



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

**“Producción de carbón activado a partir de la torta de
extracción de aceite de ricino”**

Tesis presentada como requisito para obtener el título de
Licenciatura en Ingeniería Ambiental.

Presenta:

Vania Jaquelin Janeiro Coronel.

Director de Tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú.

Co-Director de Tesis:

M. en C. Juana Deisy Santamaría Juárez.





BUAP

Oficio No. FIQ/AC/689/2015
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. VANIA JAQUELIN JANEIRO CORONEL
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo título es el siguiente:

“PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE LA TORTA DE EXTRACCIÓN DE ACEITE DE RICINO”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

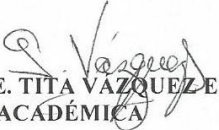
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Manuel Sánchez Cantú
Co – Directora de Tesis: M.C. Juana Deisy Santamaría Juárez

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

A T E N T A M E N T E
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 05 de junio del 2015


M.I.C. MA. GPE. TITA VAZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p Director de Tesis: Dr. Manuel Sánchez Cantú
Co – Directora de Tesis: M.C. Juana Deisy Santamaría Juárez
Minutario Facultad de Ingeniería Química

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

C.P. José Juan Morales Rodríguez
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería

Vania Jaquelin Janeiro Coronel

Quién presenta como tema de tesis:

Producción de carbón activado a partir de la torta de extracción de aceite de ricino.

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 17 de febrero de 2016

Director de Tesis
Dr. Manuel Sánchez Cantú.

Índice Temático

RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
<i>General</i>	2
<i>Específicos</i>	2
HIPÓTESIS	2
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	4
1.1 Residuos lignocelulósicos	5
1.2 Residuos de extracción de aceite de ricino	8
1.3 Carbón Activado	9
1.3.1 <i>Definición</i>	9
1.3.2 <i>Propiedades físicas del carbón activado</i>	11
1.3.3 <i>Propiedades químicas del carbón activado</i>	11
1.3.4 <i>Métodos de activación</i>	15
1.3.5 <i>Agentes activantes</i>	18
1.3.6 <i>Adsorción con carbón activado</i>	21
1.3.7 <i>Usos y aplicaciones de los carbones activados</i>	25
1.3.8 <i>Carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos</i>	26
1.4 Bibliografía	27
CAPÍTULO II METODOLOGÍA	34
2.1 Preparación del Carbón Activado	35
2.1.1 <i>Pre tratamiento del material precursor</i>	36
2.1.2 <i>Activación del carbón</i>	36
2.2 Caracterización del material precursor y carbón activado	37
2.2.1 <i>Análisis termogravimétrico</i>	37
2.2.2 <i>Determinación de área específica de los carbones activados</i>	38
2.2.3 <i>Difracción por Rayos X</i>	39
2.2.4 <i>Espectroscopia de Energía Dispersada</i>	39
2.2.5 <i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	40
2.3 Determinación de la Capacidad de Adsorción	40
2.4 Bibliografía	42
CAPÍTULO III DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43

3.1 Preparación del material precursor y cuantificación de aceite contenido.....	44
3.2 Caracterización del material precursor y del carbón activado.....	45
3.2.1 Análisis termogravimétrico del material precursor.....	45
3.2.2 Rendimiento en peso del carbón activado.	47
3.2.3 Análisis Químico Elemental mediante Espectroscopia de Energía Dispersa (EED).	49
3.2.4 Identificación de las fases cristalinas presentes.....	52
3.2.5 Determinación del área específica por análisis de adsorción-desorción de N ₂	56
3.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	57
3.3 Determinación de la Capacidad de Adsorción.	61
3.4 Bibliografía.....	65
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES.....	68
ANEXOS	70
4.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización.	71
4.1.1 Medición del área específica.....	71
4.1.2 Análisis de Difracción de Rayos X.	72
4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.....	73
4.1.4 Espectroscopia de Energía Dispersa.	74
4.1.5 Análisis Termogravimétrico.....	74
4.2 Curvas de Calibración.....	75
4.3 Bibliografía.....	77

Índice de Figuras

	Capítulo I	Pag.
Figura 1.1	Estructura de la cadena de la celulosa.....	1
Figura 1.2	Estructura de la hemicelulosa (Xilosa- β (1,4)-Manosa- β (1,4)-Glucosa- α (1,3)-Galactosa).....	2
Figura 1.3	Estructura de la lignina.....	3
Figura 1.4	Planta de higuera y su semilla en la especie roja.....	4
Figura 1.5	Esquema de la estructura del carbón.....	6
Figura 1.6	Tipos de materiales carbonosos según su ordenamiento....	7
Figura 1.7	Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados y del carácter básico de los electrones deslocalizados en el plano basal y de otros grupos oxigenado.....	8
Figura 1.8	Representación esquemática del carácter ácido y básico de algunos carbones activados.....	9
Figura 1.9	Representación esquemática de los principales grupos superficiales oxigenados que pueden actuar como Bases de Lewis.....	11
Figura 1.10	Etapas de adsorción en la superficie de un carbón activado.....	19
Figura 1.11	Estructura química del azul de metileno.....	19
Figura 1.12	Esquema de interacción entre el azul de metileno y los grupos funcionales de los carbones activados.....	21
	Capítulo II	
Figura 2.1	Residuo de extracción de aceite de ricino.....	31
Figura 2.2	Proceso de preparación para la obtención del carbón.....	33
Figura 2.3	Equipo para Análisis Termogravimétrico.....	34
Figura 2.4	Equipo utilizado para la medición del área específica.....	34
Figura 2.5	Equipo de Difracción de Rayos X.....	35
Figura 2.6	Microscopio Electrónico de Barrido.....	36
Figura 2.7	Espectrofotómetro Uv-Vis utilizado para las pruebas de	

	adsorción de azul de metileno después de contacto con carbón activado.....	37
Figura 2.8	Celdas de cuarzo utilizadas para la medición de absorción de azul de metileno en el equipo UV-Vis.....	37
Capítulo III		
Figura 3.1	Torta de extracción antes y después de la maceración con metanol.....	41
Figura 3.2	Recuperación de metanol y aceite eliminado de la torta de extracción.....	41
Figura 3.3	Análisis termogravimétrico realizado al material precursor con N ₂	42
Figura 3.4	Espectro obtenido tras el análisis EED al material precursor.....	45
Figura 3.5	Espectros obtenidos en análisis elemental (EDS) para las muestras a) CA-500, b) CA-600, c) CA-700, d) CA-800 y e) CA-900.....	48
Figura 3.6	Espectros de Difracción de Rayos X del residuo sin pretratamiento y del residuo macerado.....	49
Figura 3.7	Espectros de Difracción de Rayos X de las muestras de carbones activados a temperaturas de 500 a 900°C.....	50
Figura 3.8	Difractogramas de distintos materiales carbonosos (destacando los correspondientes a carbones activados)...	52
Figura 3.9	Microscopia electrónica de barrido realizada al material precursor (torta de extracción de aceite de ricino).....	54
Figura 3.10	Microscopia electrónica de barrido de carbones activados a diferentes temperaturas: a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C, e) 900°C.....	56
Figura 3.11	Adsorción de azul de metileno con carbones activados con tiempo de contacto de 0-90 minutos.....	57
Figura 3.12	Imágenes de la concentración inicial y final en la prueba de carbón activado a 900°C.....	60
Anexos		
Figura 4.1	c) Curvas de calibración construida a partir de las curvas: a) bajas concentraciones y b) altas concentraciones.....	72

Índice de Tablas

	Pag.
Capítulo I: Antecedentes	
Tabla 1.1 Carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos	15
Tabla 1.2 Área específica generada en carbones activados con diferentes agentes activantes.....	17
Tabla 1.3 Características fisicoquímicas del Azul de Metileno.....	20
Capítulo III: Resultados	
Tabla 3.1 Porcentaje en peso perdido durante el análisis termogravimétrico realizado al material precursor.....	43
Tabla 3.2 Pérdida de peso del carbón activado posterior a pirólisis y lavados.....	44
Tabla 3.3 Análisis Elemental del residuo de extracción de aceite.....	50
Tabla 3.4 Análisis Elemental de las muestras de carbón activado a 500-900°C.....	51
Tabla 3.5 Área determinada por el método BET para las muestras de carbón activado de 500 a 900°C.....	53
Tabla 3.6 Disminución de concentraciones de azul de metileno obtenidas por la interacción del carbón activado a diferentes tiempos de contacto.....	59
Anexos	
Tabla 4.1 Ecuaciones obtenidas a partir de las curvas de calibración construidas	73

Resumen

El objetivo principal de este trabajo consistió en obtener y caracterizar carbones activados preparados a partir de la torta residual de semilla de higuera (*Ricinus Communis*) generada durante la extracción de aceite de ricino, para aumentar su valor agregado y proponerlos como alternativa en el tratamiento de efluentes contaminados por colorantes orgánicos.

Los carbones activados se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico del material precursor, difracción de Rayos X, microscopía electrónica de barrido y determinación del área específica (adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C). Los resultados de las caracterizaciones mostraron que los carbones obtenidos exhibieron una elevada área específica de hasta $1014\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a una temperatura de carbonización de 900°C partiendo del material precursor con un área específica de $3.19\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

En cuanto a la morfología de las partículas de los carbones, pudo apreciarse la formación en aumento de poros a medida que se incrementó la temperatura de pirólisis. Por otro lado, los patrones de difracción de Rayos X mostraron en la torta residual la presencia de celulosa y en los patrones de los carbones activados, se observó la pérdida de dicho componente, además de la permanencia y la formación de compuestos a comparación de los presentes en el residuo. La espectroscopia de energía dispersa arrojó como resultados la presencia de diversos elementos en la superficie de las muestras de residuo y de carbones analizadas, concluyendo que en el primero se observó la presencia de C, O, Ca, K, Mg y P; y en el segundo se encontraron C, O, Mg, K, Ca, P, y Si.

Para la comprobación de la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido se empleó como indicador azul de metileno, un colorante orgánico utilizado a diferentes concentraciones para medir la capacidad de adsorción a diferentes temperaturas de activación. Para ello se construyeron curvas de calibración y se empleó un espectrofotómetro en el rango ultravioleta visible para medir la absorbancia del colorante adsorbido por las muestras de carbón. Como resultados se obtuvieron porcentajes finales de adsorción a 90 minutos de contacto, con el carbón activado a 900°C de 98.7% de la molécula modelo,

mientras que con la activación a 800°C, 700°C, 600°C, y 500°C se presentó un porcentaje de adsorción de 98.7%, 98.6%, 72.3% y 78.6% respectivamente.

Objetivos

General

- Obtención de carbón activado a partir de la torta residual de la extracción de aceite de semilla de la planta de higuera.

Específicos

1. Pretratamiento del residuo de extracción de aceite de ricino.
2. Impregnación química del residuo pretratado con K_2CO_3 .
3. Carbonización del material precursor una vez impregnado para incremento de la superficie porosa.
4. Caracterización del carbón activado mediante el análisis de Difracción de Rayos X para determinar los compuestos generados en la superficie de los materiales.
5. Caracterización por medio del análisis BET para determinar el área de la superficie porosa.
6. Determinación de la morfología de los carbones por medio de una Microscopia Electrónica de Barrido.
7. Pruebas de Adsorción empleando Azul de Metileno como indicador midiendo su concentración en un espectrofotómetro UV-Vis.

Hipótesis

Se puede producir carbón activado a partir del uso de la torta residual de la extracción de aceite de ricino como material precursor, empleado la técnica de activación química con K_2CO_3 como agente químico.

Introducción

Parte de los procesos agroindustriales que se llevan a cabo en el país y alrededor del mundo, conllevan la generación de subproductos derivados de dichos procesos. Gran parte de estos residuos derivados de procesos de extracción de esencias, aceites y otros productos, son materiales lignocelulósicos, los cuales poseen características fisicoquímicas apropiadas para ser empleados en diversos procesos y tratamientos.

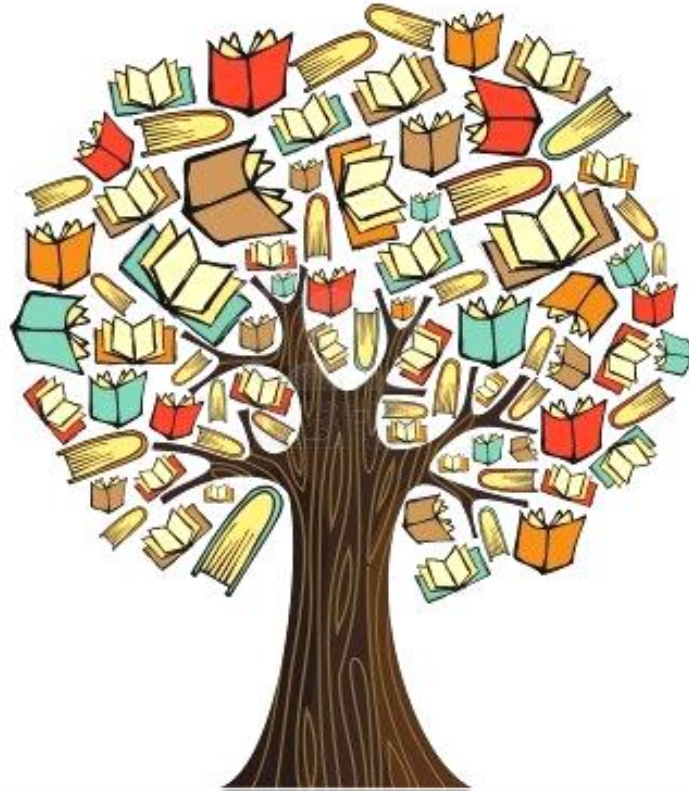
Sin embargo, la mayor parte de estos remanentes son desechados inadecuadamente a falta de un proceso optimizado para darles un tratamiento posterior y así aprovechar estos materiales, y de esta manera evitar también su acumulación en vertederos tomando en cuenta también que muchos de éstos poseen en sus estructuras toxinas y compuestos peligrosos para el consumo de seres vivos, convirtiéndolos en residuos peligrosos para el medio ambiente, arriesgando la vida de animales silvestres que pudieran consumirlos o la vida de humanos tras la ingesta accidental de los mismos.

Este es el caso de la torta de extracción de aceite de ricino, que se obtiene de la semilla de la planta de higuera, la cual contiene toxinas como la ricina, letal si un humano adulto consume tan solo 8 semillas. Por estas razones, es necesaria la búsqueda de alternativas de uso de estos desechos, ya que además de su acumulación innecesaria en el medio ambiente, se convierten en un peligro.

Se han presentado diversos métodos de detoxificación de estos remanentes, pero muchos son costosos y complicados, y entre otras alternativas de uso, se sugiere su empleo como material precursor para preparar carbón activado debido a su composición lignocelulósica y al área específica porosa que podría generarse mediante su correcta activación, convierte a los residuos de extracción de aceite de ricino, candidatos adecuados para ser sometidos a dicha transformación.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES



El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad.

Víctor Hugo.

1.1 Residuos lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos están constituidos por celulosa, lignina y hemicelulosas, variando en su porcentaje de contenido dependiendo de las diferentes especies según sea el origen y proceso del cual son obtenidos[1]. Gracias a su origen renovable, a la biodegradabilidad de sus derivados y sus posibilidades de reciclaje, son una fuente idónea de materiales de interés industrial. Entre este tipo de biomasa se consideran los desechos industriales, residuos forestales y material derivado de la producción agrícola, es decir, prácticamente cualquier producto proveniente de las plantas.

Como se mencionó anteriormente, estos materiales lignocelulósicos están compuestos principalmente por tres elementos, uno de ellos es la celulosa, la cual es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática [2].

Actualmente es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos, etc.). La cadena de celulosa es alargada y la unidades de glucosa están dispuestas en un solo plano debido a la presencia del anillo glicosídico y a su conformación [3]. La configuración más estable es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial. Los grupos OH^- que se encuentran en los dos extremos de la cadena muestran un comportamiento diferente. Mientras que el grupo OH^- del C1 que se encuentra a uno de los extremos es un grupo aldehído y por tanto con propiedades reductoras, el grupo OH^- del grupo C4 que está situado al extremo opuesto de la cadena es un grupo hidroxil alcohol y, en consecuencia, no reductor (figura 1.1).

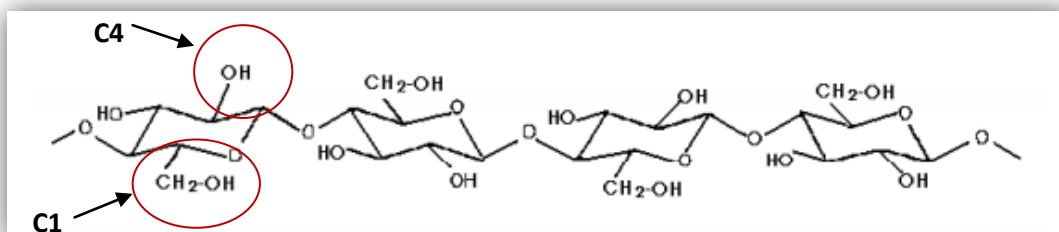


Figura 1.1 Estructura de la cadena de la celulosa.

Su cristalinidad está dada por las cadenas lineales de celulosa que se asocian en subunidades de aproximadamente 3x4nm, y a su vez se unen por enlaces de hidrógeno intermoleculares formando microfibrillas con un espesor aproximado a los 25nm. Estas microfibrillas se agrupan en haces mayores denominados fibrillas que representan las unidades básicas de las fibras de celulosa en la pared celular. Las fibrillas contienen secuencias alternadas de zonas con estructura cristalina y zonas amorfas. Los núcleos cristalinos denominados cristalitas, presentan una elevada resistencia química a las reacciones de hidrólisis por lo que éstas se desarrollan con diferente velocidad según sea la zona donde se produzca el ataque.

Por otro lado, las hemicelulosas, son polímeros complejos de heteropolisacáridos, las cuales recubren las fibras de celulosa y forman parte de las paredes de las células vegetales; están formadas por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico. Los azúcares están unidos por enlaces β -1,4 y ocasionalmente por enlaces β -1,3 [4]. Estos azúcares se pueden dividir en diferentes grupos como las pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa) (figura 1.2), ácidos hexurónicos (ácidos glucurónico, metilglucurónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa). La cadena principal de una poliosa puede consistir en una sola unidad (homopolímero) como por ejemplo los xilanos o en dos o más unidades (heteropolímero) como por ejemplo los glucomananos.

