.* 2015;20: 001-018.
- 81.- Ghasemi M, Mashhadi S, Asif M, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbón with high adsorption capacity for Malachite green dye. *Journal of Molecular Liquids.* 2016;213: 317-325.
- 82.- Yin Y, Li C, Song C, Tao P, Sun M, Pan Z, et al. The design of coal-based carbon membrane coupled with the electric field and its application on the treatment of malachite green (MG) aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2016;506: 629-636.
- 83.- Ghaedi M, Azad FN, Dashtian K, Hajati S, Goudarzi A, Soylak M. Central composite design and genetic algorithm applied for the optimization of ultrasonic-assisted removal of malachite green by ZnO Nanorod-loaded activated carbón. *Spectrochimica acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy.* 2016;167: 157-164.
- 84.- Sadaf, H.N. Bhatti, S. Nausheen, M. Amin. Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of Direct Yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study,. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015;47: 160-167.
- 85.- T.A. Saleh, V.K. Gupta. Column with CNT/magnesium oxide composite for lead(II) removal from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012;19: 1224-1228.

- 86.- V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *J. Hazard. Mater.* 2011;185: 17–23.
- 87.- V.K. Gupta, A. Nayak. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2012;180: 81-90.
- 88.- MUÑOZ R., Jiménez R. Combinación de oxidación avanzada y adsorción y biodegradación sobre carbón activado para la depuración de aguas residuales. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. (2004).
- 89.- PURI B.R. Carbon adsorption of pure Compounds and mixtures from solutions phase. In “Activated Carbon Adsorption from the aqueous phase”. Ed. by SUFFET I.H. and McGuire M.J., Ann Arbor. (1980)
- 90.- WEBER W., Smith E. Simulation and design models for adsorption process. *Environ. Sci. Tech.* 1987(21).
- 91.- SILVERA A. D. Sistema de Carbón Activado Asistido Biológicamente para la eliminación de contaminantes del agua: Estado de arte. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. (2001)
- 92.- TIEN C. Adsorption calculation and modeling. Butterworth-Hienemann Ed., U.S.A. (1994).
- 93.- DURÁN Pilotzi A., Ramírez Zamora R.M., Durán Moreno A. Bioadsorción de lixiviados viejos clarificados; Instituto de Ingeniería, UNAM Coordinación de Ingeniería Ambiental. (2000).
- 94.- CHIANG P. Change E., Wu J. Comparison of chemical and thermal regeneration of aromatic compounds on exhausted activated carbón. *Wat. Sci. Tech* (1997).
- 95.- MARTÍN Martínez J. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Valencia. Espagrafic (1990)
- 96.- HERNÁNDEZ ROJAS M. A. (2002). Eliminación de benceno y naftaleno de soluciones acuosas con carbón activado inoculado biológicamente. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, UNAM
- 97.- NOLL K. E., Gounaris V., Hou W. S. Adsorption technology for air and water pollution

control. Lewis publishers. Inc. USA (1992)

98.- T. Pinnavaia. Intercalated clay catalysts. *J. Sci.* 1983;220(4595): 365–371.

99.- K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008;140: 114–131.

100.- S. Babel, T.A. Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 2003;B97: 219–243.

101.- C. Woolard, J. Strong, C. Erasmus. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. *Appl. Geochem.* 2002;17: 1159–1164.

102.- M.N. Ahmed, R.N. Ram. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent, *Environ. Pollut.* 1992;77: 79–86.

103.- J.X. Yu, B.H. Li, X.M. Sun, J. Yuan, R.A. Chi. Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta. *J. Hazard. Mater.* 2009;168: 1147–1154.

104.- V.K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes Pigments.* 2004;63: 243–250.

105.- A. Shukla, Y. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater.* 2002;B95: 137–152.

106.- O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B. Arıkan. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *J. Hazard. Mater.* 2004;B108: 183–188.

107.- M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochem. Eng. J.* 2003;15: 59–68.

108.- C. Lee, K. Low, S. Chow. Chrome sludge as an adsorbent for color removal. *Environ. Technol.* 1996;54: 183–189.

