

BENEMÉRITA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR
DE LA CÁSCARA DEL FRUTO DE LA HIGUERILLA
PARA LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

DALILA HUERTA ROSALES

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

ASESORES DE TESIS:

DRA. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

Puebla, Pue. 18 de octubre 2021



Dedicatoria

Dedico esta tesis principalmente a Dios, por permitirme llegar hasta donde estoy y por darme siempre la fuerza para seguir adelante.

También dedico esta tesis con todo mi amor a mis sobrinos José, Miguel, Adri, Artur, Fer, Bris Dani, Yam, Ángel y Cris, y a todos en general, por siempre inspirarme a seguir adelante y ser su ejemplo para seguir.



Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por darme la vida, por hacerme saber que siempre hay una fuerza superior que me acompaña y me hace ser mejor persona y profesionalista.

A la Dra. Juana Deisy Santamaria Juárez, mi directora de tesis, quien agradezco de manera especial y sincera por su apoyo en la elaboración de esta tesis, por su esfuerzo, su dedicación, por siempre estar ahí apoyándome a todas horas, por sus consejos, por su paciencia y por compartir conmigo su sabiduría, el mérito es también suyo. Al Dr. Manuel Sánchez Cantú mi codirector de tesis por apoyarme en la elaboración de la tesis, dicen que las personas que más te exigen, son las que más te ayudan a forjar tu carácter, y gracias a usted lo aprendí.

A mis padres el Sr. Adrián Huerta Tapia y la Sra. Silvia Rosales Medel, quienes son amor, paciencia y esfuerzo que han sido mi ejemplo a seguir, gracias por darme siempre su apoyo incondicional, por sus sabios consejos y su amor incontable, por haber creído en mí siempre, todo lo que hoy soy, es gracias a ustedes.

A Chely y Dany, por darme el calor de hogar y siempre estar en mis proyectos, en mis sueños, en mis locuras y por decirme las cosas como son, y no como las quiero escuchar.

A Judy y Nacho; Any y Fer por ser unas personas incondicionales, y por darme siempre palabras de aliento y por su apoyo en todas circunstancias, gracias por estar presente en las buenas, en las malas y en las mejores.

A mis amigos Luis, Adrián, Rafa, Uri, Osiris, a ustedes quiero agradecer el siempre estar para mí.

Al ingeniero David, una de las primeras personas que creyó en mí profesionalmente, aun cuando yo no creía en mí. Gracias ingeniero por hacerme saber que soy capaz de hacer todo lo que me proponga, gracias por siempre brindarme su apoyo para superarme profesionalmente y a enseñarme a luchar por las cosas que amo hacer.

Mi logro también es de ustedes



ÍNDICE

RESUMEN.....	- 9 -
OBJETIVOS.....	- 10 -
Objetivo General	- 10 -
Objetivos Específicos	- 10 -
HIPÓTESIS	- 10 -
INTRODUCCIÓN.....	- 11 -
CAPÍTULO I	- 13 -
ANTECEDENTES	- 13 -
1.1 Residuos lignocelulósicos.....	- 14 -
1.1.1 Usos y aplicaciones de los residuos lignocelulósicos.....	- 18 -
1.1.2 Tipos de residuos lignocelulósicos	- 18 -
1.1.3. Higuierilla	- 19 -
1.2 Carbón activado	- 21 -
1.2.1 Antecedentes.	- 21 -
1.2.2 Definición	- 22 -
1.2.3 Propiedades físicas y químicas del carbón activado	- 25 -
1.2.4 Usos y aplicaciones.....	- 28 -
1.2.5 Métodos de activación	- 31 -
1.2.6 Residuos lignocelulósicos para obtener carbones activados	- 34 -
1.3 Azul de Metileno	- 36 -
1.3.1 Usos y aplicaciones.....	- 38 -
1.3.2 Impacto ambiental	- 38 -
1.4 Bibliografía	- 41 -
CAPÍTULO II	- 50 -
METODOLOGÍA.....	- 50 -
2.1 Preparación del carbón activado.....	- 51 -
2.1.1 Pretratamiento del material precursor.....	- 51 -
2.1.2 Activación del material precursor.....	- 53 -
2.1.3 Pirólisis.....	- 53 -
2.2 Caracterización del material precursor y del carbón activado.....	- 54 -
2.2.1 Análisis Termogravimétrico del material precursor.....	- 54 -