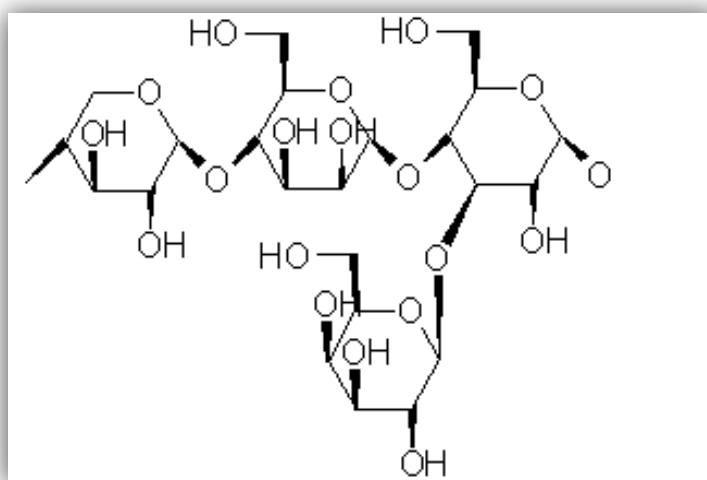


Figura 1.2 Estructura de la hemicelulosa (Xilosa- β (1,4)-Manosa- β (1,4)-Glucosa- α (1,3)-Galactosa)

En cuanto a la lignina, es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado formado por alcoholes aromáticos que da soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa) y es altamente resistente a la degradación química y biológica [5]. Químicamente la lignina es un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades fenilpropano que se unen entre sí por enlaces tipo alquil-aril-éter o carbono-carbono (figura 1.3). Desde el punto de vista de la morfología de la pared celular, la lignina es una sustancia amorfa de estructura muy variable localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. La asociación entre la lignina y los polisacáridos es la que determina la rigidez y la resistencia estructural del material. Durante el desarrollo de las células se incorpora como el último componente de la pared celular, interpenetrando las fibrillas y en consecuencia reforzando la pared celular [6].

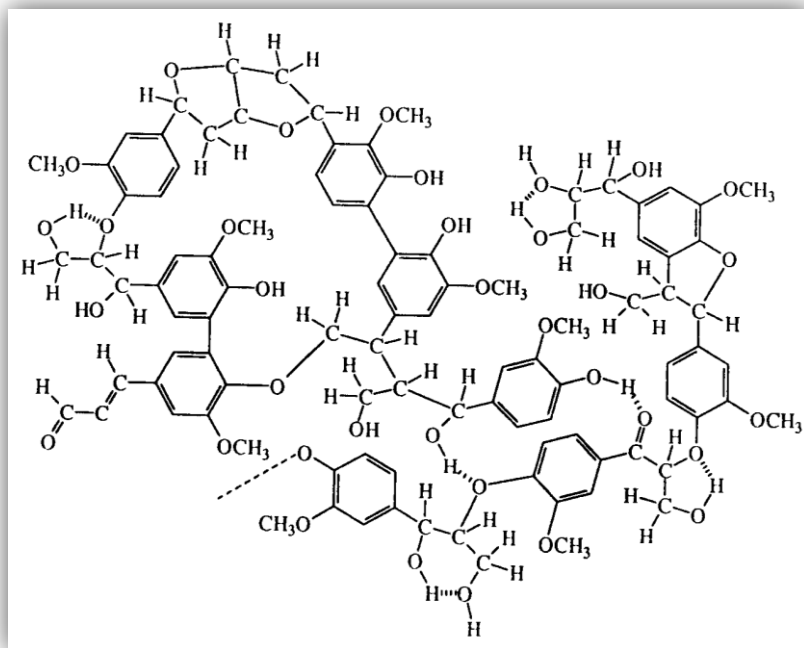


Figura 1.3 Representación de la estructura de la lignina. [7]

La producción mundial de biomasa clasificada como lignocelulósica se estima en 146 billones de toneladas métricas al año y está en cuarto lugar como fuente de energía proporcionando el 14% de la energía que el mundo necesita, por medio de la obtención del bioetanol y bioaceites [8].

Dentro de otros usos destaca su empleo para el cultivo de cepas de hongos y bacterias[9], para extracción de colorantes [10], como degradador de contaminantes tóxicos en suelos [11], producción de biocomposta [12], como fertilizante [13] y para la producción de carbón activado [14-16], entre otros.

1.2 Residuos de extracción de aceite de ricino

La semilla de la higuera (*Ricinus communis*L.) es una semilla oleaginosa tropical de gran importancia económica debido a la presencia de una gran cantidad de aceite en su semilla, generalmente de aproximadamente 48%.

En la figura 1.4 se aprecia la planta de higuera y su semilla. El aceite de ricino, aunque no es comestible, es uno de los aceites naturales más útiles y económicamente importantes del mundo, principalmente debido a su alto contenido de ácido ricinoléico (alrededor de 90% de los ácidos grasos totales), que tiene un grupo hidroxilo en su estructura que proporciona estabilidad en su viscosidad a diferentes temperaturas, a diferencia de otros aceites vegetales.

Sus usos más importantes se encuentran en la fabricación de pinturas, barnices, cosméticos, jabones, germicidas, aceites lubricantes de baja temperatura, adhesivos, fungicidas, insecticidas y tintas de impresión. También es importante en la producción de plásticos y fibras sintéticas [17]. La composición de esta semilla está dada principalmente en dos partes: testa (la cubierta firme y brillante que da forma, color y que recubre a la semilla), y el endospermo (parte blanca y fibrosa que contiene el aceite).



Figura 1.4 Planta de higuera y su semilla en la especie roja.

La extracción de aceite de ricino a partir del prensado de las semillas de la higuera es responsable de la generación diaria de toneladas de un residuo

sólido, llamado torta de extracción. En 2011, la producción mundial de semillas de ricino fue de 2,767,548 toneladas, generando aproximadamente 1,383,774 toneladas de residuos. Aunque la torta de semilla de ricino tiene un alto contenido de proteínas (proteína cruda, 290-390 gkg⁻¹) y macronutrientes, lo que la convierte en un excelente alimento para ganado, contiene también algunas sustancias altamente tóxicas y compuestos alérgenos, tales como la ricina glicoproteica, la ricina alcaloide y el complejo alérgeno CB-1A que restringen su uso directo para este propósito. Por lo tanto, la desintoxicación por procesos enzimáticos, térmicos o químicos, llegan a ser necesarios para agregar valor a este subproducto [18].

1.3 Carbón Activado

1.3.1 Definición

Los carbones activados son materiales carbonosos macroscópicamente desordenados, pero poseen dominios microcristalinos con un cierto grado de ordenamiento. Durante el proceso de activación se eliminan compuestos de carbono no organizado de los espacios situados entre las formaciones cristalográficas. El espacio vacío resultante, junto con el pequeño espacio que queda entre las partículas, se denomina “poro”. La superficie exterior de los carbones activos es prácticamente despreciable en comparación con el área específica de las paredes internas de los poros, lo que les confiere una alta capacidad adsorbente, y debido a ello puede utilizarse para múltiples aplicaciones [19].

Este carbón es un sólido que por su versatilidad se utiliza en la eliminación de impurezas en líquidos y en corrientes gaseosas. En la mayoría de los casos, los contaminantes se retienen por fisisorción sobre la superficie del carbón activado por interacciones débiles del tipo Van Der Waals.

En la figura 1.5 se aprecia un modelo de la estructura y distribución porosa de un carbón activado. La afinidad del carbón activado hacia moléculas polares es baja, debido a que la superficie del carbón es no polar, la capacidad de retención de moléculas polares es limitada, para incrementarla es necesario introducir grupos superficiales que favorezcan las interacciones específicas con la sustancia a retener.[20]. Por esta razón, se convierte en un adsorbente muy

usado en el proceso de purificación de corrientes gaseosas cuando hay presencia de humedad, o cuando se trabaja en disolución acuosa. [19].



Figura 1.5 Esquema de la estructura del carbón.

En algunos materiales carbonosos, es posible obtener el ordenamiento del carbón activado si se trata térmicamente a altas temperaturas (sobre los 2000 °C). A este tipo de materiales se les llama grafitizables. A diferencia de estos, los carbones derivados de materiales lignocelulósicos (madera, huesos, cáscaras, etc.) no experimentan este ordenamiento a altas temperaturas, se obtiene una estructura porosa óptima a menores temperaturas. En este caso, se habla de materiales no grafitizables. En la figura 1.6 se puede observar la diferencia en la estructura entre dichos materiales [21].

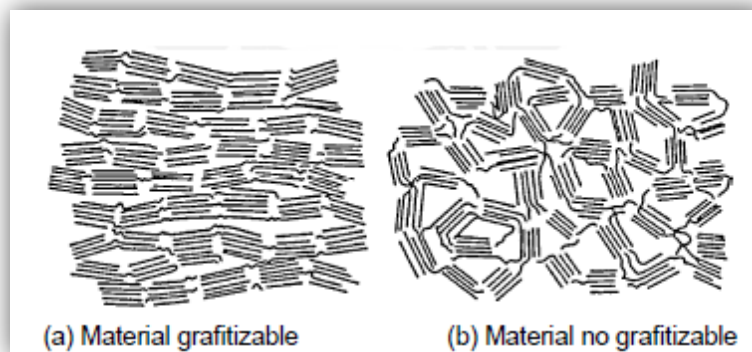


Figura 1.6 Tipos de materiales carbonosos según su ordenamiento.

Este tipo de ordenamiento en sus partículas, le permite a un material no grafitizable la generación de cavidades o poros en su superficie a menor temperatura, por lo cual los materiales lignocelulósicos pueden ser

considerados como material precursor apropiado para producir carbón activado.

1.3.2 Propiedades físicas del carbón activado

Dentro de la textura porosa, están incluidos el área específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro. La mayoría de los carbones activados tienen un área específica del orden de 800 a 1500 m²g⁻¹ y un volumen de poro del orden de 0.20 a 0.60 cm³g⁻¹. Según la IUPAC, los poros se clasifican en tres grupos: microporos, mesoporos y macroporos. Los microporos tienen tamaños menores a 2 nm y la adsorción en estos poros ocurre a través de su llenado y no hay lugar a efectos de condensación capilar en ellos. La energía de adsorción es mayor a la de los mesoporos o superficies no porosas debido al solapamiento de las fuerzas de adsorción en las paredes opuestas de los microporos. Estos poseen un volumen entre 0.15 a 0.70 cm³g⁻¹ y su área específica constituye el 95% del área superficial total del carbón activado. Los mesoporos tienen dimensiones efectivas mayores a los microporos. El tamaño de poro está dentro del intervalo de 2 a 50 nm y su volumen suele variar entre 0.1 y 0.2 cm³g⁻¹. El área específica de éstos representa hasta el 5% del área superficial total del carbón activado. En estos poros se da la condensación capilar del adsorbato y las isotermas de adsorción de estos materiales mesoporosos muestran la formación de un ciclo de histéresis. Los macroporos, en comparación a los microporos y mesoporos, no contribuyen significativamente al área superficial del adsorbente, constituyendo hasta 0.5 m²g⁻¹ de dicha área.

El tamaño de los macroporos es mayor a los 50 nm y se encuentra frecuentemente en el intervalo de 500 a 2000 nm. Tienen un volumen de poro que está entre 0.2 y 0.4 cm³g⁻¹ [21].

1.3.3 Propiedades químicas del carbón activado

La composición química superficial del material se determina, en el caso de los carbones activados, por las perturbaciones en su estructura. Los grupos superficiales más importantes en el carbón son los oxigenados (figura 1.7). Cada agente activante y las reacciones químicas que se producen en el interior del material (reacciones de oxidación, condensación entre otros), introducen

distintos grupos oxigenados superficiales y en cantidades diferentes, lo que permite diseñar la química superficial del carbón partiendo de su aplicación[19].

En el caso de los carbones activados, las perturbaciones en la estructura elemental microcristalina debido a la presencia de imperfecciones, da origen a una variación en el arreglo de las nubes electrónicas del esqueleto de los carbonos, lo que crea electrones desapareados y valencias parcialmente saturadas. Estas características son las que definen las propiedades de adsorción del carbón activado, especialmente por tener compuestos polares y polarizables.

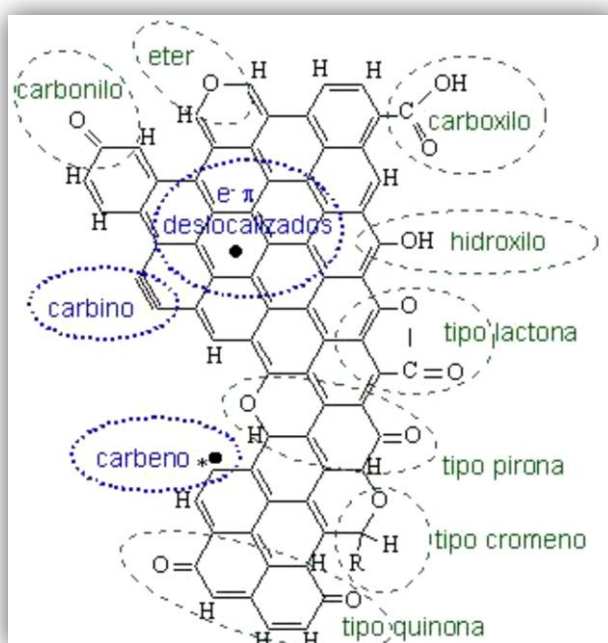


Figura 1.7 Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados y del carácter básico de los electrones deslocalizados en el plano basal y de otros grupos oxigenado.

Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activo es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y grupos superficiales de carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno) (figura 1.7).

El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los

mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa. En la figura 1.8 se observa la molécula completa del carbón activado, a continuación, solo el carácter básico de esta y posteriormente, el carácter ácido de la misma.

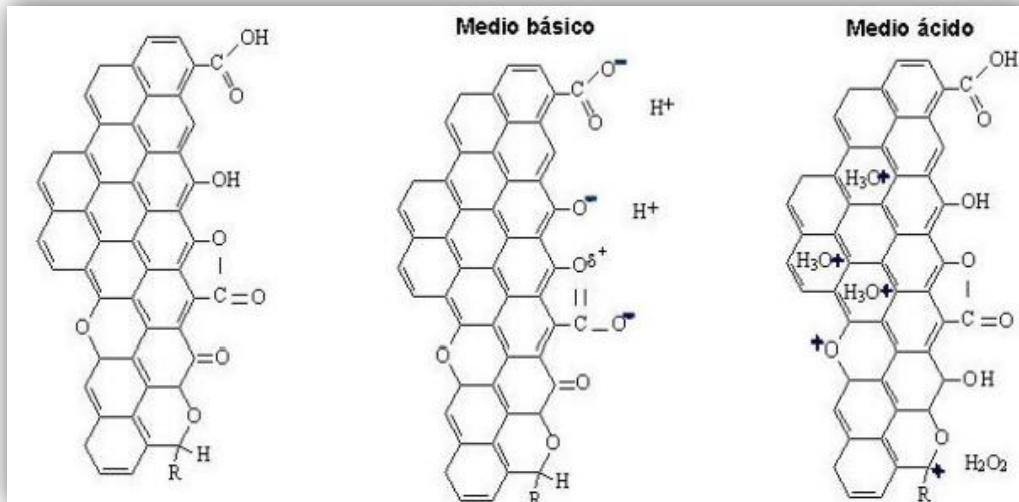


Figura 1.8 Representación esquemática del carácter ácido y básico de algunos carbones activos.

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pH_{PZC} : pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), se tiene un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PZC}$ se obtiene una superficie cargada positivamente.

Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del carbón activo teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima. Optimizar la textura

porosa y química superficial de un carbón activo no siempre es una tarea sencilla, sobre todo si se tiene en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se pueden bloquear parte de los microporos, lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso.

Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces puede ser necesario llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón [22].

De la estructura y composición del carbón activado derivan tanto sus propiedades físicas como químicas. Desde el punto de vista de su reactividad, pueden considerarse dos tipos de superficie en un carbón activado: Una superficie plana, no polar, que comprende el seno de la superficie del carbón; es decir, de las capas grafénicas. La adsorción sobre esta superficie se produce mediante fuerzas de van der Waals, de carácter dispersivo, y juega un papel muy importante en los procesos de adsorción. Otra superficie, está formada por los contornos de los planos de carbón que constituyen los microcristales. Sobre estos bordes se encuentran localizados los grupos funcionales, así como radicales libres altamente reactivos.

Son precisamente estos centros reactivos los responsables de la capacidad de los carbones activados para experimentar reacciones de halogenación, hidrogenación, oxidación, y/o actuar como catalizadores en muchas reacciones químicas. Al ser la estructura del carbón tan desordenada, y los tamaños de los microcristales tan pequeños, la cantidad de heteroátomos que se puede incorporar al carbón puede ser elevada, hasta el punto de modificar sus propiedades adsorbentes [23].

Por otro lado, después de la activación, el carbón presenta una carga superficial que depende del pH del medio y de las características de la superficie del carbón. La carga negativa proviene de la disociación de los grupos superficiales de carácter ácido, como los grupos carboxílicos y fenólicos. El origen de la carga positiva (en carbones sin grupos nitrogenados) es más incierto, ya que pueden proceder de grupos de oxígeno de carácter

básico, como las pironas o cromenos, o de la existencia de regiones unidas por electrones pi dentro de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis (figura 1.9); estos electrones deslocalizados presentes en los planos basales de carbonos parecen ser, en principio, lo suficientemente abundantes como para representar un porcentaje importante de los sitios básicos actuales de un carbono dado. Sin embargo, esto sólo satisface uno de los requisitos para ser los principales contribuyentes a la basicidad de carbono.[24]. De este modo, es posible obtener carbones con una carga superficial más específica, lo cual permitirán ser aplicados a un determinado adsorbato cuando sea necesario.

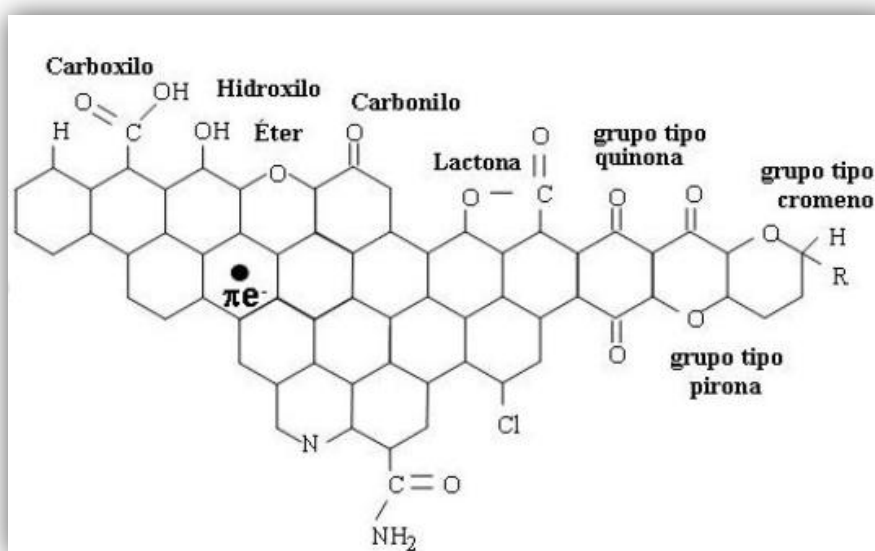


Figura 1.9 Representación esquemática de los principales grupos superficiales oxigenados que pueden actuar como Bases de Lewis.

1.3.4 Métodos de activación

Para obtener el carbón activado a partir de un material precursor ya seleccionado, este material es sometido a un proceso de transformación ya sea física o química, al cual se le conoce como activación del carbón, el cual consiste en la optimización de las características superficiales del material lignocelulósico, como el incremento de su área específica, la generación de poros y cavidades; además de la modificación de su composición química superficial, lo que permitirá que dicho material sea transformado en un carbón activado óptimo para realizar la función a la que sea destinado.