109.- M.T. Uddin, M.A. Islam, S. Mahmud, M. Rukanuzzaman. Adsorptive removal of

methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater.* 2009;164: 53–60.

110.- B.H. Hameed. Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 2009;161: 753–759.

111.- B.B. Saeed, M.A. Rauf, S.S. AlAli. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand. *Dyes Pigments.* 2007; 74: 85–87.

112.- K. Imamura, E. Ikeda, T. Nagayasu, T. Sakiyama, K. Nakanishi. Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface. *J. Colloid Interface Sci.* 2002;245: 50–57.

113.- G. McKay, G. Ramprasad, P. Pratapamowli. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solution by low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.* 1986;29: 273–283.

114.- O. Hamdaoui. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater.* 2006;B135: 264–273.

115.- K.V. Kumar, Adsorption isotherm for basic dye onto low cost adsorbents, *Res. J. Chem. Environ.* 6 (4) (2002) 61–65.

116.- F.A. Ozdemir, B. Demirata, R. Apak. Adsorptive removal of methylene blue from simulated dyeing wastewater with melamine–formaldehyde–urea resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009;112: 3442–3448.

117.- W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* 2006;97(3): 488–493.

118.- S.Y. Mak, D.H. Chen. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes Pigments.* 2004;61: 93– 98.

119.- Moldes, A., Cruz, B., Domínguez, J. M., Parajó, J.C. Production of a cellulosic substrate susceptible to enzymatic hydrolysis from prehydrolyzed barley husks. *Agr. Food Sci. Finlandia.* 2002; 11(1):51-58.

- 120.- Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbón materials. *Carbon*.2004;42: 83-94.
- 121.- Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, W. Studies on the effect of humic acids and phenols on adsorption-ultrafiltration process performance. *Water Research*. 2005; 39(1-2): 501-509.
- 122.- Nevskaja, D.M., Castillejos-López, E., Guerrero-Ruiz, A., Muñoz, A. Effects of the surface chemistry of carbóns materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. *Carbon*. 2004;42(3): 653-665.
- 123.- Rodríguez, R., Linares, R., Guadalupe, E. Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. España*. 2009; 24(12):108-117.
- 124.- Basso, M., Cerella, E., Cukierman, A. Remoción de Cd (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña. *Revista Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Argentina* 5:4. (2001).
- 125.- Bernardo, E. C., Egashira, R., Kawasaki, J. Decolorization of molasses' wastewater using activated carbón prepared from cane bagasse. *Carbon*. 1997; 35(9):1217-1221.
- 126.- Pinzón, M.L, Cardona, A.M. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. Instituto de *Investigación en Producción Verde. Universidad de Pamplona. Colombia*. 2008;6(1):1-23.
- 127.- Hameed BH, El-Khaiary MI. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂. *Journal of hazardous materials*. 2008;157: 344-351.
- 128.- Khaled A, El Nemr A, El-Sikaily A, Abdelwahab O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*. 2009;165: 100-110.
- 129.- Tan IAW, Hameed BH, Ahmad AL. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2007;127: 111-119.