2.2.2 Difracción de Rayos X	- 55 -
2.2.3 Determinación del área específica (BET) de los carbones activados.....	- 55 -
2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva. -	56
-	
2.3 Análisis Termogravimétrico del azul de metileno	- 57 -
2.4 Determinación de la capacidad de Adsorción.....	- 57 -
2.5 Bibliografía	- 60 -
CAPÍTULO III.....	- 61 -
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	- 61 -
3.1 Preparación del material precursor	- 62 -
3.2 Caracterización del material precursor y del carbón activado.....	- 64 -
3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) del material precursor.....	- 64 -
3.2.2 Rendimiento en peso del carbón activado.	- 66 -
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	- 67 -
3.2.4 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).....	- 68 -
3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX).....	- 72 -
3.2.6 Determinación del área específica (BET), por medio del análisis de adsorción-desorción de N ₂	- 74 -
3.3 Análisis termogravimétrico del Azul de Metileno.....	- 75 -
3.4 Determinación de la capacidad de Adsorción.....	- 76 -
3.5 Comparación con otros adsorbentes	- 77 -
3.5 Bibliografía	- 80 -
CAPITULO IV	- 82 -
CONCLUSIONES.....	- 82 -
ANEXOS.....	- 84 -
4.1 Curvas de Adsorción.	- 84 -



Índice de Figuras

Figura 1.1.	Estructura de la biomasa lignocelulosa (Cortés, 2014).	16
Figura 1.2.	Estructura de la celulosa (Piñeros, 2012)	16
Figura 1.3.	En hemicelulosas los enlaces β -(1→4) unen los átomos C1, O y C4 en posición ecuatorial, entre unidades de glucosa, xilosa y manosa. (Pepijin, 2010).	17
Figura 1.4.	Estructura de la hemicelulosa (Pepijin, 2010)	18
Figura 1.5.	Estructura de la lignina (Piñeros, 2012).	19
Figura 1.6.	Fruto de una planta de higuera (Solís, et al., 2016)	21
Figura 1.7.	Estructura de un carbón activado. (Martínez, 2012)	24
Figura 1.8.	Representación esquemática de la estructura de un carbón activado. (Martínez, 2012).	24
Figura 1.9.	Materiales de acuerdo al grado de ordenamiento parcial de su estructura frente a un tratamiento térmico (a) Material grafitizable y (b) Material no grafitizable. (Sontheimer, <i>et al.</i> , 1988).	25
Figura 1.10.	Tipos de poros formados en el carbón activado. (Plaza, 2015).	27
Figura 1.11.	Grupos funcionales comúnmente encontrados en la superficie del carbón. (Grisales y Rojas, 2016)	28
Figura 1.12.	Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno). (Menéndez y Martín, 2006)	29
Figura 1.13.	Esquema de interacción entre el Azul de Metileno y los grupos funcionales de los carbones activados. (Giraldo, <i>et al.</i> , 2007).	32
Figura 1.14.	Estructura química del Azul de Metileno.	38
Figura 2.1.	Limpiadora de semilla.	54
Figura 2.2.	Tamizado de la cáscara del fruto de higuera.	54
Figura 2.3.	Filtrado de cáscara del fruto de higuera activada.	55
Figura 2.4.	Equipo TGAi-1000.	56
Figura 2.5.	Equipo de Difracción de Rayos X.	57