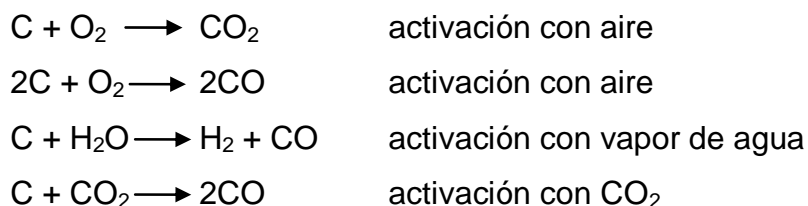
Existen dos métodos para llevar a cabo la activación, llamados “activación física” y “activación química”. Una diferencia importante entre los

métodos de activación deriva del rendimiento de ambos procesos, en los cuales, la activación química conduce a una mayor obtención de carbón tras la pirólisis, en otras palabras, una menor pérdida de producto en peso, debido a las variables de activación como el empleo de menor temperatura y tiempo de pirólisis a comparación del método físico, que por consiguiente deriva una pérdida mayor de material precursor.

Por otro lado, la economía del proceso vendrá marcada en el caso de la activación física por el precio de la materia prima y en el de la activación química por el precio del agente activante y sus posibilidades de recuperación, así como en la facilidad o no del manejo de las sustancias impregnantes. Otro aspecto a considerar en los métodos de activación para llevar a cabo la producción del carbón, se centra en la calidad del producto obtenido, que dependerá, en gran medida, de las características de la materia prima, aparte del método de activación [25].

El proceso de activación física, también denominado conversión termoquímica del carbón activo, comprende en que el material precursor se somete a pirólisis o carbonización, que consiste en la combustión de dicho material a temperaturas que oscilan entre los 500 y 1500°C sometido a una atmósfera controlada (generalmente un gas inerte), para romper las uniones entre los átomos de carbono [26]. De este modo, se deshidrata el material y se eliminan los compuestos más volátiles, aumentando la proporción de átomos de carbono formando una estructura carbonosa. Debido a la energía proporcionada durante el proceso de calentamiento, los microcristales de grafito se reorganizan en la estructura recombinándose entre sí de manera irregular y uniéndose los anillos aromáticos para formar planos grafiticos, creando huecos intersticiales libres que se bloquean como consecuencia de la descomposición y deposición de alquitranes.

Las características del carbón resultante están fuertemente influenciadas por el grado de activación, por la naturaleza de la atmósfera activante y por el tiempo y temperatura de activación [27]. Los agentes activantes para generar una atmósfera determinada que se suelen usar son O_2 (raramente a escala industrial), aire, vapor de agua (el más usado) y CO_2 . Estos agentes dan lugar a las siguientes reacciones químicas que eliminan átomos de carbono produciendo así la porosidad:



Sin embargo, durante la carbonización se produce un mayor quemado de la superficie externa del material, debido a que en el interior de la partícula hay una menor concentración de agente gasificante, ya que no hay suficiente tiempo para que los gases se difundan por el interior del material. Por lo tanto, se forman carbones de baja área específica, ya que predominan los macroporos. De esta manera, el carbón presenta muy baja capacidad adsorbente debido al bloqueo de los poros con carbón desorganizado a causa de la presencia de cenizas en la superficie [28].

La activación química consiste en la reacción entre el sólido precursor de carbón activado y el agente químico activante, en donde la concentración de los reactivos, la temperatura y el tiempo de activación determinan la extensión de la reacción[29].

Es un proceso que transcurre generalmente en dos etapas. La primera etapa consiste en una impregnación química del material precursor con una disolución concentrada de un agente químico activante de carácter ácido o alcalino para deshidratar el material y de esta manera, propiciar la ruptura de sus fibras. En la segunda etapa, el material impregnado se somete a pirólisis o carbonización, que consiste en una combustión a temperaturas relativamente bajas (a comparación de las empleadas en la activación física) en atmósfera inerte, generalmente de N_2 o He , para romper las uniones entre los átomos de carbono [30].

Al deshidratar el material precursor se generan menos alquitranes durante el proceso de pirólisis. El intervalo de temperaturas empleado es inferior al empleado en los procesos de activación física, pudiendo variar entre 400° y $900^\circ C$. La generación de poros en el momento de carbonizar se lleva a cabo como se mencionó anteriormente en el proceso físico. El carbón activado obtenido se lava para eliminar restos del agente activante, por lo que la porosidad resulta accesible.

Entre las ventajas que presenta la activación química frente a la activación física se pueden citar las siguientes:

- Requiere menores temperaturas de pirólisis.
- El rendimiento de los carbones obtenidos es mayor que el obtenido mediante activación física.
- Se puede desarrollar mejor la microporosidad, pudiéndose controlar y mantener estrecha si se desea.
- Se produce un importante descenso en el contenido mineral de la muestra.
- Permite obtener un carbón activado de superficie específica muy elevada [31].

Entre las desventajas que presenta se pueden citar las siguientes:

- Requerimiento de una etapa de lavado. Esta puede ser con agua desionizada o con un ácido o base para alcanzar el pH deseado.
- El proceso es corrosivo [32].

1.3.5 Agentes activantes.

Diversos autores han hecho mención de los agentes que han utilizado para llevar a cabo la activación del carbón. Algunos de ellos destacan el uso de $ZnCl_2$, H_3PO_4 , $NaOH$ y K_2CO_3 .

Dentro de los agentes empleados para la activación química se ha utilizado $ZnCl_2$ [33], donde se mencionó que empleando dicho agente en diversos materiales lignocelulósicos, se generó una superficie específica relativamente baja y una morfología en forma de panal después de la carbonización, similar al activar con H_3PO_4 [34]. La activación con $NaOH$ generó una superficie específica baja y solo se muestra una superficie deformada del material precursor después de la carbonización sin generación de poros [35]. También se reporta el uso del K_2CO_3 , donde se encuentra una óptima generación de poros con amplia superficie específica, además de la superficie y morfología desarrollada es favorable para ser empleado como agente químico en una activación de este tipo con residuos lignocelulósicos, no tiene asociados problemas ambientales como el $ZnCl_2$, es de bajo costo y no es corrosivo a diferencia del H_2PO_3 [36,37]. En la tabla 1.1 puede apreciarse de

manera resumida ejemplos de activaciones de carbón empleando residuos lignocelulósicos mediante el método físico y químico.

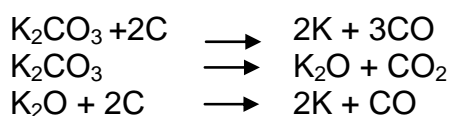
Tabla 1.1 Carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos.

Material precursor	Parámetros de activación de carbón	Resultados	Autores
Torta de extracción de aceite de ricino (semilla de higuera)	Activación química: Muestra tamizada. Impregnada con K_2CO_3 :biomasa con relación de masa (2:1) respectivamente por 24 h. Secada a 110° y carbonizada a 800° por 1 h con flujo de N_2 y lavado con agua desionizada hasta pH neutro.	Obtención de área específica de $1218.43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.	Ospina-Guarín [38]
Torta de prensado de oliva	- Impregnación por separado con HCl:biomasa y HNO_3 :biomasa con relación de masa (1:1) con cada agente por 24 h. a temperatura ambiente - Impregnación con H_2SO_4 : biomasa con relación de masa (1:1.8) respectivamente por 12 h a 80°C . Lavado con agua destilada y bicarbonato de sodio. Secado y calcinado a 700°C	Adsorción óptima de Ag, Cd, Cr, y azul de metileno tras la activación química con los tres agentes.	Cimino G, Cappello RM, Caristi C, Toscano G [39]
Residuo de extracción de aceite de oliva.	Impregnación con KOH:biomasa con relación de masa 1:4 respectivamente. Carbonizado a 800°C y 900° durante 4h. Lavado con HCl y después agua destilada hasta obtener pH neutro. Secado a 120°C .	Área específica generada de $3049 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a 900°C . Adsorción óptima de azul de metileno.	Zabaniotou A, Stavropoulos G, SkoulouV. [40]
Torta de extracción de Aceite de Girasol	Mezclado de H_2SO_4 :torta con relación de masa (0.85:1) por 24h con agitación constante (1000rpm). Secado por 24h a 110°C . Carbonizado a 600° en atmósfera de N_2 (30 mLmin^{-1}). Enfriado con N_2 . Lavado con agua desionizada a 80°C . Secado a 130°C .	Adsorción apropiada de azul de metileno. Máxima impregnación dada con empleo de 0.85 H_2SO_4	Karago S. Tay T, Sucay S. [41]
Torta de prensado de café	Activación física con flujo de N_2 (0.5 L min^{-1}) de 600°C a 800°C por 1 h.	Eliminación de azul de metileno y componentes	Nunes A, Franca S, Solares L. [42]

		catiónicos en tratamiento de aguas residuales.	
Torta de prensado de piñón (Jatropha curcas)	Impregnado con biomasa: KOH con relación de masa 2:1. Carbonización con N ₂ . Enfriado y lavado con HCl, agua desionizada a 70°C y secado a 120°C por 2 horas.	Adsorción optima de Azul de metileno.	A. Kurniawan, S. Ismadji [43]
Residuos de extracción de aceite de palma	Activación física: carbonización a 700°C con flujo de N ₂ . Activación química: impregnado con KOH y secado con CO ₂ y N ₂ a diferentes temperaturas (600°C-900°C)	Remoción de pesticidas (bentazon y carbofuranos)	J.M. Salman [44]
Torta de prensado de oliva (especie Jordanian)	Activación física: carbonizado con flujo de N ₂ y otro con CO ₂ . Activación química: Impregnación con ZnCl ₂ :torta 3:1. Lavados con agua desionizada a temperatura ambiente y secados a 110°C	Remoción de Cd. Iones metálicos.	I.H. Aljundi, N. Jarrah [45]
Torta de prensado de oliva (especie Tunsinian)	Tamizado y mezclado a diferentes relaciones de masa con H ₃ PO ₄ en reactor con agitación constante y condensador de reflujo a 104°2h. Lavados con agua desionizada a temperatura de 60°C.	Adsorción de Cu con KMnO ₄ y azul de metileno.	R. Baccar, Bouzid J, Feki M, Montiel A. [46]

1.3.5.1 K₂CO₃ empleado como agente activante.

El carbonato de potasio (K₂CO₃) es un agente empleado en la activación química del carbón. Diversos autores han reportado su uso, donde se mencionan que hay una generación de potasio metálico a partir del uso de K₂CO₃:



Ahmed *et al.* supusieron que el potasio metálico K formado durante la pirólisis se difundió en la estructura interna de la matriz del carbón causando un

ensanchamiento de los poros existentes y creando nuevas porosidades. Estas reacciones explican la formación de la elevada área específica y la estructura porosa con alto volumen [47].

Por su lado, Hunsomet *et al.* mencionaron que tanto el K_2CO_3 como el K se intercalan en la matriz del carbón [48], resultando en la ampliación de los espacios entre las capas de carbón, causando ensanchamiento de los poros y el adelgazamiento de las paredes internas de las cavidades dentro de la partícula de carbón, lo cual conlleva a una apropiada generación de mesoporos en los cuales se pudieron encontrar una cantidad menor pero conveniente de microporos generados.

Kilic *et al.* reportaron el uso de distintos agentes químicos en su trabajo, los cuales incluyeron K_2CO_3 , $ZnCl_2$, H_3PO_4 y NaOH. A manera de comparación se presenta el rendimiento que genera el uso de dicho agente (tabla 1.2). Tras la obtención de sus resultados, concluyeron que el K_2CO_3 fue más eficaz que los otros agentes químicos, debido al empleo de una menor cantidad de agente relativamente al comparar la cantidad utilizada con otros, además de ser empleados bajo las mismas condiciones, se obtuvo una elevada área específica, mejor desarrollo de poros y una morfología superficial óptima para ser considerado un carbón activado apropiado para ser empleado como material adsorbente para determinadas moléculas [49].

Tabla 1.2 Área específica generada en carbones activados con diferentes agentes activantes.

Agente utilizado	K_2CO_3	$ZnCl_2$	H_3PO_4	NaOH
Área específica generada	$2013 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$1115 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$790 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$396 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Cantidad de agente utilizado en proporción al material precursor	75% de K_2CO_3	75% de $ZnCl_2$	100% de H_3PO_4	100% de NaOH

1.3.6 Adsorción con Carbón Activado.

La adsorción es un fenómeno donde un líquido o un sólido atraen y retienen en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos. Cabe señalar la distinción entre este término y el de *absorción* el cual se diferencia

con la *adsorción* a que el primero se refiere a la retención de diferentes elementos en el cuerpo del material absorbente y el segundo a la retención en la superficie del material adsorbente [50].

Cuando el carbón activado entra en contacto con una solución acuosa, una carga eléctrica es generada. Esta carga resulta de la disociación entre los grupos funcionales del carbón o de la adsorción de iones de la solución y depende del pH de la solución, del carbón y de las características del adsorbente [51].

Hay tres distintos mecanismos de adsorción en los cuales los iones son removidos de una solución acuosa. El primer punto consiste en que el proceso está basado en interacciones electroestáticas del adsorbato-adsorbente y están totalmente dependientes de la existencia de dichos grupos funcionales en la superficie del carbón, especialmente complejos de oxígenos superficiales. El segundo sugiere que el potencial de adsorción ocurre debido a la existencia de microporos, los cuales pueden tener la fuerza suficiente para adsorber y retener dichos iones. El tercer mecanismo está basado en los ácidos y bases fuertes y débiles, consecuentes de la naturaleza anfoterica de la superficie del carbón. Muchos tipos de átomos, conocidos como heteroátomos, pueden estar en los carbones activados (oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre).

Estos átomos pueden encontrarse en el material precursor o ser introducidos durante la preparación de los carbones [52], los cuales tendrán una profunda influencia en la carga, hidrofobicidad y densidad electrónica de los carbones activados.

Por otro lado, el proceso de adsorción se da en una serie de etapas sucesivas como se muestra en la figura 1.10 en la etapa 1, ocurre la difusión externa, donde el adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido, para lograrlo, debe vencer la resistencia de una fina capa acumulada alrededor del adsorbente (interface sólido-fluido). Durante la etapa 2, la difusión interna se presenta debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido. Y en la etapa 3 ocurre la adsorción del adsorbato, en esta etapa, el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente [19].

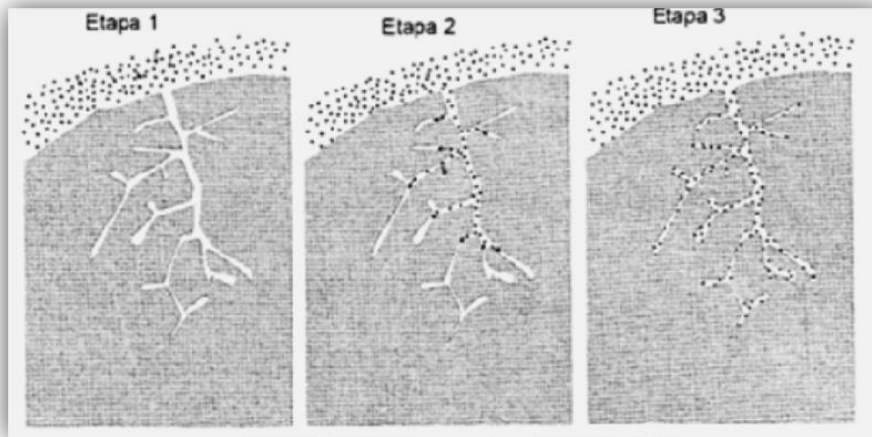


Figura 1.10 Etapas de adsorción en la superficie de un carbón activado.

1.3.6.1 Azul de Metileno como indicador.

El azul de metileno (AM) es un colorante comúnmente utilizado en la industria para la tinción de algodón, seda y madera, pero su presencia por períodos prolongados puede ocasionar varios efectos nocivos para el ser humano. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl_3H_2O$ y su clasificación según el Índice Internacional de Color es CI 52030. Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil, y sobre todo, como una molécula modelo para pruebas de adsorción de partículas suspendidas en agua. [53]. En la tabla 1.3 se ilustran sus características fisicoquímicas, así como en figura 1.11 puede apreciarse la estructura molecular del azul de metileno.

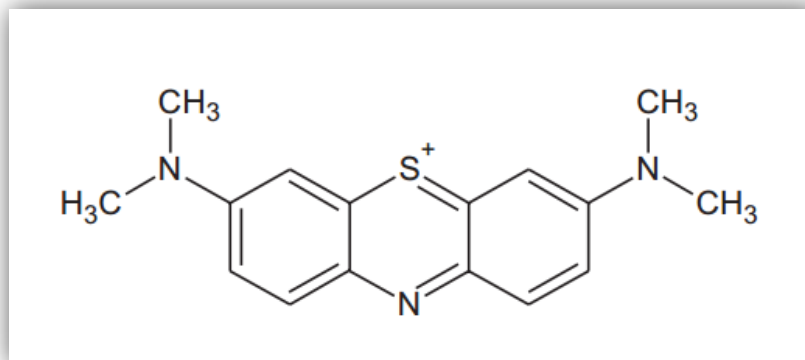


Figura 1.11 Estructura química del azul de metileno.

Tabla 1.3 Características fisicoquímicas del Azul de Metileno.

Azul de Metileno		
Nombre genérico	Azul básico 9 Azul solvente 8	
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-Cloruro de fenazationio. Cloruro de tetrametiltionina.	
Número CAS	[61-73-4]	
Colour Index (C.I.)	52015	
Clase	Tiazina	
Ionización	Básico	
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
Peso molecular	319.86 gmol ⁻¹	
Solubilidad en agua	3.55%	
Solubilidad en etanol	1.48%	
pH	3-4.55 (sol. acuosa al 1% a 25°C)	
Punto de fusión	100°C	
Longitud de onda de máx. absorción	665nm	
Dimensiones de la molécula	Longitud	16.9 Å
	Amplitud	7.4 Å
	Espesor	3.8 Å

Mientras se encuentren sitios disponibles, la adsorción del azul de metileno puede incrementarse; pero en cuanto los sitios ocupen la concentración de éste sobre el carbón, ya no se incrementará. En la figura 1.9 se observa que la adsorción del AM varía entre 2 y 17.44 mg.mL⁻¹; se asume que la adsorción es completa como monocapa sobre la superficie carbonosa. Un esquema de la interacción entre la molécula de azul de metileno y la superficie del carbón se muestra en la Figura 1.12 [54].

Esta molécula modelo ha sido empleada anteriormente diversos tipos de investigación, tanto en el área médica como química, en la cual se ha usado para la realización de pruebas de adsorción en diferentes tipos de materiales empleados como adsorbentes, tal es el caso de biosorbentes provenientes de la industria, de cenizas, y en gran número de pruebas generadas a carbones activados con diversos métodos de preparación, resultando altamente efectiva para dichos estudios [55, 57].

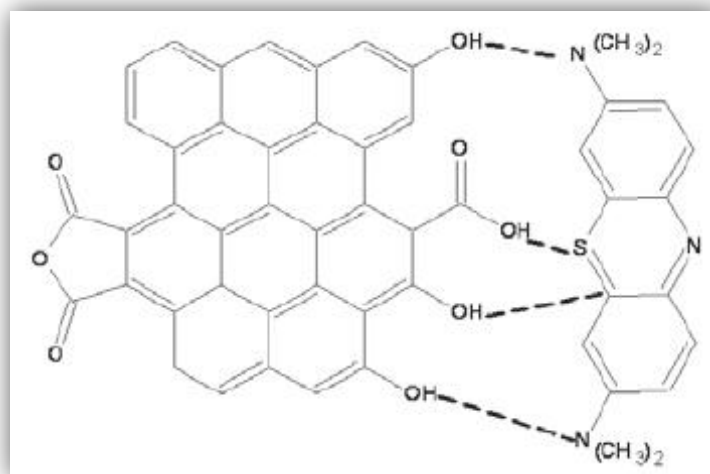


Figura 1.12 Esquema de interacción entre el azul de metileno y los grupos funcionales de los carbones activados [58].