- 130.- Suzuki RM, Andrade AD, Sousa JC, Rollemberg MC. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource technology*. 2007;98: 1985-1991.
- 131.- Tan I, Ahmad A, Hameed B. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*. 2008;137: 462-470.
- 132.- L. Yin, Y. Chen, D. Li, X. Zhao, B. Hou, B. Cao. 3-Dimensional hierarchical porous activated carbón derived from coconut fibers with high-rate performance for symmetric supercapacitors, *Materials & Design*. 2016;111: 44-50.
- 133.- Y. Cao, K. Wang, X. Wang, Z. Gu, Q. Fan, W. Gibbons, J.D. Hoefelmeyer, P.R. Kharel, M. Shrestha. Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation, *Electrochimica Acta*. 2016;212: 839-847.
- 134.- Ma G, Yang Q, Sun K, Peng H, Ran F, Zhao X, et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. *Bioresource technology*. 2015;197 :137-142
- 135.- Y. Guo, S. Yang, W. Fu, J. Qi, R. Li, Z. Wang, H. Xu. Adsorption of malachite green on micro and mesoporous rice husk-based active carbon. *Dyes Pigments*. 2003;56: 219–229.
- 136.- G. Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol*. 2006;97: 1061–1085.
- 137.- N. Abdullah, F. Sulaiman. The properties of the washed empty fruit bunches of oil palm. *J. Phys. Sci*. 2013;24: 117-137.
- 138.- M. Soleimani, T. Kaghazchi. Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid, *Chem. Eng. Technol*. 2007;30: 649-654.
- 139.- N. Abdullah, H. Gerhauser. Bio-oil derived from empty fruit bunches. *Fuel*. 2008;87: 2606-2613.
- 140.- B.S. Girgis, A.N.A. El-Hendawy. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater*. 2002;52: 105-117.

- 141.- S. Bamaga, M.W. Hussin, M.A. Ismail. Palm oil fuel ash: promising supplementary cementing materials. *KSCE J. Civ. Eng.* 2013;17: 1708-1713.
- 142.- P. Puligundla, S.-E. Oh, C. Mok. Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: a review. *Carbon Lett.* 2016;17: 1-10.
- 143.- A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, F.S. Mjalli. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption, *Chem. Eng. Res. Des.* 2011;89: 657-664.
- 144.- R.H. Hesas, A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, J. Sahu. Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013;104: 176-184.
- 145.- N.S. Nasri, U.D. Hamza, S.N. Ismail, M.M. Ahmed, R. Mohsin. Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *J. Clean. Prod.* 2014;71: 148-157.
- 146.- R.H. Hesas, A. Arami-Niya, W.M.A.W. Daud, J.N. Sahu. Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO₂ or N₂ for CO₂ adsorption. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015; 24: 196-205.
- 147.- A. Hidayu, N. Mohamad, S. Matali, A. Sharifah. Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques. *Proced. Eng.* 2013; 68: 379-384.
- 148.- S. Nizamuddin, S. Shrestha, S. Athar, B.S. Ali, M.A. Siddiqui. A critical analysis on palm kernel shell from oil palm industry as a feedstock for solid char production. *Reviews in Chemical Engineering.* (2010)
- 149.- L. Khezami, A. Ould-Dris, R. Capart. Activated carbon from thermo- compressed wood and other lignocellulosic precursors. *BioResources.* 2007;2 : 193-209.
- 150.- R. Pietrzak, P. Nowicki, J. Kaźmierczak, I. Kuszyńska, J. Goscianska, J. Przepiórski. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of

carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chem. Eng. Res. Des.* 2014;92: 1187-1191.

151.- W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2010;88: 181-186.

152.- K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, X. Duan. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresour. Technol.* 2010;101 : 6163-6169.

153.- M. Shoaib, H.M. Al-Swaidan. Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. *Biomass Bioenerg.* 2015;73:124-134.

154.- S.G. Herawan, M.S. Hadi, M.R. Ayob, A. Putra. Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO₂ activation with no holding carbonization temperature. *Sci. World J.* 2013;2013: 1-6.

155.- Z.Z. Chowdhury, S.B.A. Hamid, R. Das, M.R. Hasan, S.M. Zain, K. Khalid, M.N. Uddin. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResour.* 2013;8: 6523-6555.

156.- M.L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammed, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, A.H. Al-Dujaili. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013;99: 155-160.

157.- A. Omri, M. Benzina, N. Ammar. Preparation, modification and industrial application of activated carbón from almond shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2013;19 : 2092-2099.

158.- S. Sethupathi, M.J. Bashir, Z.A. Akbar, A.R. Mohamed. Biomass-based palm shell activated carbon and palm shell carbon molecular sieve as gas separation adsorbents. *Waste Manag. Res.* 2015;33: 303-312.