Este colorante orgánico es empleado como modelo para ensayos de adsorción con componentes orgánicos para preparar soluciones acuosas. La adsorción tipo mono-capa y se ha adaptado a isotermas modelos y para calcular la capacidad de adsorción de azul de metileno en carbones preparados [59].

1.3.7 Usos y aplicaciones de los carbones activados.

Las propiedades fisicoquímicas del carbón activado (composición química, área específica, estabilidad térmica y propiedades físicas) le confieren a dicho material una gran versatilidad.

Estos carbones presentan un alto intervalo de aplicaciones en diferentes industrias que incluyen la purificación de gas, reducción de contaminantes orgánicos en aguas residuales, aplicaciones médicas debido a su superficie, estructura de poros, estabilidad térmica y su baja acidez/basicidad relativa. La adsorción de los microcontaminantes orgánicos mediante carbón activado está siendo ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas residuales [60].

Se emplea frecuentemente en procesos de catálisis; también se reportan usos de un 40% en industria alimentaria, química y farmacéutica [61], 40% en tratamiento de potabilización [62], y aproximadamente un 5% como soporte catalítico [63]. El porcentaje restante se emplea para en la minería (para extraer

oro como complejo cianurazo), electro disposición y almacenamiento de energía, entre otros [64].

1.3.8 Carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos.

La importancia de la obtención de carbones activos a partir de residuos biomásicos o lignocelulósicos se pone de manifiesto al comprobar la gran cantidad de publicaciones que sobre este tema se encuentran en bibliografía especializada, en la cual se ha buscado la obtención de carbón activado a partir de trigo, huesos de aceituna, bagazos, cáscara de girasol, residuo de caña de azúcar, cáscara de almendra, cáscara de arroz, entre otros. Dentro de los residuos agroindustriales desechados a partir de extracciones de aceites, esencias, y otros subproductos, se han realizado estudios para obtener carbón activado a partir de las tortas de extracción de oliva de Túnez [65], de Jordania [66], semillas de girasol [67], residuo de prensado de café [68], prensado de *Jatropha curcas* L. [69], residuos de prensado de la semilla de higuera [70], entre otros.

En dichos trabajos se observó que los resultados obtenidos en carbones activados a partir de los residuos mencionados influyó la composición y estructura del material precursor, la reactividad que presentaron en el proceso de pirólisis, así como el tipo de activación a la que fueron sometidos, ya sea física o química, además de los parámetros de temperatura de activación, tiempo de carbonización, atmósferas empleadas en dicho proceso y el ácido o base utilizado en la activación química. En algunos casos se obtuvieron resultados negativos en el producto como formación de cenizas o bajo rendimiento del carbón, en dichos casos se pudieron controlar las variables de activación, como la cantidad de agente químico activante o el tiempo y temperatura empleados en la carbonización para disminuir pérdidas [71].

Al preparar carbones activos a partir de residuos lignocelulósicos se consigue un doble beneficio, por un lado económico y por otro, medioambiental, ya que se realiza una gestión eficaz de un residuo incrementando su valor añadido. Además, durante el proceso de producción del carbón activado no se contribuye al aumento de las emisiones de CO₂ [72].

1.4 Bibliografía.

- [1] Oggiano N, Angelini Lg, Cappelletto. *Pulping and paper properties of some fiber crops*. Industrial crops and products 7 (1997), 59-67.
- [2] Ovando-Chacón S, Waliszewski K. *Preparativos de celulasas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos*. Universidad y Ciencia 21 (2005), 111-120.
- [3] Fengel D, Wegener G, Gruyter W. *Wood—chemistry: ultrastructure, reactions*. Edición: Wiley. Berlin and New York (1984), 613.
- [4] Pérez J, Muñoz-Dorado A, De la Rubia T, Martínez, E. *Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview*. Int. Microbiol 5 (2002), 53–63.
- [5] Aro N, Pakula T, Penttila M. *Transcriptional regulation of plant cell wall degradation by filamentous fungi*. FEMS Microbiol 29 (2005), 719–739.
- [6] Glasser W, Sarkanen S. *Lignin: Properties and materials*. Eds. American Chemical Society. Wiley, Washington, DC (1989), 545.
- [7] Haider K, Lim S, Flaig W. *Experimente und theorien uber Den Ligninabbau Bei Der Weibfaule Des Holzes Und Bei Der Verruttung Pflanzlicher Substanz Im Boden*. Holzforschung 18 (1964) 81-88.
- [8] López J, Soto N, Rutiaga O, Medrano H, Arévalo K. *Energy Conversion and Management*. Rev. Int. Contaminación Ambiental 17 (2009), 95.
- [9] Cultivation V, Salmones D, Krzysztof N, Waliszewski K. *Use of some Agro-industrial lignocellulose by-products for edible mushroom*. Rev. Contaminación Ambiental 12 (1996), 69-74.
- [10] Gallegos E, Vega M, Barragán B. *In vitro cytotoxic activity of Neocandentone, a natural pigment from Dalbergia congestiflora*. [4th International Congress on Pigments in Food] Stuttgart-Hohenheim, Germany, October 9-12, (2006), 301.
- [11] Rao, S. K., Roland, D. A., Gordon, R. W. *A method to determine and factors that influence in vivo solubilization of phosphates in commercial leghorn hens*. Poultry Science, 74 (1995) p.p. 1644-1649.
- [12] Sharmab D, Pandeya K. *Use of Jatropha curcas hull biomass for bioactive compost production*. Biomass and bioenergy, vol. 33 (2009), 159-162.

- [13] Plestch M, Santos de Araujo B, Charlwood V. *Novel biotechnological approaches in environmental remediation research*. *Biotechnol. Adv.*, 17 (1999), 679–687.
- [14] Gullon M, Font R. *Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers*. *Water Res.*, 35 (2001), 516–520.
- [15] Brown W, Roberts E, Chasiotis A, Cherdron T, Sanghrajka N. *Atrazine removal using adsorption and electrochemical regeneration*. *Water Res.* 38 (2004), 3067–3074.
- [16] Sojo L, Brocke A, Fillion J, Price S. *Application of activated carbon membranes for on-line cleanup of vegetable and fruit extracts in the determination of pesticide multiresidues by gas chromatography with mass selective detection*. *Chromatography* 78 (1997), 141–154.
- [17] Santos R, Barros M, Marques Firmino P. *Agronegocios con Castor en Brasil*. *Información Embrapa Tecnológico*, (2001), 17-35.
- [18] Alimentos y organización agrícola de las naciones unidas: departamento económico y social: la división estadística. <http://faostat.fao.org>
- [19] Sepúlveda A, Bustamante F, Silvestre J, Suárez S, Orozco N. *Adsorbentes para la eliminación de COVs*. Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción. Cooperación Iberoamericana, Argentina. (2008).
- [20] Rodríguez R, Molina M. *El carbón activado en procesos de descontaminación*. F. Universidad de Alicante, España.
- [21] Bansal C, Goyal M. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA (2005).
- [22] Menéndez J, Martín I. *Types of carbon adsorbents and their production*. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Elsevier (2006), 1-48.
- [23] Baker F, Kirk I, *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York (1992).
- [24] Montes M, Suarez D Menéndez J, Fuente E. *On the nature of basic sites on carbon surface: An overview*. *Carbon* 42 (2004), 1219-1225.
- [25] González-Serrano E. *Estudio de la Activación Química con ZnCl₂ de la Lignina kraft*. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (1996).

- [26] Mui E., McKay G. *Production of active carbons from waste tyres- a review*. Carbon 14 (2004), 2789-2805.
- [27] Rodríguez-Reinoso F. *Retos Actuales en la Síntesis y Aplicación de Carbones Activados*. Plenaria 3, 1° Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA (2009).
- [28] González M., Rodríguez. F., García, A., Marcilla A., *CO2 activation of olive stones carbonized under different experimental conditions*. Carbon 35 (1997), 159-162.
- [29] Molina M, Rodríguez F. *Role of chemical activation in the development of carbon porosity, Colloids and Surfaces*. Physicochemical and Engineering. Aspects 241 (2004), 15-25.
- [30] Molina M, Rodríguez F, Caturla F, Sellés M. *Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid*. Carbon 33 (1995), 1105-1113.
- [31] Lillo M, Cazorla D, Linares A. *Understanding chemical reactions B.E.Tween carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism*. Carbon 41 (2003), 267-275.
- [32] Teng H., Lin, H. *Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO2 activation*. Am Inst Chem Eng, 44 (1998), 1170-1177.
- [33] Hayashi J, Horikawa, T, Muroyama K, Gomes V, *Microporous and Mesoporous*. Materials 55 (2002), 63–68.
- [34] Corcho, B., Olivares M., Fernandez, C., Gome V. Macias, C. *Preparation and Textural Characterization of Activated Carbon from Vine Shoots (Vitis Vinifera) by H3PO4- Chemical Activation*. Applied Surface Science 252 (2006), 5961-5966.
- [35] Lillo M, Cazorla D, Linares A, Beguin F, Clinard C, Rouzaud J, *HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite*. Carbon 42 (2004), 1305–1310.
- [36] González, J., Román, J., Encinar, G., Martínez, F. *Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons*. J. Anal. Appl. Pyrolysis (2009), 134-141.
- [37] Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda I., Muroyama K., Nasir Ani F. *Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃*. Carbon 40 (2002), 2381-2386.

- [38] Ospina-Guarín *Preparation and characterization of activated carbon from castor de-oiled cake* *Tecno Lógicas* 17 (2014), 75-84.
- [39] Cimino G, Cappello RM, Caristi C, Toscano G. *Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants.* *Chemosphere* 61 (2005), 947–955
- [40] A. Zabaniotou, Stavropoulos G, Skoulou V. *Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement.* *Bioresource Technology* 99 (2008), 320–326.
- [41] Karago S, Tay T, Sucay S. *Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption.* *Bioresource Technology* 99 (2008), 6214–6222
- [42] Nunes A, Franca S, Solares L. *Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues.* *Bioresource Technology* 100 (2009) 1786–1792.
- [43] Kurniawan A., Ismadji S. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 826–836 *Potential utilization of Jatropha curcas L. press cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution.*
- [44] *Optimization of preparation conditions for activated carbon from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution* J.M. Salman *Arabian Journal of Chemistry* (2014) 7, 101–108
- [45] Aljundi. H, Jarrah N. *A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake.* *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 33–36.
- [46] R. Baccar, Bouzid J, Feki M, Montiel A. *Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions.* *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009), 1522–1529.
- [47] Ahmed M, Theydan S. *Adsorption of cephalixin onto activated carbons from Albizia lebbek seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations.* *Chemical Engineering Journal* (2012), 211–212.
- [48] Hunsom M, Autthanit C. *Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation*

- with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH.* Chemical Engineering Journal 229 (2013) 334–343.
- [49] Kilic, M. et al. *Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄.* Applied Surface Science 261 (2012), 247– 254.
- [50] Soto F. *Evaluación técnico económica de una planta de carbón activado.* Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico Universidad de Chile, Santiago de Chile (2007).
- [51] Quinlivan L, Knappe P. *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution.* Carbon 40 (2002), 2085–2100.
- [52] Radovic, L, Moreno C, Rivera J. *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions.* Marcel Dekker, New York (2000).
- [19] Sepúlveda, A., Bustamante, F., Silvestre, J., Suárez, S., Orozco, N. *Adsorbentes para la eliminación de COVs. Del libro Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción.* Cooperación Iberoamericana, Argentina. (2008).
- [53] Moreno A, Figueroa D, Hormaza A. *Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz.* Producción + Limpia 7 (2012) pp. 9-18].
- [54] Giraldo, L., García, V., Moreno, C. *Superficial Characterization in Gas and Liquid Phase of Activated Carbon.* Revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Colombia (2008).
- [55] Kwok E, Howes D. *Use of methylene blue in sepsis: A systematic Review.* J. Intensive. Care. Med.21 (2006), 359-363.
- [56] Mehmet D, Ozdemir Y, Alkan M. *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite.* Dyes and Pigments (2007), 75.
- [57] Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J.J, Gaspard S.. *Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation.* Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 1029–1039.
- [58] Giraldo L, García V, Moreno J.C. *Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados* Revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia (2008).

- [59] Stavropoulos G, Zabaniotou A. *Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue*. Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005), 79–85.
- [60] Strelko, V., Malik, D. *Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon*. Journal of Colloid Interface Science, 250 (2002), 213–220.
- [61] Auer E, Freund A, Pietsch J, Tacke T. *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. Applied Catalysis 173 (1998), 259-271.
- [61] Auer E, Freund A, Pietsch J, Tacke T. *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*. Applied Catalysis 173 (1998), 259-271.
- [62] Fierro V, Torné V, Celzard A. *Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization*. Microp. Mesop. Mat. 92 (2006),243-250.
- [63] Rey A. *Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno*. Tesis Doctoral, CSIC (2010).
- [64] Concheso A., Santamaría R., Menéndez R., Jiménez-Mateos J.M., Alcántara R., Lavela P., Tirado J.L. *Iron-carbon composites as electrode materials in lithium batteries*. Carbon 44 (2006), 1762-1772.
- [65] Baccar R, Bouzid J, Feki M, Montiel A. *Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions*. Journal of Hazardous Materials 15 (2009), 152-162.
- [66] Aljundi, I., Jarrah, N. *A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake*. Appl. Pyrolysis 81 (2008), 33–36.
- [67] Karagoz, S.Turgay T, Suat U. *Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption*. Bioresource Technology 99 (2008), 6214–6222.
- [68] Nunes A, Franca S, Solares L. et al. *Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues*. Bioresource Technology 100 (2009), 1786–1792.
- [69] Kurniawan, A., Ismadji, S. *Potential utilization of Jatropha curcas L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation*:

- Application in methylene blue removal from aqueous solution.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42 (2011) p.p. 826–836.
- [70] Ospina, M., Buitrago, R., D. López, P., *Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera.* Tecno Lógicas 17 (2014), 75-84.
- [71] Loannidou, Zabaniotou, A. *Agricultural residues as precursors for activated carbon production from olive stones.* / Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) p.p. 1966–2005.
- [72] López, J. Martínez. F., Rodríguez F. *Preparation and characterization of active carbons from olive stones.* Carbon 18 (1980), 413-418.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA



"Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa"

Mahatma Gandhi

En este capítulo, se presentan los materiales, reactivos y equipo empleados y los métodos utilizados para llevar a cabo la realización de este trabajo de tesis. Por un lado, se trata la activación del carbón, partiendo desde la preparación del material precursor, donde se extrajo el aceite de ricino residual contenido en la torta de extracción, así como los pasos para impregnarlo y pirolizarlo.

Posteriormente se abordan las técnicas de caracterización con las cuales se obtuvo la información referente a las características físicas y químicas del material precursor y de cada una de las muestras de carbón obtenidas a diferentes temperaturas.

A su vez, se calculó el porcentaje de pérdida en peso del carbón activado con respecto al material precursor en cada activación. Finalmente, se describen las condiciones empleadas para la determinación de la capacidad de adsorción de los materiales preparados.

2.1 Preparación del Carbón Activado.

El material precursor que se utilizó para la obtención de carbón activado a partir de un residuo lignocelulósico fue la torta obtenida como desecho tras la extracción de aceite de ricino de las semillas de higuera de especie roja. Estas semillas se obtuvieron en la región del valle de Atlixco, dicha zona es un lugar templado con clima subtropical, donde la semilla se reproduce de manera silvestre y crece en abundantes cantidades.



Figura 2.1 Residuo de extracción de aceite de ricino.

La extracción del aceite de ricino se llevó a cabo en un filtro prensa marca Amex-plus (expeller) de 5.6 Kw (61rpm) a una temperatura de 220°C utilizando semilla de higuierilla de especie roja previamente triturada. A partir de este proceso se obtuvo por un lado, el aceite con sólidos finos y por otro, como residuo la torta de extracción (figura 2.1) utilizada para la preparación de carbón activado.

2.1.1 Pre tratamiento del material precursor.

La primera etapa del trabajo consistió en la preparación del material precursor, en este caso, la torta obtenida a partir de la extracción de aceite por prensado de semilla roja de higuierilla.

Se empleó un kilo de este material, el cual se maceró en 400 mL de metanol durante 10 días, con la finalidad de extraer el aceite residual que tuviera, y evitar así que este interfiriera en el proceso de activación. Una vez transcurrido el tiempo de maceración, se procedió a secar la torta a temperatura ambiente durante 48 horas. Una vez secada la torta, se continuó con su trituración en un tamiz de porcelana para tamizarlo posteriormente en tamices marca Mont Inox, con un tamaño de malla 20-40 (0.850mm-0.425mm).

Para la activación química del carbón, se utilizó K_2CO_3 anhidrido en su presentación en polvo marca Reactivos Químicos “Meyer”, con una pureza del 99%, y se preparó una disolución acuosa 0.5 M empleando agua desionizada a temperatura ambiente.

2.1.2 Activación del carbón.

La metodología empleada para llevar a cabo la realización de este trabajo estuvo basada en trabajos experimentales realizados por otros autores, y principalmente por el estudio elaborado por Yong-Sun *et al.* [1].

Se empleó una cantidad equivalente en peso del material precursor y carbonato de potasio en una relación 1:1 y se dejó remojando durante 24 horas a temperatura ambiente.

Posterior a la impregnación, se secó el material en una estufa a 110°C durante 12 h., Acto seguido, se tamizó nuevamente para tener un tamaño de partícula homogéneo en el momento de carbonizar.

A continuación, se colocó una porción de 5 g del material precursor ya impregnado en un reactor de cuarzo de lecho fijo, el cual se introdujo en un horno abatible y se trató a temperaturas de 500, 600, 700, 800 y 900°C, respectivamente. El tiempo de carbonización fue de 2 horas en una atmósfera inerte (N₂).

Finalmente, se realizó un lavado a cada una de las muestras por separado, con agua desionizada a 60°C en un matraz kitazato, hasta alcanzar un pH de 9, y se secó en una estufa a 110°C por 2 horas. En la figura 2.2 se puede apreciar de manera simplificada el proceso de activación.

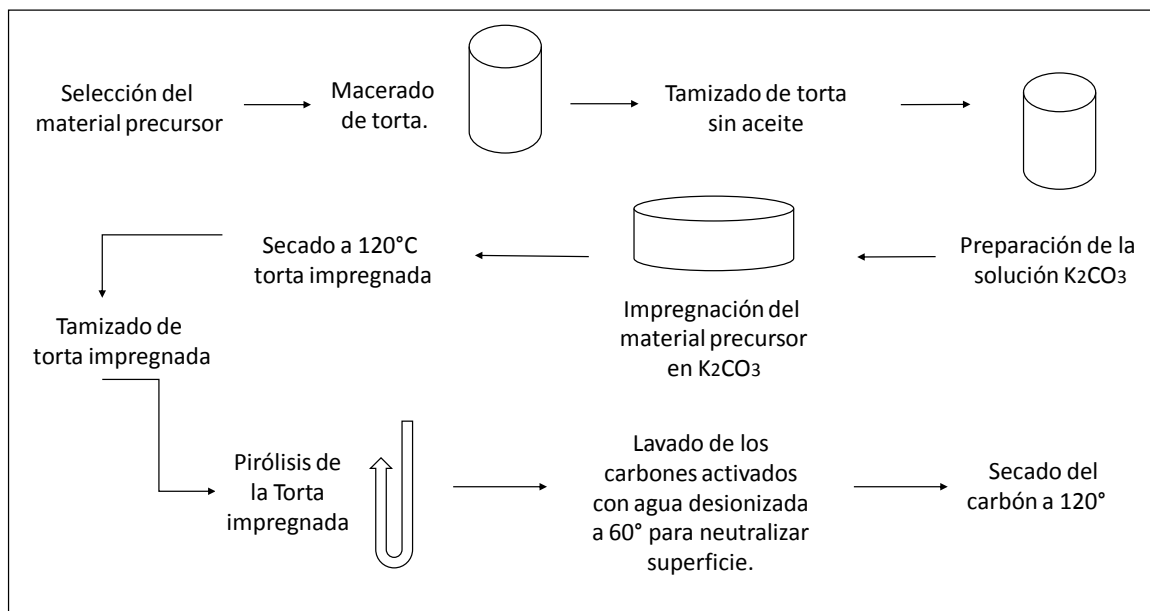


Figura 2.2 Proceso de preparación para la obtención del carbón.

Para fines prácticos de identificación de cada muestra, se nombró con una nomenclatura específica a cada muestra, indicando CA-500 a la muestra preparada a 500°C, de igual manera se nombraron a las muestras CA-600, CA-700, CA-800 y CA-900 atribuyendo el nombre a la temperatura empleada para la carbonización de la muestra.

2.2 Caracterización del material precursor y carbón activado

2.2.1 Análisis termogravimétrico.

El Análisis termogravimétrico (ATG) y la primera derivada del termograma miden la cantidad y tasa de cambio en el peso de una muestra

como una función de la temperatura y el tiempo, respectivamente; en una atmósfera controlada. El material precursor (torta de extracción de aceite de ricino) fue sometido a dicho análisis para conocer su estabilidad térmica y los cambios o pérdidas en peso dependiendo de la temperatura utilizada en el proceso. Este análisis se realizó en un equipo marca TGAi-1000 Instrument Specialists Incorporated (figura 2.3), utilizando un flujo de N_2 a 40 mLmin^{-1} , una rampa de calentamiento de 10°Cmin^{-1} y un intervalo de temperatura de 25 a 1000°C .



Figura 2.3 Equipo para Análisis Termogravimétrico.

2.2.2 Determinación de área específica de los carbones activados.

La determinación del área específica de los carbones obtenidos se realizó mediante la adsorción-desorción de N_2 a -196°C aplicando la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T) [2], en la que se mide el volumen de una monocapa de moléculas de nitrógeno que cubren una superficie [3]. Para dicha determinación se empleó el equipo Micromeritics ChemiSorb modelo 2750 (figura 2.4).



Figura 2.4 Equipo utilizado para la medición del área específica.

La preparación de las muestras consistió en la eliminación de humedad que absorbiera del ambiente, empleando una estufa marca Binder a 100°C por durante 12 hrs.

En cuanto a la técnica de análisis, se requirió flujo de 30% de N₂ y 70% de He para medir el área, complementando el análisis con N₂ líquido a -196°C para propiciar la adsorción de moléculas de N₂ y formar así una monocapa de adsorbato.

2.2.3 Difracción por Rayos X.

Las muestras de carbón activado a diferentes temperaturas se analizaron mediante la técnica de Difracción de Rayos X en un Difractómetro Bruker Discover (figura 2.5) que emplea una radiación de K α , en un intervalo de 5 a 70° de 2 Θ . Para identificar las fases presentes en las muestras se utilizaron las fichas Cristalográficas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards) como base de datos.

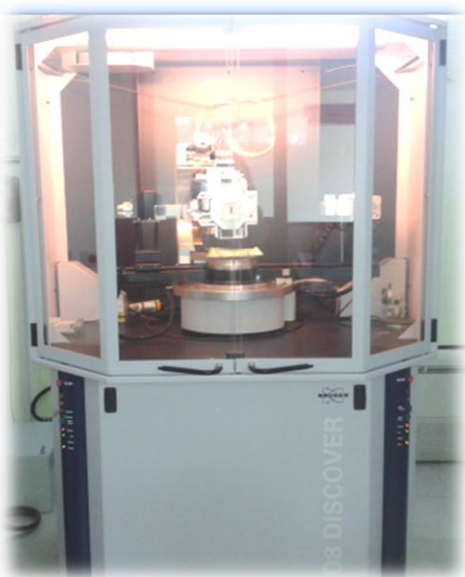


Figura 2.5 Equipo de Difracción de Rayos X.

2.2.4 Espectroscopia de Energía Dispersada.

Se determinó la composición química elemental de las muestras mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersada (EED) que se realiza a la par con la Microscopia Electrónica de Barrido, en la cual se identifica la morfología de las muestras. Para dichos análisis se empleó el microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5610LV (figura

2.6). Para dicho análisis se colocaron las muestras sobre una cinta de carbón para ser fijadas en las placas que portaron las muestras dentro del equipo.



Figura 2.6 Microscopio Electrónico de Barrido.

2.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido.

Para la comprobación de formación de superficie porosa en el carbón activado se realizó un análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), realizado a la par con el análisis EED. Las imágenes obtenidas se tomaron en al menos dos zonas diferentes para obtener la mejor imagen. La muestra sin tratamiento también fue analizada como medio de comparación.

2.3 Determinación de la Capacidad de Adsorción.

Para la realización de dicha determinación se tomó como base el trabajo realizado por Altenora *et al.* donde inicialmente se preparó una solución a una concentración de 500 mgL^{-1} con agua desionizada a pH 7.0 [4].

A partir de una solución estándar de 500 mgL^{-1} de azul de metileno en polvo, se realizaron diferentes disoluciones para obtener concentraciones de 1, 5, 10, 25, 30, 40, 50, 75, 100 y 125 mgL^{-1} . Para la determinación del colorante se construyeron curvas de calibración con las disoluciones mencionadas anteriormente mediante espectrofotometría de Ultravioleta-Visible, (UV- Vis), en un espectrofotómetro Uv-Vis Perkin-Elmer-Lambda (figura 2.6) empleando una longitud de onda correspondiente a la absorción máxima del Azul de Metileno ($\lambda_{\text{máx.}}=650\text{nm}$).

Las pruebas de adsorción se realizaron suspendiendo 0.75 g de cada muestra del adsorbente en 25 mL de azul de metileno con una concentración

de 125 mgL^{-1} , pH del adsorbente fue de 9 y pH neutro del indicador. Dichas pruebas se realizaron en un vaso de precipitado de 50 mL de volumen, con un agitador magnético sobre una parrilla con agitación constante y a temperatura ambiente (25°C). El tamaño de partícula utilizado para la prueba fue entre 0.25-0.75 mm. Para retirar el carbón de la disolución se utilizó una centrifuga y tubos de ensaye de plástico para precipitar el carbón y así verter el azul de metileno en un portamuestras de cuarzo (figura 2.8) para introducir la muestra en el espectrofotómetro. Se consideraron intervalos de tiempo para medir la eficacia de adsorción, desde 0, 3, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72 y 90 minutos para considerar el tiempo como variable en la adsorción. Finalmente, se construyeron curvas de absorción para una visualización práctica de los resultados obtenidos.



Figura 2.7 Espectrofotómetro Uv-Vis utilizado para las pruebas de adsorción de azul de metileno después de contacto con carbón activado.

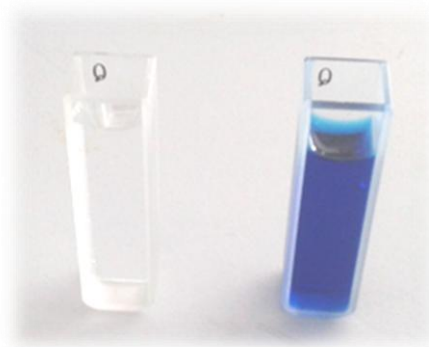


Figura 2.8 Celdas de cuarzo utilizadas para la medición de absorción de azul de metileno en el equipo UV-Vis.

2.4 Bibliografía.

- [1] Sun, Y., Yang, G., Wang, Y. *Production of Activated Carbon by K₂CO₃ Activation Treatment of Furfural Production Waste and its Application in Gas Storage*. Environmental Progress & Sustainable Energy 30.
- [2] Brunauer, S., Emmet, P., Teller, E. *Adsorption of Gases y Multimolecular Layers*. Bureau of Chemistry and Soils (1938) 309.
- [3] Cordero T. *Técnicas de caracterización de materiales de carbono: desde los nanotubos a las sustancias húmicas. Caracterización de la porosidad y química superficial de carbones activos*. Universidad de Zaragoza,(2006).
- [4] Altenora, S., Carenea, B., Evens E., Lambert, J., Ehrhardt, J., Gasparda, S. *Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation*. Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 1029–1039.

CAPÍTULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



“Un comienzo no desaparece nunca, ni siquiera con un final”

Harry Mulisch

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo a partir de la activación química y pirólisis del material precursor, los cuales son el rendimiento en porcentaje (en peso) de carbón activado que se obtuvo después la carbonización, así como los análisis realizados a éstos para llevar a cabo la caracterización del producto, considerando las temperaturas de carbonización la variación entre cada muestra de carbón. Dichos análisis consistieron en la determinación de la estabilidad térmica del residuo de extracción de aceite como material precursor; a partir de la activación, se realizaron las técnicas de Espectroscopia de Energía Dispersa y Difracción de Rayos X para conocer los compuestos existentes en la torta de extracción y en las muestras de carbón activado, se identificaron sus morfologías mediante la Microscopia Electrónica de Barrido y se determinó el área específica de cada muestra con un análisis de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C .

Finalmente, se comprobó la eficiencia de los adsorbentes para uso en remoción de colorantes orgánicos en medio acuoso utilizando azul de metileno como indicador y la concentración final se comparó con la inicial utilizando un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible.

3.1 Preparación del material precursor y cuantificación de aceite contenido.

El material precursor utilizado para la producción de carbón activado fue el residuo generado tras el prensado mecánico de la semilla de higuera para la obtención de aceite de ricino. En dicha extracción, se obtienen dos productos, el aceite en crudo conteniendo sólidos finos y la torta, los cuales se tienen contabilizados en una cantidad de 44% de aceite y un 54% de torta de extracción [1].

Una vez que se seleccionó el residuo a utilizar, se optimizó para que tuviera la textura y las condiciones necesarias para realizar la activación química del carbón, lo cual consistió básicamente en eliminar el aceite que pudiera contener después de la extracción mediante maceración. En la figura 3.1 se puede apreciar la comparación visual de la torta tal como se obtuvo de la extracción de aceite y aquella que se maceró.



Figura 3.1 Torta de extracción antes y después de la maceración con metanol.

Posteriormente a dicha maceración, se logró eliminar una cantidad favorable de aceite contenido en el residuo, obteniendo 93.8% de residuo y 6.2% de aceite eliminado (figura 3.2), esta parte se comprobó tras la recuperación del metanol empleado, coincidiendo con los porcentajes reportados anteriormente sobre los remanentes de aceite obtenidos en la torta de extracción [2]. Donde se reportó que la cantidad remanente de aceite de ricino contenido en la torta de extracción oscila entre 5 y 7 %.



Figura 3.2 Recuperación de metanol y aceite eliminado de la torta de extracción.

3.2 Caracterización del material precursor y del carbón activado.

3.2.1 Análisis termogravimétrico del material precursor.

La composición química del precursor tiene una influencia importante en la degradación térmica de los carbones activados preparados a partir de materiales lignocelulósicos. De acuerdo a lo que se ha reportado anteriormente [3], estos residuos están compuestos por celulosa, hemicelulosa, y lignina, por

lo cual, fue preciso conocer la estabilidad térmica que presentó el material precursor, de acuerdo a su composición química, para establecer las temperaturas de pirólisis del material.

Esta técnica permite caracterizar las muestras que exhiben pérdida de peso debido a la descomposición, oxidación, deshidratación o en la aplicación de calor en presencia de atmósfera de aire o inerte. Las mediciones de pérdida de peso se utilizan principalmente para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad térmica a una temperatura de hasta 1000°C [4].

En la figura 3.3 se presenta el termograma del residuo de extracción de aceite de ricino, así como la primera derivada de la curva para indicar la velocidad de pérdida o ganancia en peso e identificar con más facilidad las temperaturas inicial y final durante el análisis.

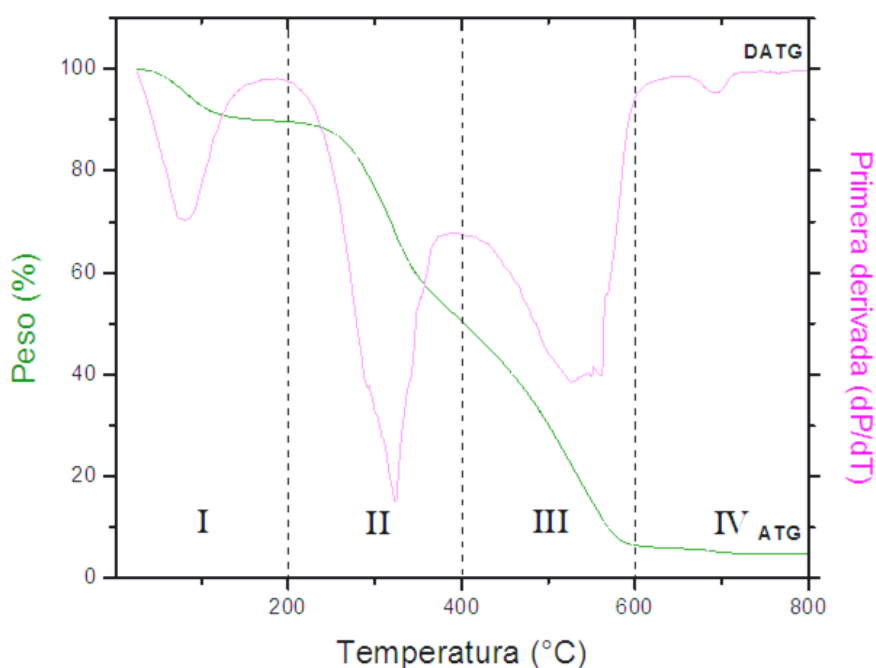


Figura 3.3 Análisis termogravimétrico realizado al material precursor con N₂.

En el estudio de la descomposición térmica se encontró una primera etapa de descomposición, indicando la primera pérdida en peso a los 90°C, la cual se atribuyó a la eliminación de humedad y materia volátil orgánica

asociado al material precursor. Apoyándose en grafica generada por la primera derivada del análisis termogravimétrico (DATG), se determinó la segunda etapa de descomposición, la cual indica que entre 285°C hasta 350°C, se asoció esa pérdida en peso con la descomposición térmica de la hemicelulosa, como se reportó anteriormente [5].

A la par, se presentó la degradación de la lignina como tercer componente, de la cual González *et al.*[6], enfatizaron que la volatilización de este componente se presenta generalmente a temperaturas más elevadas debido a que es más termoestable, a comparación de la celulosa y hemicelulosa. En dicho trabajo se reportó la volatilización de la lignina desde 250°C hasta 500°C, y en algunos casos hasta 800°C, dependiendo de la cantidad de lignina presente en los diversos materiales lignocelulósicos. En el caso de este trabajo, pudo apreciarse que la torta residual continuó la volatilización de este componente durante la etapa III y hasta la etapa IV apoyándose en el diagrama de DATG, donde se aprecia un decaimiento de peso hasta los 680°C atribuyéndose a la continuación de la eliminación de lignina hasta dicha etapa. Lo cual se muestra acorde a los resultados reflejados en la tabla 3.1, donde se manifiesta el porcentaje de peso perdido conforme a la temperatura incrementada en el análisis termogravimétrico.

Tabla 3.1 Porcentaje en peso perdido durante el análisis termogravimétrico realizado al material precursor.

Etapa	Ti (°C)	Tf (°C)	Pérdida en peso (%)
I	25	200	10
II	200	400	39
III	400	600	45
IV	600	800	2

3.2.2 Rendimiento en peso del carbón activado.

A partir de la activación química realizada a la torta de extracción de aceite de ricino, se llevó a cabo una pirólisis a diferentes temperaturas, de 500°C hasta 900°C sin variar el tiempo de carbonización, el cual fue 2 horas

para todas las muestras. En la tabla 3.2 se presenta el rendimiento en peso con respecto a la torta que se obtuvo después de la pirólisis del material precursor una vez impregnado con K_2CO_3 y el lavado que se realizó posterior a dicha carbonización para neutralizar el carbón. Se observó que a medida que incrementó la temperatura de activación, hubo un incremento en la pérdida de peso de la muestra carbonizada, debido a la volatilización de compuestos en la superficie del material precursor.

El rendimiento del carbón preparado corresponde a la proporción del peso final entre el peso inicial en el proceso de carbonización, el cálculo de dicho porcentaje se llevó a cabo con base en la ecuación (1):

$$\text{---} \quad (1)$$

Donde W_f indica el peso final de la muestra después del tratamiento y W_0 indica el peso inicial del material precursor impregnado con el agente químico para su activación [7].

Tabla 3.2 Pérdida de peso del carbón activado posterior a pirólisis y lavados.

	Torta impregnada antes de carbonizar (g)	CA después de carbonizar (g)	Peso perdido durante la activación (%)	CA después de lavados (g)	Peso perdido al final del proceso (%)
CA-500	5	3.562	28.76	1.115	77.70
CA-600	5	3.479	30.43	1.113	77.74
CA-700	5	3.359	32.82	1.063	78.74
CA-800	5	2.800	44.00	0.832	83.36
CA-900	5	1.608	48.62	0.694	86.12

Estos resultados mostraron concordancia con el trabajo reportado por *Ahmed et al*, donde se habló de un porcentaje similar de pérdida de peso al impregnar material lignocelulósico y carbonizarlo empleando una metodología similar a la utilizada en este trabajo para activar carbón, donde se obtuvo de un 22.48% a un 26.19% en porcentaje de peso final obtenido con respecto al material precursor [8] así también, *Foo et al*. reportaron como resultado de su proceso de activación un 14.22% en porcentaje de peso final al activar carbón con K_2CO_3 [9].

3.2.3 Análisis Químico Elemental mediante Espectroscopia de Energía Dispersa (EED).

En esta parte, se presentan espectros obtenidos a partir de la espectroscopia de energía dispersa que se realizaron al material precursor empleado para la producción de carbón activado y las muestras activadas que se prepararon a diferentes temperaturas, con el fin de conocer su composición elemental presente en dichas muestras.

Además, la composición elemental obtenida se empleó para la posterior identificación de fases cristalinas existentes tanto en la materia prima como en los carbones activados.

En primer plano, se presentan los resultados que corresponden al análisis del residuo utilizado como material precursor, continuando con las muestras de carbón activado a diferentes temperaturas.