159.- M.G. Plaza, A.S. González, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida. Production of microporous biochars by single-step oxidation: effect of activation conditions on CO₂ capture. *Appl. Energy*

2014;114: 551-562.

160.- M. Shoaib, H.M. Al-Swaidan. Synthesis of activated carbon from Saudi date tree fronds by gaseous mixture (N₂ and CO₂). *J. Chem. Soc. Pak.* 2014;36: 771-774.

161.- M. Shoaib, H.M. Al-Swaidan. Impact of reaction vessel pressure on the synthesis of sliced activated carbón from date palm tree fronds, *Hem. Ind.* 2015;69: 561-565.

162.- M. Loredó-Cancino, E. Soto-Regalado, F.J. Cerino-Córdova, R.B. García- Reyes, A.M. García-León, M.T. Garza-González. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *J. Environ. Manag.* 2013;125: 117-125.

163.- T.S. Hui, M.A.A. Zaini. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary, *Carbón Lett.* 2015;16: 275-280.

164.- W. Sangchoom, R. Mokaya. Valorization of lignin waste: Carbons from hydrothermal carbónization of renewable lignin as superior sorbents for CO₂ and hydrogen storage, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015;3 :1658-1667.

165.- A. Arami-Niya, W.M.A. Wan Daud, F.S. Mjalli. Production of palm shell-based activated carbón with more homogenous pore size distribution. *J. Appl. Sci.* 2010;10: 3361-3366.

166.- R.H. Hesas, W.M.A.W. Daud, J.N. Sahu, A. Arami-Niya, The effects of a microwave heating method on the production of activated carbón from agricultural waste: a review, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100 (2013) 1-11.

167.- R. Wirasnita, T. Hadibarata, A.R.M. Yusoff, Z. Yusop, Removal of bisphenol a from aqueous solution by activated carbón derived from oil palm empty fruit bunch, *Water Air Soil Pollut.* 225 (2014) 1-12.

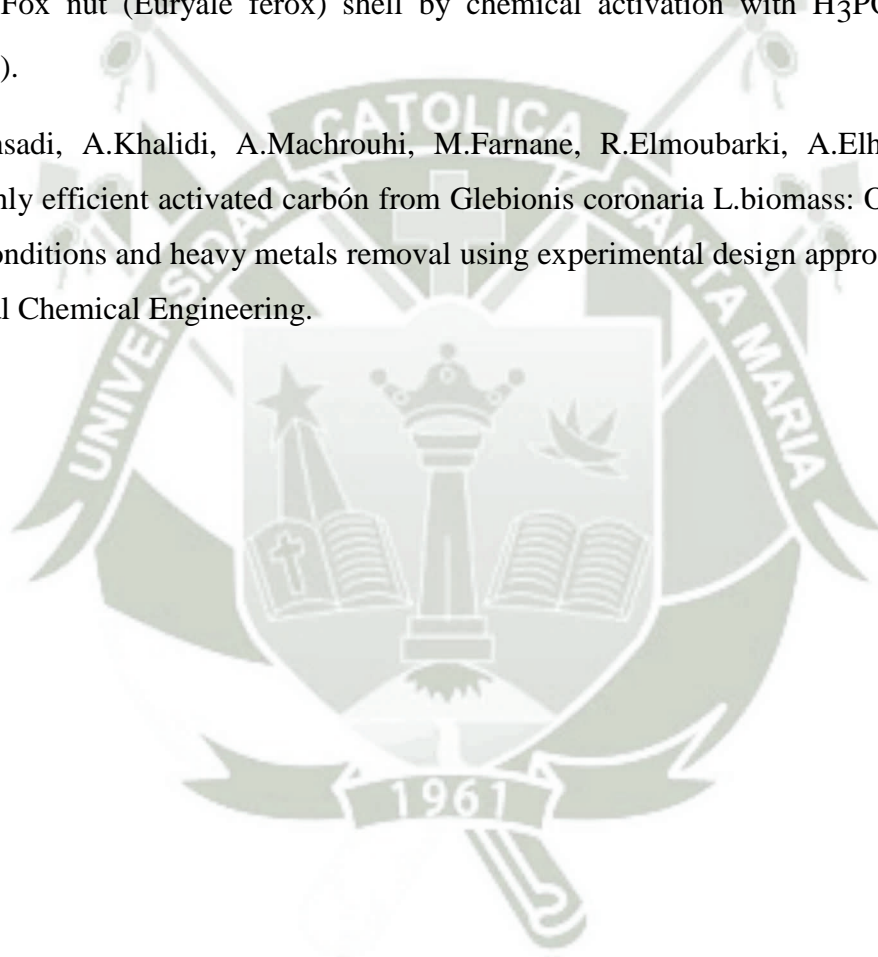
168.- S. Yakout, G.S. El-Deen, Characterization of activated carbón prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arab. J. Chem.* (2011).