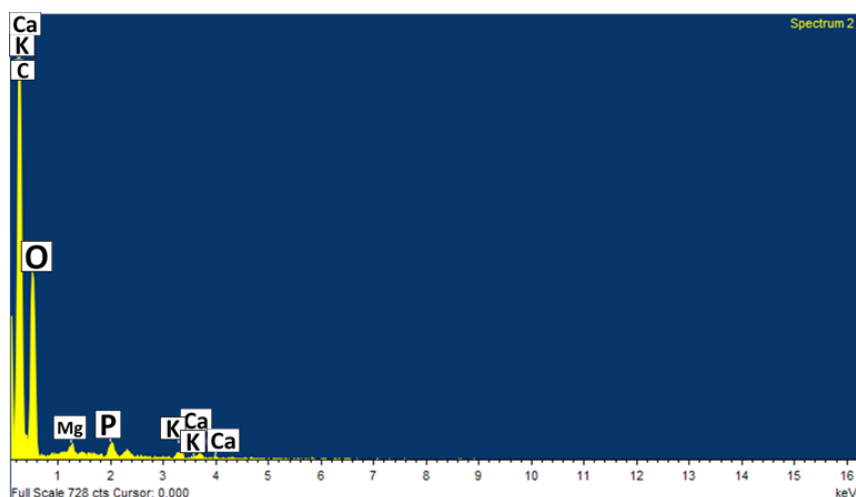


Figura 3.4 Espectro obtenido tras el análisis EED al material precursor.

En la figura 3.4 se muestran los elementos identificados, donde destacan el C, O, Mg, P, K y Ca, los cuales se muestran en la tabla 3.3, donde se presentan los promedios de los elementos encontrados en el análisis al material precursor promedios calculados a partir de los porcentajes obtenidos en el análisis de la composición elemental del material precursor.

Para obtener los datos de la tabla, se tomaron en cuenta tres zonas de análisis en la misma muestra, a fin de obtener un porcentaje representativo en cada caso.

Tabla 3.3 Análisis Elemental del residuo de extracción de aceite.

Muestra	%C	%O	%Mg	%K	%S	%Ca	%P
Material precursor	45.51	51.16	0.54	0.66	0.45	0.80	1.02

En dichas zonas analizadas se tuvo como resultado la presencia los de compuestos inorgánicos Mg, K, S y P, los cuales se consideran como macronutrientes que entran en la plantas en forma de iones disueltos en el agua que la planta absorbe por la raíz [10].

En la tabla 3.4 se presentan los resultados de la composición elemental de los carbones activados a diferentes temperaturas.

Tabla 3.4 Análisis Elemental de las muestras de carbón activado a 500-900°C.

Muestra	%C	%O	%Mg	%K	%Ca	%P	%Si
CA-500	70.62	22.89	0.61	4.72	0.61	0.25	0.29
CA-600	25.02	42.22	5.14	13.92	13.25	1.6	-
CA-700	79.83	14.78	1.1	0.29	2.39	0.81	-
CA-800	62.56	23.29	2.69	4.74	4.17	-	0.91
CA-900	87.48	9.16	0.68	0.32	1.62	0.37	0.07

En este análisis realizado a los carbones activados, predominó la presencia de C y O, teniendo mayores porcentajes en peso en las muestras a comparación de otros compuestos, y corroborando así que las muestras analizadas se trataron de materiales carbonosos; además existió reciprocidad entre los elementos encontrados en el material precursor y las muestras de carbón activadas posteriormente. Sin embargo, hubo variaciones de porcentaje en peso respecto a la torta y al resto de las muestras.

En la muestra CA-500, los elementos de mayor cantidad, después del C y O, fueron K y Ca, indicando que dichos elementos se modificaron en una proporción mínima, considerando que la temperatura de carbonización no fue tan elevada, y prevalecieron debido a que son macronutrientes, existentes de manera importante en la estructura de la planta para transporte de minerales y soporte en la raíz [11].

En el carbón CA-600 continuó un elevado porcentaje de K, atribuyéndose también a la mínima eliminación del agente activantes en la muestra, por lo cual sigue presente dicho elemento.

En cuanto a la muestra CA-700, se notó un cambio significativo de la composición elemental del carbón, debido a la disminución de Mg, K y Ca, continuó también el bajo porcentaje de P.

Para la muestra de carbón CA-800, se obtuvo nuevamente, como resultado la variación de los porcentajes de existencia de Mg, K y Ca, en esta muestra, se observó que no hubo presencia de P como en las dos muestras anteriores; sin embargo, hubo presencia de Si y Fe en la superficie del carbón, estos micronutrientes son de gran importancia para la planta, y se ven expuestos a temperaturas más elevadas a causa de la volatilización de otros componentes [12].

Por último, en la muestra CA-900, disminuyó la cantidad de los elementos encontrados en la superficie de la muestra CA-800, mostrando una relevancia en la cantidad porcentual de C existente. En los casos donde no se encontraron compuestos o se presentó una variación importante en los porcentajes de peso, se debió al análisis realizado, debido a las diversas zonas de mapeo en las cuales suele variar la cantidad de compuestos químicos presentes en las muestras, pero es probable que dichos compuestos se encuentren en otras zonas del carbón, debido a que siguieron encontrándose esos elementos en otras muestras de carbón consecutivas.

La figura 3.5 representa los espectros que se obtuvieron al realizar la espectrometría de dispersión de energía de rayos X que se empleó para analizar el carbón activado.

Es muy importante conocer la composición elemental de los materiales, ya que puede emplearse como un punto de partida en cuanto a la interpretación de otros análisis, tal es el caso de una difracción de rayos X, en donde es de utilidad conocer esta información para poder realizar una identificación de fases cristalinas que pudiera contener el material precursor y el carbón activado.

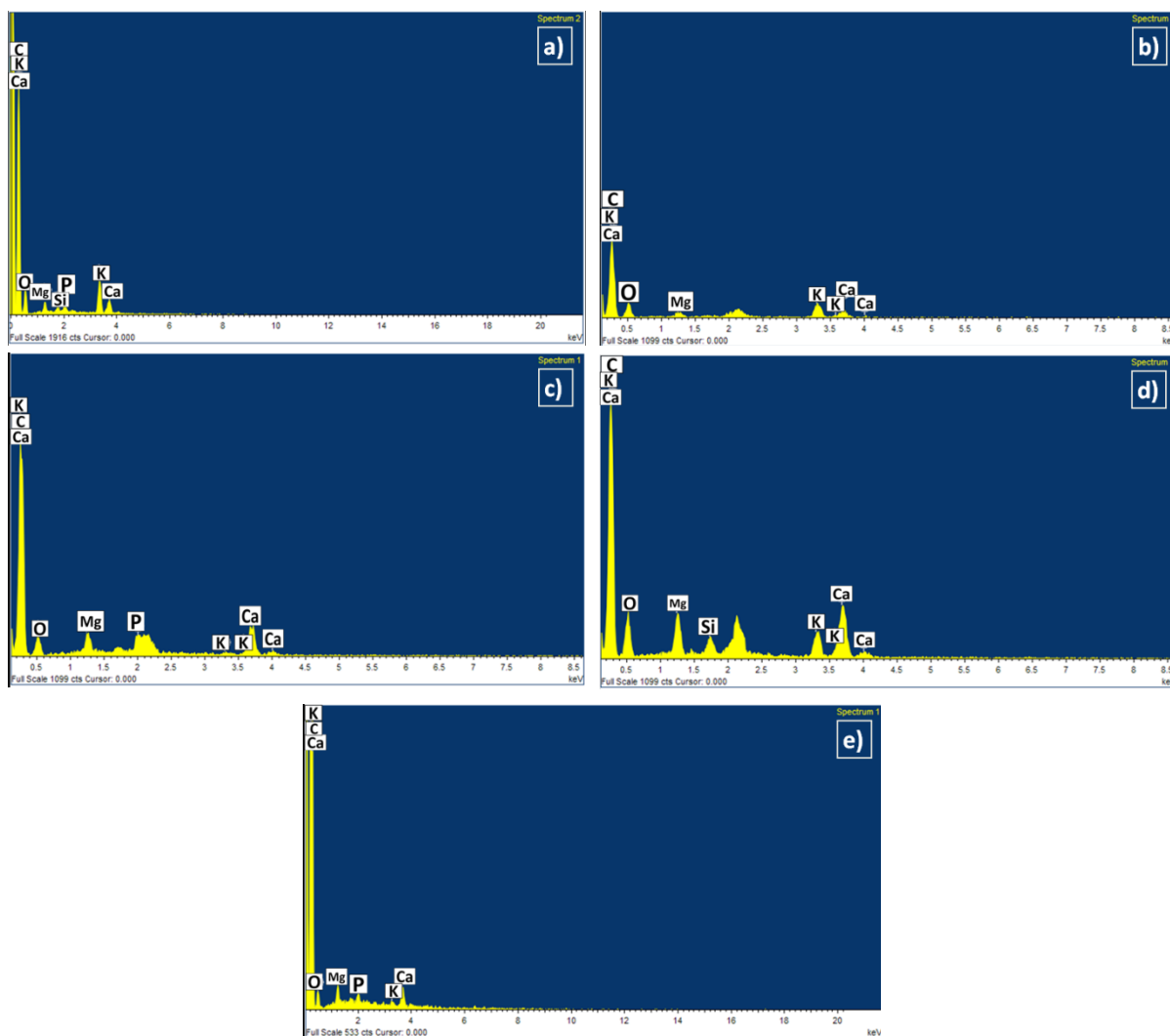


Figura 3.5 Espectros obtenidos en análisis elemental (EDS) para las muestras **a) CA-500, b) CA-600, c) CA-700, d) CA-800 y e) CA-900.**

3.2.4 Identificación de las fases cristalinas presentes.

En este apartado, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X para determinar la naturaleza cristalina o amorfa del material precursor sin modificación después de su generación y después de ser pretratado (macerado), además de cada una de las muestras de carbón activado una vez realizada la etapa de activación. Así mismo, se determinaron las fases cristalinas presentes en dicho material para conocer los compuestos existentes en la muestra. Para la identificación de dichos compuestos, se partió de los análisis elementales que se han reportado anteriormente, además del empleo de las fichas cristalográficas JCPDS.

Con respecto a la torta residual, se realizó un análisis por DRX para conocer su composición química y su estructura. En la figura 3.6 se presenta su espectro, en el cual pudo observarse que presenta en su estructura compuestos inorgánicos, tales como CaCO_3 (PDF #88-1807), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (PDF #86-2336) y orgánicos como la celulosa (PDF #50-2241). Las fases cristalinas que se presentaron en las muestras concentran elementos como Ca, Mg, K y P, compuestos presentes en la semilla y que coinciden con los encontrados en el análisis de espectroscopia de energía dispersa y en bibliografía [13], en donde se detalla que la presencia de compuestos inorgánicos en la biomasa se debe a la lixiviación de productos en el terreno, y por macronutrientes (elementos tales como Ca, P, Mg, K, Ni) existentes en iones disueltos en agua que la planta absorbe [14].

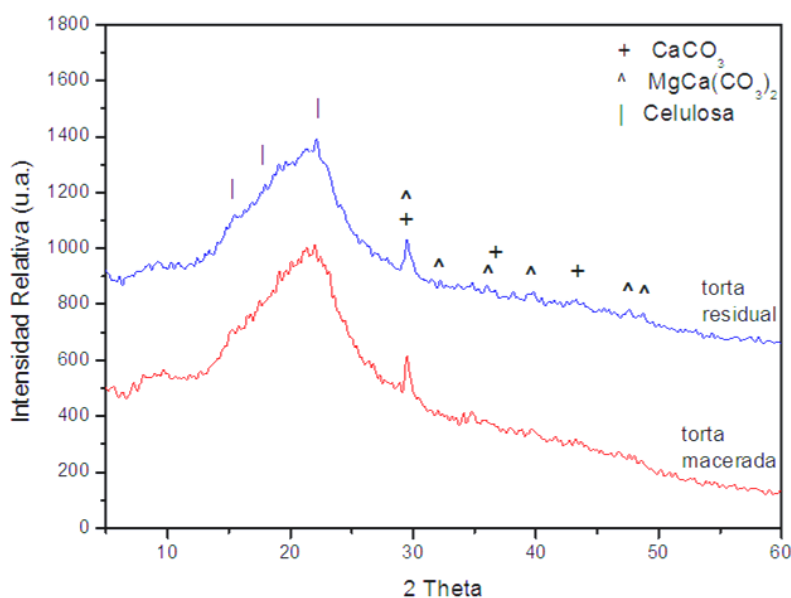


Figura 3.6 Espectros de Difracción de Rayos X del residuo sin pretratamiento y del residuo macerado.

Se llevaron a cabo los análisis de las dos muestras de la torta de extracción (macerada y sin macerar), para poder comparar la composición y compuestos cristalinos que pudieran presentar de manera distinta; sin embargo, como pudo apreciarse en la figura 3.6, no hubo diferencias significativas entre ambas muestras, considerando así que la estructura inicial de la torta de extracción se conservó después de ser macerada con alcohol metílico.

En segunda instancia, se realizó el análisis de las muestras de carbón activado una vez carbonizado a diferentes temperaturas entre 500°C y 900°C, en las cuales hubo pérdidas considerables de los componentes del material precursor. En el caso de la celulosa, no se presentó su espectro en estas muestras, debido a que su descomposición toma lugar a los 300°C, por lo cual, las muestras preparadas de carbón activado con temperaturas mayores a los 500°C no poseen dicho compuesto cristalino [15]. En cuanto a la hemicelulosa (descomposición a 300°C) y la lignina, que continuó su descomposición hasta los 700°C, no pudieron apreciarse en los análisis realizados por esta difracción, ya que no son compuestos cristalinos.

Con respecto a los resultados obtenidos tras el análisis, se encontraron compuestos como KCl (PDF #72-1540), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (PDF #86-2336), CaO (PDF #17-0912) y MgO (PDF #780430); los cuales están representados en la figura 3.6, y que coinciden con los elementos detectados por el análisis químico elemental (EED) realizado anteriormente.

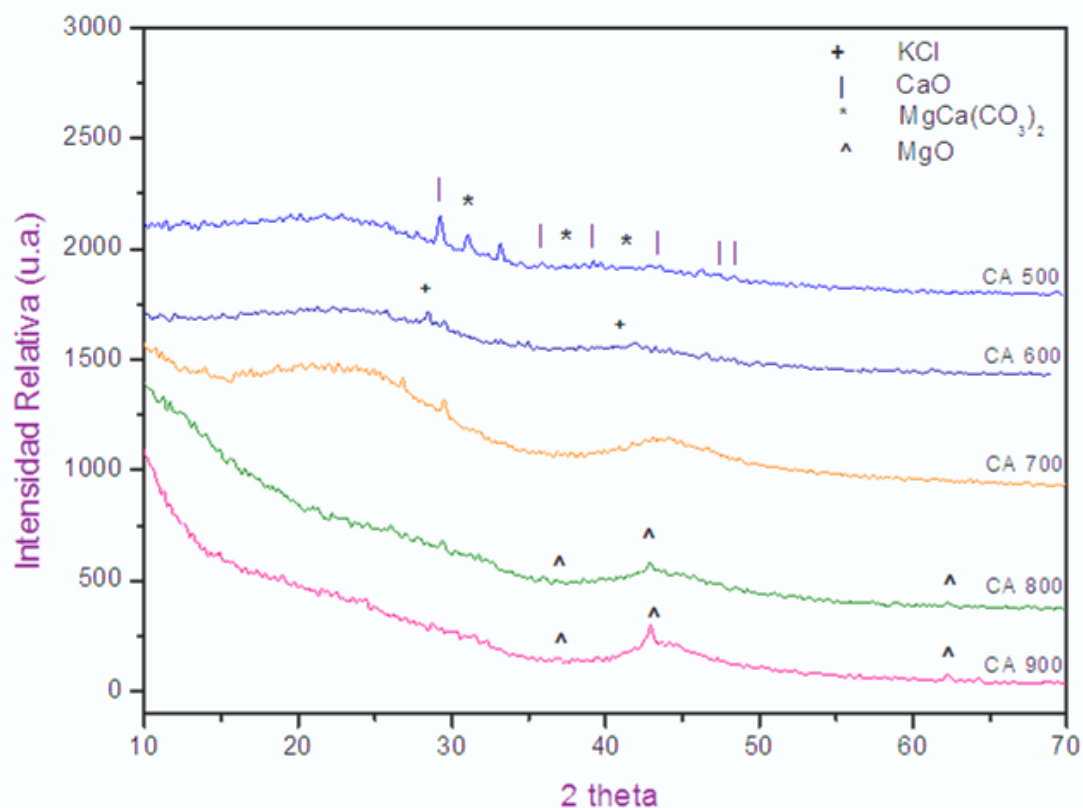


Figura 3.7 Espectros de Difracción de Rayos X de las muestras de carbones activados a temperaturas de 500 a 900°C.

En esta parte del análisis, se tomó como parámetro de variación solamente la temperatura de carbonización del material precursor impregnado, ya que el tiempo de macerado, tratamiento térmico y el lavado final se realizó de la misma manera para todas las muestras. En el caso de la reflexión presentada entre 20°-30° de 2-theta, ésta corresponde a la estructura formada por la apilación de arreglos aromáticos en forma de capas.

El ensanchamiento de esta señal se debe a las pequeñas dimensiones de los cristales perpendiculares a las capas aromáticas, este “hombro” se forma sobre todo en la muestra CA-700 y en menor predominancia en las muestras CA-500 y CA-600, esto permitió inferir que en estas muestras se encuentran presentes señales características de compuestos aromáticos, lo cual no es visible en las muestras CA-800 y CA-900.

En cuanto a los compuestos inorgánicos encontrados, la dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), se mantuvo presente desde el análisis del material precursor, hasta la activación de carbón a 500°C. El cloruro de potasio se vio formado a 600°C y el óxido de calcio se formó a partir de la existencia de la dolomita en el material precursor.

Finalmente, y solo con fines de comparación, el difractograma obtenido a partir de la activación del residuo de higuera, fue un espectro muy similar al mostrado en la figura 3.8, en donde el inciso a) representa los difractogramas de rayos X de varios tipos de material de carbono (el difractograma encerrado, corresponde a la muestra de carbón activado en dicho trabajo reportado) [16] e inciso b) son los patrones de DRX de muestras de carbón activado empleados como soportes de heteropoliácido para la deshidratación de glicerol (inciso 1 corresponde al espectro del carbón activado sin heteropoliácido) [17], en el cual se representaron los difractogramas de rayos X de varios tipos de material de carbono.

De esta manera, podría afirmarse que el producto obtenido tras la carbonización después de 700°C de carbonización corresponde a un material considerado como carbón activado.

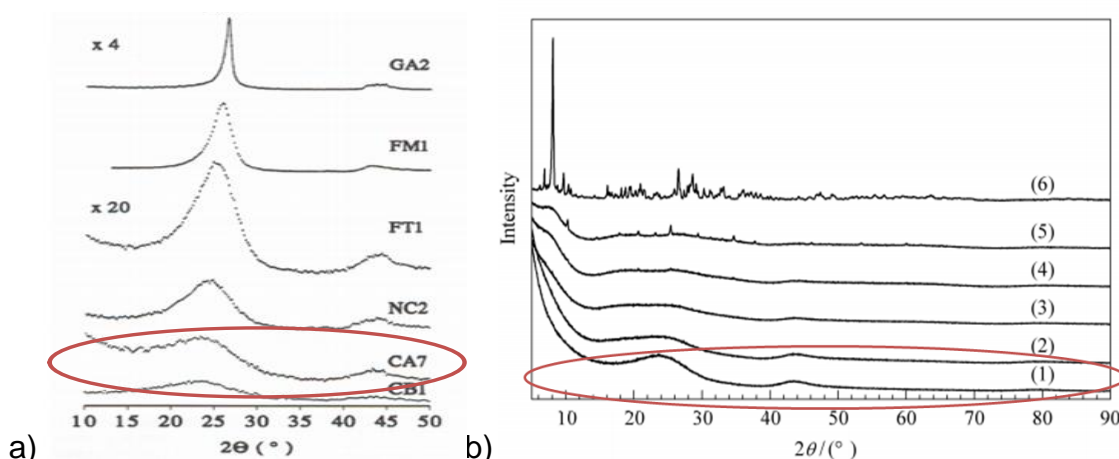


Figura 3.8 Difractogramas de distintos materiales carbonosos (destacando los correspondientes a carbones activados)

3.2.5 Determinación del área específica por análisis de adsorción-desorción de N_2 .

Una parte esencial en la realización de esta tesis fue conocer la calidad de los carbones activados que se prepararon, y una de las características más importantes de un material adsorbente es conocer el área específica de dicho material. Para conseguirlo, se optó por analizar las muestras de carbón activado con el método de adsorción-desorción de N_2 a $-196^{\circ}C$ para determinar el área específica mediante el cálculo empleando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (mejor conocida como B.E.T.).

En la tabla 3.5 se resumen los resultados de la caracterización respecto al área específica de la superficie del material precursor y de los carbones activados, donde las áreas específicas reportadas fueron similares a las de este trabajo, mostrando coincidencia al incrementar la temperatura, se incrementó el área específica [18]. *Sudaryanto et al.* [19] obtuvieron un área específica de $1080m^2g^{-1}$ al activar químicamente durante dos horas con temperaturas entre 750 y $900^{\circ}C$. Tras comparación de estudios reportados anteriormente, los cuales mostraron concordancia en temperaturas empleadas de carbonización, se consideraron los parámetros de temperatura para este trabajo[20], donde se confirma que, al aumentar la temperatura de carbonización, se desarrolló de mejor manera la estructura de los poros,

debido a una mayor eliminación de compuestos volátiles del carbón, traduciéndose en un aumento del área específica.

Tabla 3.5 Área determinada por el método BET para las muestras de carbón activado de 500 a 900°C.

Muestra	Material precursor	CA-500	CA-600	CA-700	CA-800	CA-900
Superficie (m ² g ⁻¹)	3.19	77.619	211.553	743.468	870.513	1014.561

Estos resultados permitieron apreciar el área inicial que presentó el material precursor, donde pudo observarse que el área específica fue bastante baja, por lo cual la torta de extracción sin tratamiento no puede considerarse como un material biosorbente sin ser sometido a un proceso para transformarlo en carbón activado, y así, incrementar su área específica, como pudo corroborarse con los resultados de los carbones obtenidos.

En contraste con este trabajo, de acuerdo a estudios reportados, se han realizado activaciones superiores a 900°C, donde las condiciones de activación son semejantes entre sí y fueron empleados materiales lignocelulósicos para la activación de carbón, no se mostraron resultados más favorables, debido a la generación de área específica poco óptima para dichos carbones, debido principalmente a la conversión de mesoporos a macroporos, resultando en una superficie menor donde fue requerido mayor energía de activación [22].

En el caso de este trabajo, al elevar la temperatura hasta 900°C, se aceleró la degradación térmica y volatilización de moléculas orgánicas, generando así el área específica elevada, aunque se presentó una disminución en el peso final de carbón obtenido. Es la razón por la cual se emplearon temperaturas entre 500°C y 900°C con activación química al emplearse biomasa como material precursor reportados en bibliografía, al igual que este trabajo.

3.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Para observar la morfología de las muestras, se empleó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido. Con esta técnica, se pretendió en primera

instancia, la visualización de la superficie del material precursor, y posteriormente, comprobar la evolución de dicho material a lo largo del proceso de activación de carbón, empleando como variables la temperatura de carbonización.

Al momento de realizar este análisis, fue importante conocer las partes en las que está compuesta la semilla de ricino, la cual se divide principalmente en dos componentes: endospermo, el cual se encuentra dentro de la semilla donde está contenido el aceite, y la testa o cáscara de la semilla, que es una corteza rígida y brillante que protege al endospermo.

En la figura 3.9 se muestra la imagen del residuo utilizado como material precursor para la preparación del carbón activado. Como pudo apreciarse, en la superficial del residuo, se presentó una estructura deformada en bordes y prácticamente lisa en el resto de la superficie externa, aunado a ello, se consideró una existencia nula de porosidad en el material precursor.

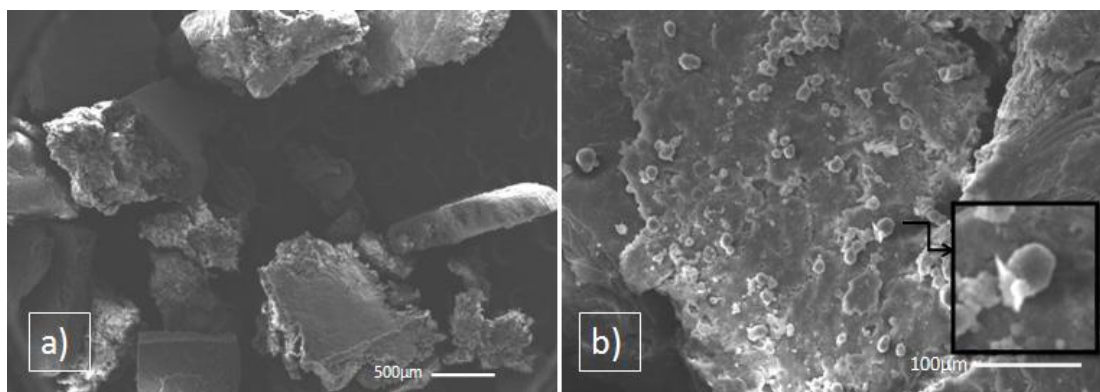


Figura 3.9 Microscopía electrónica de barrido realizada al material precursor (torta de extracción de aceite de ricino).

Por otro lado, la figura 3.8 b) se observó que la torta residual (incluso después de la maceración) conservó en su superficie unas partículas de forma esféricas, las cuales se han atribuido en estudios anteriores [3] a la presencia de lípidos o cuerpos grasos que pueden contener fibra dentro.

Dichos compuestos, se han encontrado en el endospermo que conforma la parte interna de la semilla de ricino, en la cual se encuentra el aceite que se extrajo por prensado, indicando que el endospermo permaneció en la torta posterior a dicho proceso de extracción [23].

A su vez, en las imágenes obtenidas, no se encontró porosidad en la superficie o estructura del residuo, únicamente se presentó una superficie amorfa irregular. Sin embargo, al someter al material precursor a una impregnación química, donde se buscó generar una oxidación del material, y posteriormente una carbonización donde el objetivo fue producir la fractura de dicho material, se notaron cambios significativos en la superficie del residuo.

En la figura 3.10 se consideró la formación de poros en el material una vez impregnado y carbonizado a diferentes temperaturas de activación. Iniciando con la muestra carbonizada a 500°C, se distinguió una generación de cavidades en la estructura del carbón.

No obstante, al obtener una amplificación se observó que la superficie del material presentó poros desarrollados, no obstante, gran parte de la superficie se mostró homogénea. Prácticamente se hizo presente el mismo resultado en la muestra CA-600, donde se observó una cantidad similar de poros y cavidades formados.

En el carbón CA-700, se encontraron poros generados con un tamaño más significativo que en las muestras anteriores, a pesar de ello la superficie permaneció sin grietas, donde también podrían contener poros.

En cambio, en la muestra CA-800 se generó una cantidad importante de poros de diversos tamaños, además de que, en esta muestra se visualizó la generación de grietas, en las cuales intuitivamente se consideró la existencia de microporos en las paredes internas de dichas cavidades logradas lo que aportaría mayor área específica al producto; como se aprecia en la figura 3.10 inciso d), donde se realizó una amplificación y encerrado en un ovalo se enmarcó una grieta.

Finalmente, en las imágenes con el inciso e), generadas por el análisis realizado a la muestra CA-900 se observó un aumento en la cantidad de poros formados en el material precursor, de una manera más uniforme que en las imágenes anteriores.

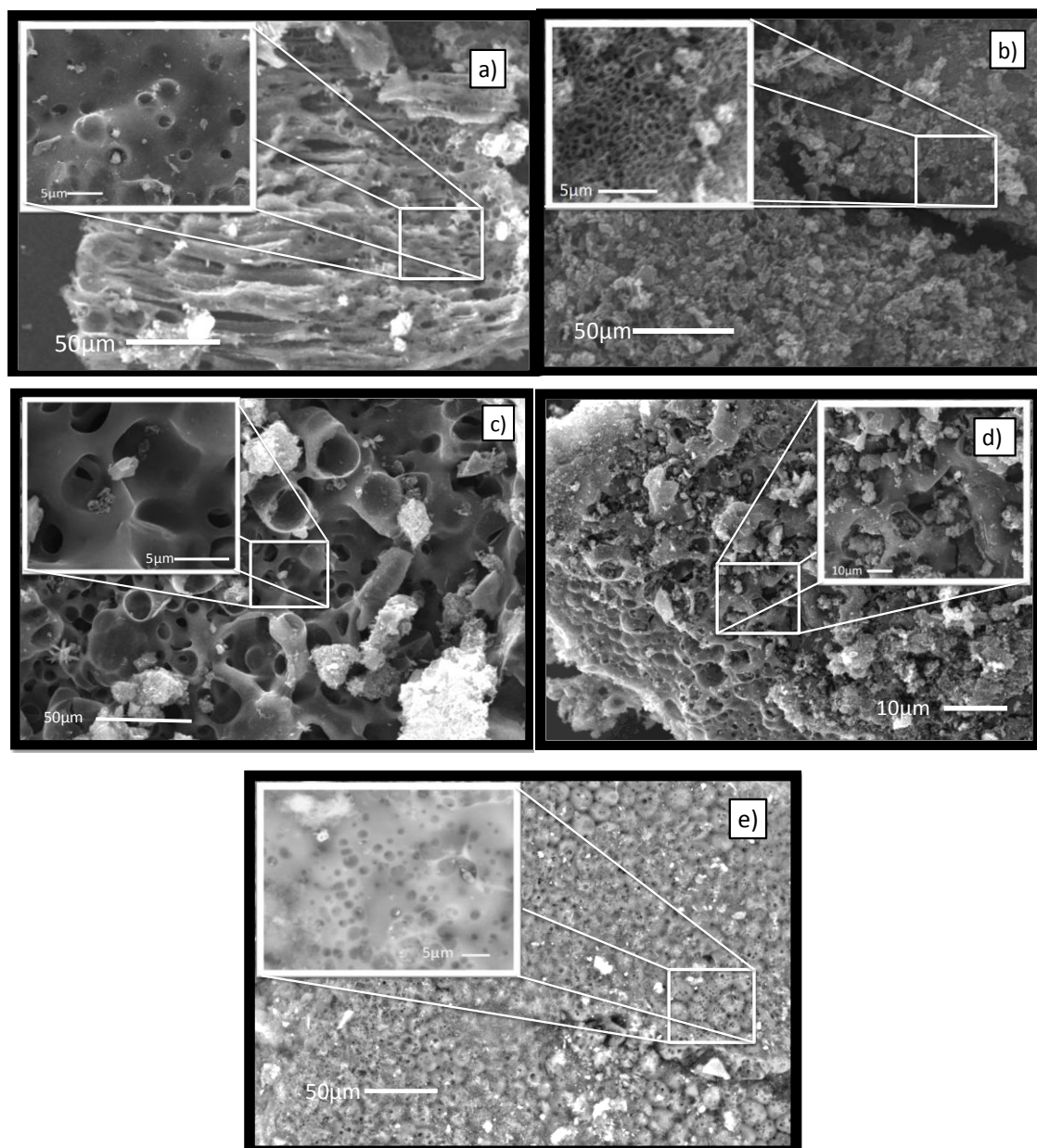


Figura 3.10 Microscopia electrónica de barrido de carbonos activados a diferentes temperaturas: **a)** 500°C, **b)** 600°C, **c)** 700°C, **d)** 800°C, **e)** 900°C.

En términos generales, el carbón obtenido a partir del residuo de extracción presentó una estructura heterogénea con predominancia de macroporos con un intervalo de diámetro aproximadamente de 8 a 20 μm . Esta textura es óptima para cualquier proceso de adsorción porque el gran tamaño de poros generan otros tantos más pequeños, esta estructura se han observado en otros trabajos (*Martínez et al 2006, Fukuyama et al, 2001*) donde se concluyó que el desarrollo de poros en carbonos depende de la estructura de material de partida y el proceso de activación que se empleó [24,25].

3.3 Determinación de la Capacidad de Adsorción.

Una vez realizada la caracterización de las muestras se procedió a evaluarlas en la adsorción de azul de metileno como molécula sonda a una concentración de 125 mg L^{-1} (125 ppm).

En primera instancia, se prepararon curvas de calibración para la posterior construcción de las curvas de adsorción con cada muestra de carbón, dichas curvas se encuentran en el anexo correspondiente a las pruebas de adsorción.

La figura 3.11 representa los resultados obtenidos tras las pruebas de adsorción, donde se pudo comprobar la eficacia de adsorción del carbón obtenido. Se logró apreciar que la concentración disminuyó desde los primeros minutos, en cuanto a las dos primeras muestras, 500°C y 600°C de activación, en donde hubo adsorción favorable, hasta un determinado tiempo, en donde se presentó una posible saturación en la capa superficial del carbón, relacionándose al área específica baja de dichas muestras, lo que conllevó a que estas partículas tuvieran una reducida área para adsorber las moléculas del indicador. Sin embargo, en las muestras carbonizadas a 700° , 800 y 900°C , se presentaron mejores resultados de adsorción, debido a la elevada área específica generada.

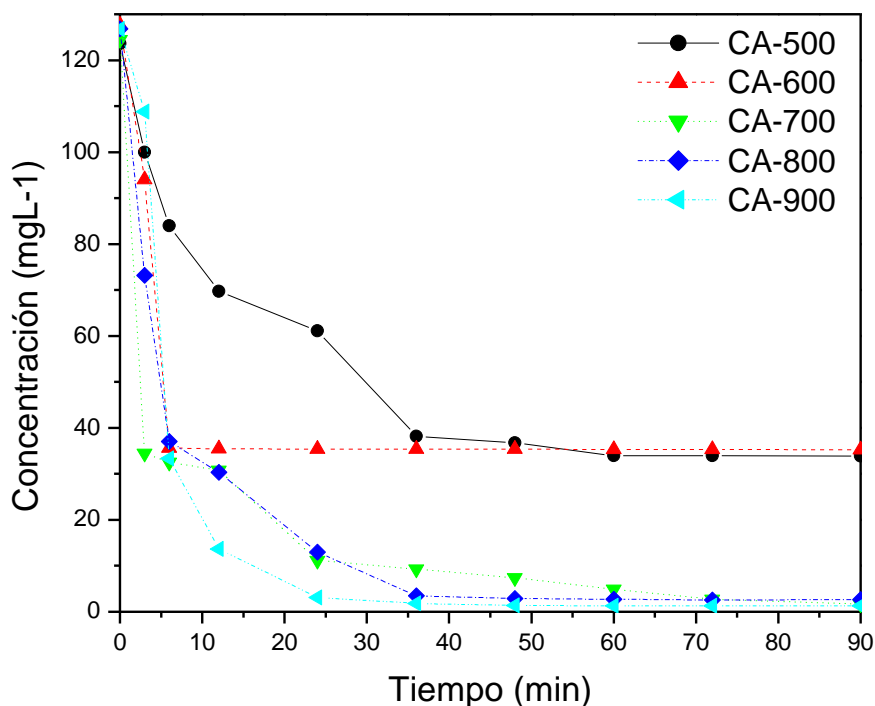


Figura 3.11 Adsorción de azul de metileno con carbones activados con tiempo de contacto de 0-90 minutos.

Se llevaron a cabo las pruebas de adsorción con cada una de las muestras de carbón activado, midiendo la absorbancia obtenida por el equipo de espectrofotometría fue posible determinar las concentraciones generadas tras dichas pruebas.

Como puede apreciarse en la tabla 3.6, los porcentajes de adsorción total variaron dependiendo de la temperatura de activación, iniciando con la muestra de carbón CA-500, donde resultó en una adsorción efectiva los primeros 6 minutos, disminuyendo de 125mgL^{-1} hasta aproximadamente 84mgL^{-1} , pero una posible formación de una monocapa del indicador provocó una saturación en la superficie de la partícula, de modo que se detuvo la adsorción en 38.15mgL^{-1} a 36 minutos.

De manera similar ocurrió con la muestra CA-700, diferenciándose de la anterior solamente en la adsorción inicial de 35mgL^{-1} en 7 minutos, pero igualmente presentó una posible saturación en las partículas del carbón y se detuvo la eliminación del indicador.

En la muestra CA-700 sucedió de manera distinta, al inicio se adsorbió favorablemente hasta 34.44mgL^{-1} en 3 minutos, a partir de este tiempo, se mostró una adsorción considerablemente lenta, sin embargo a los 24 minutos se consiguió una concentración de 11.2mgL^{-1} , llegando hasta 1.69mgL^{-1} en 90 minutos.

Así mismo, la muestra CA-800 mostró efectividad de adsorción en azul de metileno de manera instantánea, a pesar de lograr una disminución en la disolución hasta 37.02mgL^{-1} a los 6 minutos, se llegó a 3.45mgL^{-1} en 36 minutos y 1.63mgL^{-1} a los 90 minutos.

Finalmente en el caso de los carbones tratados a 900°C , se logró una adsorción considerablemente rápida, disminuyendo de la concentración inicial hasta 13.68mgL^{-1} a los 12 minutos, es decir, un 88.6% y a 3.45mgL^{-1} a 24 minutos de contacto con la disolución, removiéndose en total 98.74% del azul de metileno en 90 minutos.

Tabla 3.6 Disminución de concentraciones de azul de metileno obtenidas por la interacción del carbón activado a diferentes tiempos de contacto.

Tiempo de interacción con azul de metileno (min)	Concentraciones de azul de metileno (mgL ⁻¹)				
	Muestra CA-500	Muestra CA-600	Muestra CA-700	Muestra CA-800	Muestra CA-900
0	123.6	127.7	124.49	126.84	126.74
3	99.96	93.98	34.44	73.22	108.81
6	84	35.61	32.51	37.04	33.38
12	69.73	35.47	30.81	30.33	13.68
24	61.16	35.37	11.2	13.01	3.09
36	38.15	35.37	9.27	3.45	1.84
48	36.76	35.36	7.39	2.88	1.37
60	33.96	35.35	4.89	2.72	1.31
72	33.93	35.27	2.74	2.59	1.28
90	33.84	35.27	1.69	1.63	1.26
% Final Adsorción	72.60%	72.38%	98.64%	98.71%	98.74%

Los mesoporos tienen mayor influencia en la adsorción de solutos orgánicos, lo que permite que su superficie sea accesible para las moléculas orgánicas [26], es por eso que es muy importante considerar el tamaño de la molécula del adsorbato en un proceso de adsorción, ya que la capacidad de adsorción depende de la difusión del soluto en los poros capilares de la partícula adsorbente, en este caso, el carbón activado [27]. En este trabajo, se planteó que en el caso de la muestra CA-900 se presentó la generación de mesoporos, debido a la favorable adsorción del indicador con respecto al tiempo de contacto.