169.- V. Hernández-Montoya, J. García-Servin, J.I. Bueno-López, Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbóns, in: V. Hernandez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet (Eds.), *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbón*, Intech, Croatia, 2012, pp. 19-36.

- 170.- M. Asadullah, M.A. Rahman, M.A. Motin, M.B. Sultan, Adsorption studies on activated carbón derived from steam activation of jute stick char, *J. Surf. Sc. Technol.* 23 (2007) 73-80.
- 171.- K.S.K. Reddy, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, Activated carbón from date palm seed: process optimization using response surface methodology, *Waste Biomass Valoriz.* 3 (2012) 149-156.
- 172.- T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A.A. Foul, A review: production of activated carbón from agricultural byproducts via conventional and microwave heating, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 1183-1190.
- 173.- N.A. Rashidi, S. Yusup, M.M. Ahmad, N.M. Mohamed, B.H. Hameed, Activated carbón from the renewable agricultural residues using single step physical activation: a preliminary analysis, *APCBEE Proced.* 3 (2012) 84-92.
- 174.- M.A.A. Zaini, T. Meng, M.J. Kamaruddin, S.H.M. Setapar, M.A.C. Yunus, Microwave-induced zinc chloride activated palm kernel shell for dye removal, *Sains Malays.* 43 (2014) 1421-1428.
- 175.- W.C. Lim, C. Srinivasakannan, A. Al Shoaibi, Cleaner production of porous carbón from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid, *J. Clean. Prod.* 102 (2015) 501-511.
- 176.- M. Yuan, Y. Kim, C.Q. Jia, Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke, *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 1472-1478.
- 177.- Joy Dc: The theory and practice of high-resolution scanning electron microscopy, *Ultramicroscope* 37(1-4):216-233, 1991.
- 178.- Goldstein J, Newbury De, Joy Dc, Lyman Ce, Echlin P, Lifshin E., Sawyer L, Michael Jr: *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, New York, 2007, Springer.
- 179.- Leng Y: *Materials characterization—introduction to microscopic and spectroscopic method*, hoboken, NJ, , John Wiley & Sons. 2008
- 180.- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- 181.- J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 2nd ed., Academic Press, 2014.

- 182.- M.S. Mel'gunov, A.B. Ayupov, Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity, Microporous and Mesoporous Materials (2017)
- 183.- Gregorio Marbán, BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase, Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) Oviedo, Spain, Journal of Colloid and Interface Science 467 (2016) 170–179
- 184.- Showkat AB, Sim SF, Nasir M, Ibrahim M. Spectrophotometric Analysis of Caffeine. International journal of analytical chemistry. 2015;2015.
- 185.- Trumbo TA, Schultz E, Borland MG, Pugh ME. Applied spectrophotometry: analysis of a biochemical mixture. Biochemistry and Molecular Biology Education. 2013;41(4):242-50.
- 186.- Khopkar SM. Basic concepts of analytical chemistry: New Age International; 1998.
- 187.- Miller FP, Vandome AF, McBrewster J. Beer-Lambert Law. VDM Publishing Saarbrücken, Germany; 2009.
- 188.- Itodo A.U.¹, Abdulrahman F.W.², Hassan L.G. Application of Methylene Blue and Iodine Adsorption in the Measurement of Specific Surface Area by four Acid and Salt Treated Activated Carbons. New York Science Journal 2010;3(5)
- 189.- O.A. Ajayi and A.S. Olawale. A Comparative Study of Thermal and Chemical Activation of *Canarium schweinfurthii* Nutshell. Department of Chemical Engineering, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria. Journal of Applied Sciences Research, 5(12): 2148-2152, 2009
- 190.- A.S. Olawale and O.A Ajayi. Thermal Activation of *Canarium Schweinfurthii* Nutshell. Department of Chemical Engineering Ahmadu Bello University, Zaria. Nigeria . Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 3(4): 3801-3807, 2009
- 191.- Lim WC, Srinivasakannan C, Al Shoaibi A, Cleaner Production of Porous Carbon from Palm Shells through recovery and reuse of Phosphoric acid, Journal of Cleaner Production (2015)
- 192.- Trabelsi, W., Tlili, A., Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia), Journal of African Earth Sciences (2017)

- 193.- S.M. Yakout *, G. Sharaf El-Deen. Characterization of activated carbón prepared by phosphoric acid activation of olive stones. Hot Labs Center, Atomic Energy Authority, P.C. 13759 Cairo, Egypt . Arabian Journal of Chemistry (2012)
- 194.- M.K. Rai, G. Shahi, V. Meena, R. Meena, S. Chakraborty, R.S. Singh, B.N. Rai. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbón prepared from mango kernel activated with H₃PO₄ . Resource-Efficient Technologies 2 (2016) S63–S70
- 195.- Kumar, A., Jena, H.M., Preparation and characterization of high surface area activated carbón from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄, Results in Physics (2016).
- 196.- H.Tounsadi, A.Khalidi, A.Machrouhi, M.Farnane, R.Elmoubarki, A.Elhalil, M.Sadiq, N.Barka, Highly efficient activated carbón from *Glebionis coronaria* L.biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach, Journal of Environmental Chemical Engineering.



ANEXOS

Curva de calibración para colorante Synozol Red K3BS por triplicado

Curva de calibración 1 para colorante Synozol Red K3BS

Concentración g/L	Curva 1				
	10	20	30	40	50
Absorbancia	0.21	0.42	0.63	0.85	1.05
D.E.	0.00006	0.00006	0.00017	0.00026	0.00012
Coefficiente de Variación	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01
R2	0.99972				

Curva de calibración 2 para colorante Synozol Red K3BS

Concentración g/L	Curva 2				
	10	20	30	40	50
Absorbancia	0.21	0.42	0.64	0.86	1.05
D.E.	0.00104	0.00006	0.00021	0.0002	0.00038
Coefficiente de Variación	0.48	0.01	0.03	0.02	0.035
R2	0.99971				

Curva de calibración 3 para colorante Synozol Red K3BS

Concentración g/L	Curva 3				
	10	20	30	40	50
Absorbancia	0.21	0.42	0.64	0.85	1.05
D.E.	0.00006	0.00023	0.00006	0.00025	0.00012
Coefficiente de Variación	0.02	0.05	0.008	0.03	0.01
R2	0.99975				

ANÁLISIS DE ANOVA PARA DETERMINAR DIFERENCIA SIGNIFICATIVA

ANOVA para determinar diferencia significativa entre temperaturas

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
20	3	134	44.66666	0.124444444
30	3	137.466	45.82222	3.028148148
40	3	138.266	46.08888	0.645925926

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	3.429135802	2	1.714567	1.35413416	0.32708	5.14325
Dentro de los grupos	7.597037037	6	1.266172			
Total	11.02617284	8				

ANOVA para determinar diferencia significativa entre temperaturas

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
20	3	202.5714	67.523809	1.8231292
30	3	204.4285	68.142857	1.1632653
40	3	206.7142	68.90476	0.1700680

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	2.870748299	2	1.43537415	1.364224138	0.324819	5.14325
Dentro de los grupos	6.31292517	6	1.0521541			
Total	9.183673469	8				