De esta manera, y de acuerdo a los resultados similares en este trabajo y el reportado por *Bandosz et al*, al comparar los porcentajes de adsorción obtenidos, se sugiere que en las muestras de carbón activados a 500° y 600°, pudo presentarse una saturación de mesoporos y macroporos, y en donde los microporos se pudieron ver excluidos del proceso de adsorción, disminuyendo la eficacia de retener moléculas del adsorbato. En otras palabras, se propone que el azul de metileno en este trabajo, es adsorbido en macro y mesoporos y en cierta fracción de microporos, ocurriendo en la superficie externa solamente, pudiendo ser una adsorción en monocapa [28].

En la figura 3.12 se observó visualmente la disminución del azul de metileno con la muestra de carbón activado a 900°C.

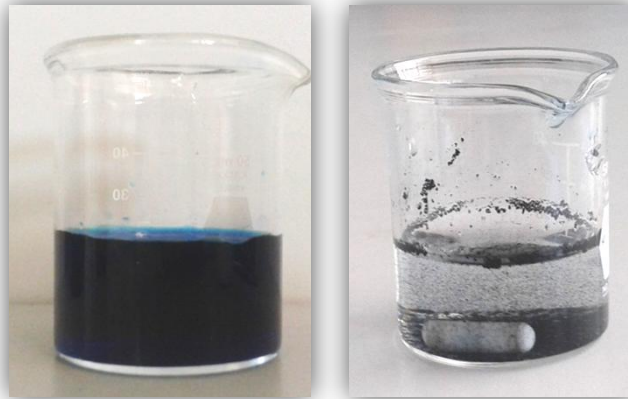


Figura 3.12 Imágenes de la concentración inicial y final en la prueba de carbón activado a 900°

Se ha establecido anteriormente que el caso de las moléculas orgánicas de mayor tamaño adsorbidas por el carbón activado, puede ocurrir un efecto de retención debido a que el ancho del poro es menor al de las moléculas del adsorbato, dificultando o impidiendo que las moléculas penetren en los microporos, indicando que el área específica del carbón no es necesariamente proporcional a la capacidad de adsorción del mismo [29].

3.4 Bibliografía.

- [1] Ortiz, L. *Pretratamiento de los residuos lignocelulósicos provenientes de la extracción de aceite de ricino para la obtención de enzimas celulasas y xilanasas*. Tesis de Maestra en ingeniería química (2014)
- [2] Valderrama J, Mery A, Aravena F. *Industrialización de la higuera o planta de ricino. Parte II: Extracción de aceite*. Información Tecnológica 5 (1994), 91-96.
- [3] Perea M, Chanona J, Garibay V, Calderón G, Terrés E. *Microscopy techniques and image analysis for evaluation of some chemical and physical properties and morphological features for seeds of the castor oil plant (Ricinus communis)* Industrial Crops and Products 34 (2011) 1057–1065.
- [4] Mohammed, Danishbioma. *Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass* Sandbioenergy 61 (2014), 167-178.
- [5] Mohan, H., Kumar, A. *High surface area microporous activated carbons prepared from Foxnut (Euryale ferox) shell by zinc chloride activation*. Applied Surface Science 356 (2015) p.p. 753–761.
- [6] Gonzalez, J, Roman, S, Encinar J, Martinez G. *Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2009) 85-134.],
- [7] Jafari M, Aghamiri S. Khaghani G. *Batch adsorption of cephalosporins antibiotics from aqueous solution by means of multi-walled carbon nanotubes*. World Appl. Sci. 14 (2011), 1642–1650.
- [8] Ahmed M, Theydan S. *Adsorption of cephalixin onto activated carbons from Albizia lebbek seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations*. Chemical Engineering Journal (2012) 200–207.
- [9] Foo K, Hammeed B. *Utilization of rice husks as a feed stock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation*. Bioresour, Technol 102 (2011), 9814-9817.
- [10] García J, Roselló, J, Satamarina P. *Introducción al funcionamiento de las plantas*. España (2006), 61.

- [11] Osorno J. Caracterización del producto de la descomposición térmica de la cáscara de higuera. Tesis de licenciatura en ingeniería química (2015).
- [12] Malavolta E, Ortega A. *Los más recientes micronutrientes vegetales*, IAH 7 - Septiembre 2012.
- [13] Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva G. *An overview of the composition and application of biomass ashes*. Phase-mineral and chemical composition and classification. (2013) 40-76.
- [14] García, F. J., Roselló, J. y Satamarina, P. *Introducción al funcionamiento de las plantas*. España: UPV, 2006. pág. 61.
- [15] Kumar A, Mohan H. *High surface area microporous activated carbons prepared from Foxnut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation*. Applied Surface Science 356 (2015), 753–761.
- [16] Cuesta, A. *Factores determinantes de la Reactividad de Fibras de Carbono y otros Materiales Carbonosos*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo (1994).
- [17] Lili N, Yunjie D, Weimiao C, Leifeng G, Ronghe L, Yuan L, Qin, X. *Glycerol dehydration to acrolein over activated carbon-supported silicotungstic acids*. Chinese Journal of Catalysis, 29(2008), 212-214.
- [18] Ahmadroup A, Do D. *The preparation of activated carbon from Macadamia nutshell by chemical activation*. Carbon 35 (1997), 1723–32.
- [19] Sudaryanto Y, Hartono S, Irawaty W, Hindarso H, Ismadji S. *High surface area activated carbón prepared from cassava peel by chemical activation*. Bioresource Technol 97 (2006), 734–739.
- [20] Molina M, Rodriguez F, Caturra F, Selles M. *Development of porosity in combined phosphoric acid carbon dioxide activation*. Carbon (1996), 34-45.
- [21] Hunsom M, Autthanit C. *Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H_3PO_4 , K_2CO_3 and KOH*. Chemical Engineering Journal 229 (2013), 334-343.
- [22] Haimour N, Emeish N. *Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid*. Waste management. 26 (2006), 651-660.

- [23] Perdomo F, Acosta A, Herrera B, Vasco B. *Physicochemical characterization of seven Mexican Ricinus communis L. seeds & oil contents*. Biomass and bioenergy 48 (2013), 17-24.
- [24] Fukuyama K, Kasahara Y, Kasahara N, Oya A, Nishikawa K. *Small-angle X-ray scattering study of the pore structure of carbon fibers prepared from a polymer blend of phenolic resin and polystyrene*. Carbon 39 (2001), 287–290.
- [25] A. Zabaniotou, StavropoulosG, SkoulouV. *Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement*. Bioresource Technology 99 (2008), 320–326.
- [26] Al-Ghouti, KhraishehM, AhmadM, AllenM. *Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study*. Journal of Hazardous Materials 165 (2009), 589–598.
- [27] Tebbutt. *Fundamentos de control de la calidad del agua*. Noriega Editores. (1990).
- [28] Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu Z.H. *Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud*. Water Research 39 (2005), 129–138.
- [29] Bandosz, T. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Interface Science and Technology. Elsevier Ltd (2006).

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES



La felicidad es saber unir el final con el principio.

Socrates

- ✓ *Se logró obtener carbón activado empleando la torta de extracción de aceite de ricino como material precursor, mediante la técnica de activación química con K_2CO_3 . El pretratamiento aplicado al residuo fue oportuno, ya que eliminó el aceite residual que pudo haber generado problemas en la activación, ya sea contribuyendo a la producción de alquitranes o a la obstrucción de poros durante su activación.*
- ✓ *Mediante el análisis termogravimétrico realizado al residuo se determinó la estabilidad térmica del mismo y a partir de ello se consideraron las temperaturas de carbonización para completar el proceso de activación.*
- ✓ *La temperatura de activación fue una parte muy importante, ya que al incrementarla hasta 900°C , se generó un área específica de $1014.561\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (ppm), incluso mayor al área de los carbones comerciales.*
- ✓ *En la carbonización, fue oportuno el empleo de una atmósfera inerte, ya que evitó la formación de cenizas que conllevarían a una pérdida en peso del material.*
- ✓ *Con el análisis EED y DRX se determinaron los compuestos cristalinos existentes en la superficie del carbón.*
- ✓ *Mediante el análisis SEM se evidenció la formación de poros en la obtención de carbón activado, comparándose con el material precursor antes de la activación, donde la porosidad del mismo es prácticamente nula.*
- ✓ *La temperatura de activación del carbón tuvo importante influencia en la adsorción del azul de metileno, debido a que al emplear la muestra CA-900 se logró reducir una concentración inicial de 1.26mgL^{-1} (ppm) en 90 minutos.*
- ✓ *En general, la producción de carbón activado a partir del residuo de extracción de aceite de ricino favoreció ambientalmente de diversas maneras: disminuyendo la disposición final de estos residuos evitando su acumulación en vertederos, eliminando un residuo tóxico peligroso para consumo de humanos y animales y la producción de un adsorbente de colorantes orgánicos que auxiliaría en el tratamiento de aguas residuales.*

ANEXOS



En esta sección, se mencionan los fundamentos de las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales analizados en la realización de este trabajo de tesis y las curvas de calibración construidas para el análisis de adsorción de las muestras de carbón activado.

4.1 Fundamentos de las técnicas de caracterización.

4.1.1 Medición del área específica.

El área específica de los sólidos granulados y en polvo o materiales porosos se determina a partir de la cantidad de gas requerida para formar una capa mono-molecular sobre una muestra. Las pruebas de adsorción física, son típicamente llevadas a cabo a temperaturas cercana al punto de ebullición del gas adsorbato; el nitrógeno es el adsorbato más común por su abundancia y la facilidad de producir nitrógeno líquido necesario para el análisis. Bajo estas condiciones, una mezcla de nitrógeno y helio del 30 por ciento en volumen de nitrógeno alcanza la condición de la presión parcial necesaria para la formación de una mono-capa de nitrógeno adsorbido a presión atmosférica. Bajo estas condiciones específicas, el área cubierta por cada molécula de gas se conoce dentro de límites relativamente estrechos. El área de la muestra es por lo tanto directamente calculable a partir del número de moléculas adsorbidas, que se deriva de la cantidad de gas en condiciones prescritas, y por el área ocupada por cada una de ellas [1].

Para llevar a cabo la determinación del área específica de las muestras de carbón activado obtenido a diferentes temperaturas de carbonización, se empleó el análisis BET con adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$ a un punto, en el cual, para estimar la cantidad de gas adsorbido en la superficie para formar una mono-capa se empleó la siguiente ecuación:

además de la presión (P), la presión de saturación del adsorbato (P_0) y el volumen de gas (V) adsorbido a la presión P , existen dos constantes: V_m , que es el volumen correspondiente a la mono-capa, y C , que viene dado por la ecuación:

siendo A una constante, E1 el calor medio de adsorción en la primera capa, el calor de licuefacción del adsorbato, y R y T tienen sus significados habituales.

4.1.2 Análisis de Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico producido al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material cristalino. El material dispersa el haz de rayos X de manera coherente, manteniendo la longitud de onda de la radiación en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. La Ley de Bragg, que describe el fenómeno de la difracción, y predice la dirección en la que se produce interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (ecuación 2):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

donde:

- n = número entero
- λ = longitud de onda de los rayos X
- d = distancia entre los planos de la red cristalina
- θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie de puntos. Si se toma en cuenta uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar "d", habrá infinitos planos

paralelos a distancias múltiplos de “d”. Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, se da el siguiente fenómeno: Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo θ , el frente de ondas del segundo plano también se va difractar con un ángulo θ , con esta nueva trayectoria que se describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable, esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda λ y matemáticamente: $2d \sin\theta = n\lambda$ (Ley de Bragg).

Como cada familia de planos tiene una distancia d, vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase, para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos [2].

4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo), desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos 10^{-12} A.

Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} A supone una emisión de $10^{15} \text{ e}^- \text{ seg}^{-1}$, mientras que en la definitiva, de 10^{-12} A, es de $6.106 \text{ e}^- \text{ seg}^{-1}$.

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que irá barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento [3].

2.1.4 Espectroscopia de Energía Dispersa.

Para poder estimular una respuesta medible de una muestra, un haz de electrones o fotones se apunta hacia la muestra que se quiere caracterizar. Estando en reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones en estado basal, es decir, sin excitar, los cuales se encuentran situados en capas concéntricas alrededor del núcleo. El haz incidente excita un electrón de una capa interna propiciando su expulsión y resultando en la formación de una vacancia de un electrón dentro de la estructura electrónica del átomo. Posteriormente, un átomo de una capa externa de más alta energía llena el hueco en la estructura electrónica del átomo y el exceso de energía de este electrón es liberada en forma de rayos X. La liberación de rayos X genera líneas espectrales que son altamente específicas de los elementos individuales, por lo tanto, la emisión de rayos X da información que puede ser analizada para caracterizar la muestra [4].

4.1.5 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico es un grupo de procedimientos en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado.

En este análisis se registra continuamente la masa de una muestra colocada una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura pueden, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar cerca de la muestra. Se estudia la variación de la masa con respecto a la temperatura, esta puede ser la pérdida en masa por descomposición o ganancia de masa por procesos de oxidación.

Existen una serie de condiciones de ensayo que afectan al proceso de análisis, como son:

- La atmósfera en la que se realiza el análisis, debe ser inerte y no afecte las reacciones que pueden transcurrir en el material.
- La velocidad de calentamiento puede provocar que los picos se acerque o se alejen.
- La cantidad de muestra también afecta.
- El estado de la muestra, grado de pulverización [5].

4.2 Curvas de Calibración.

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción de azul de metileno con los diferentes lotes de carbón activado preparado a diferentes temperaturas, se construyeron curvas de calibración a partir de varias muestras de azul de metileno preparadas a concentraciones de 1, 5, 10, 25, 30, 40, 50, 75, 100 y 125 mgL⁻¹, introduciéndolas una por una con una muestra de agua desionizada utilizada como blanco en el equipo de espectrofotometría ultravioleta-visible.

En la figura 4.1 se ilustran la curva construida para las pruebas de adsorción, y en la tabla 4.1 se pueden observar las ecuaciones generadas a partir de dichas curvas, en este caso, la curva se dividió en dos secciones, una incluyó las concentraciones máximas empleadas en la construcción de la curva y otra las concentraciones más bajas.

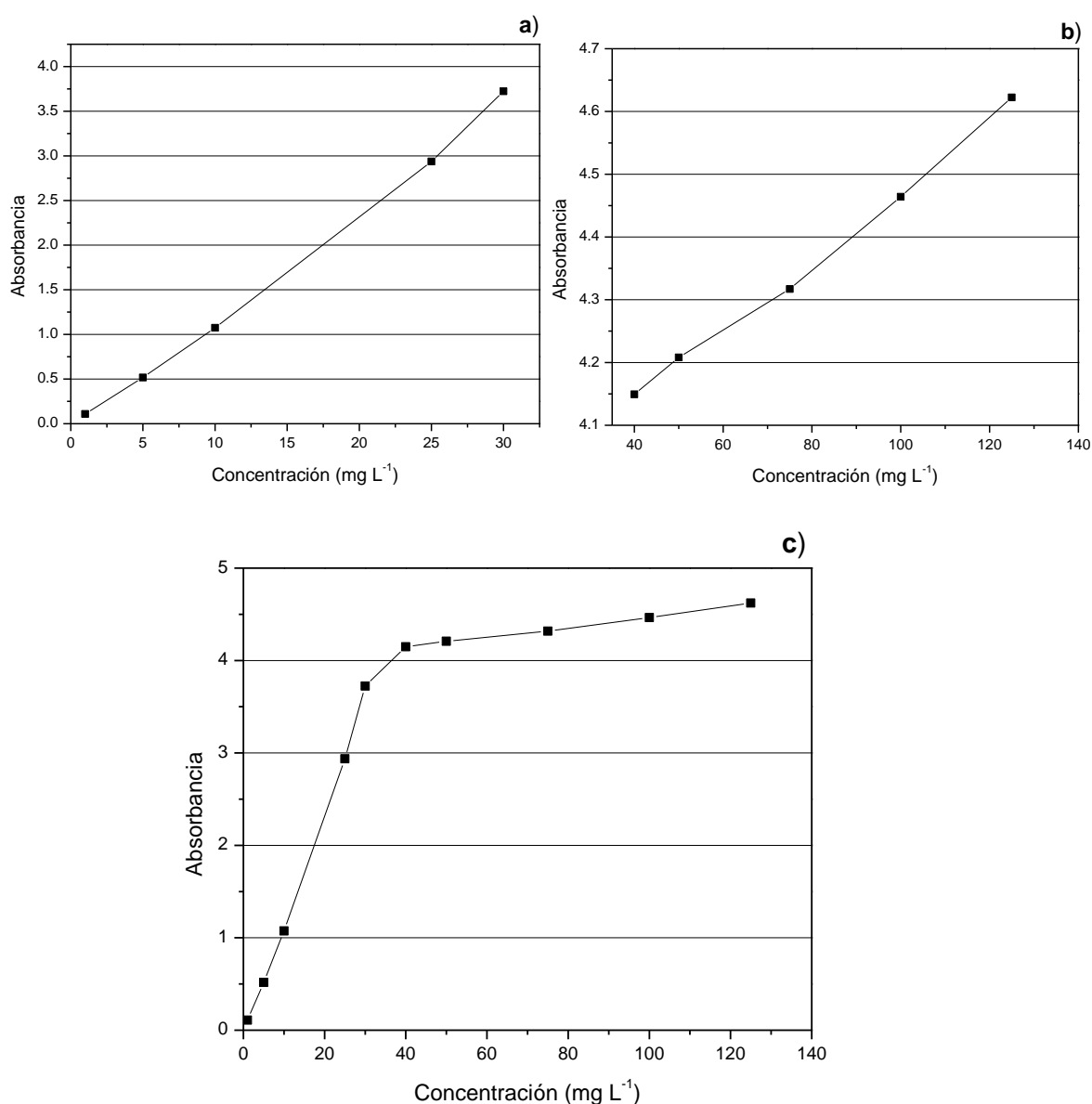


Figura 4.1 c) Curvas de calibración construida a partir de las curvas: a) bajas concentraciones y b) altas concentraciones.

En la tabla 4.1 se muestran las ecuaciones generadas a partir de la construcción de las curvas de calibración generadas en dos partes, la primera parte se construyó considerando solamente las primeras 5 objetivos con baja concentración de preparación, es decir, 1, 5, 10, 25 y 30 mgL⁻¹; la segunda parte de la curva final de calibración se construyó tomando en cuenta solo las concentraciones altas en las muestras empleadas para la prueba de adsorción, las cuales fueron 40, 50, 75, 100 y 125 mgL⁻¹.

Tabla 4.1 Ecuaciones obtenidas a partir de las curvas de calibración construidas.

Ecuación para Bajas Concentraciones	Ecuación para Altas Concentraciones
$y = 0.1242x - 0.0917$	$y = 0.0055x + 3.9248$

4.3 Bibliografía.

- [1] <http://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ChemiSorb-2720-2750/Teor%C3%ADa-y-Dise%C3%B1o-del-Chemisorb.aspx>
- [2] https://investigacion.us.es/docs/web/files/fundamentos_drx.pdf
- [3] Autrata, R., Henja, J. *Detectors for low voltage SEM*. Scanning 13(1991) p.p. 275-288.
- [4] Oliver, W., Pharr, G. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. J. Mater. Res, (2004).
- [5] Farados, M., Goberna, C *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*(2002).