Figura 2.6.	Equipo Analizador de Quimisorción.	58
Figura 2.7.	Microscopio Electrónico de Barrido.	59
Figura 2.8.	Espectrofotómetro UV-Vis.	60
Figura 3.1.	Fruto de higuera.....	65
Figura 3.2.	Cáscara del fruto de higuera.....	65
Figura 3.3.	Molienda y tamizado de la cáscara del fruto de higuera.	66
Figura 3.4.	Curvas TGA y DTGA de la cáscara del fruto de higuera..	67
Figura 3.5.	Micrografía de la cáscara del fruto de higuera, mediante la técnica MEB	69
Figura 3.6.	Micrografía de los carbones activados a diferentes temperaturas. A) CA- 500, B) CA-600, C) CA-700 y D) CA-800, mediante la técnica MEB.	70
Figura 3.7.	Espectro obtenido mediante el análisis EDS de la cáscara del fruto de higuera.	71
Figura 3.8.	Espectros obtenidos mediante el análisis EDS de las muestras A) CA-500, B) CA-600, C) CA-700 y D) CA-800.....	72
Figura 3.9.	Difractograma producido por el análisis de DRX, de la cáscara del fruto de higuera.....	74
Figura 3.10.	Difractogramas producidos por el análisis DRX de los carbones activados a diferentes temperaturas CA-500, CA-600, CA-700 y CA-800	75
Figura 3.11.	Curvas TGA y DSC del Azul de Metileno	77
Figura 3.12.	Adsorción de Azul de Metileno utilizando los carbones activados preparados en este trabajo.	78
Figura 3.13.	Porcentaje de remoción de Azul de Metileno.	79



Índice de Tablas

Tabla 1.1.	Parámetros en diferentes residuos lignocelulosos.....	20
Tabla 1. 2.	Aplicaciones del Carbón Activado. (Plaza, 2015).....	29
Tabla 1. 3.	Adsorbentes para el azul de metileno.....	31
Tabla 1. 4.	Propiedades físicas y químicas del azul de metileno. (MSDS No. 64271).....	38
Tabla 3.1.	Valores de los carbones activados después de realizar la pirólisis y el lavado.....	68
Tabla 3.2.	Resultados del Análisis Elemental de la cáscara del fruto de higuera.....	71
Tabla 3.3	Resultados del Análisis Elemental del carbón activado a diferentes temperaturas.....	73
Tabla 3.4	Valores del área específica del material precursor y las muestras de carbón activado a diferentes temperaturas, determinados por el método BET	76
Tabla 3.5.	Comparación de carbones activados para la remoción de Azul de Metileno.....	80



RESUMEN

Este trabajo se basó principalmente en la preparación de carbones activados tomando como base la cáscara del fruto de la planta de higuera (material precursor), a diferentes temperaturas de pirólisis (500°C, 600°C, 700°C y 800°C), para darle un valor agregado a este residuo lignoceluloso y proponerlo como adsorbente en el tratamiento de efluentes contaminados con el colorante Azul de Metileno.

Los carbones activados se caracterizaron por medio, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Posteriormente se determinó el área específica para cada carbón por medio del método adsorción-desorción de Nitrógeno a -196°C. En las pruebas de adsorción, se empleó como indicador el colorante azul de metileno a una concentración de 125 mg L⁻¹. Para lo cual se construyeron curvas de calibración a 663 nm en un espectrofotómetro UV-Vis.

Los resultados de MEB mostraron incremento en la formación de poros variando sus tamaños, es decir, en estas muestras se generó una red más amplia y compleja de poros, debido al incremento de la temperatura de pirólisis, lo cual tuvo como resultado un aumento en el área específica de los materiales. El análisis elemental arrojó como resultados la presencia de diversos elementos químicos como: C, O, Mg, Al, Si, K y Ca.

Por otro lado, los patrones de DRX, mostraron que los carbones activados presentaron reflexiones anchas y no bien definidas, las cuales son propias de materiales amorfos.

Finalmente, se emplearon las pruebas de adsorción, con los carbones activados a diferentes temperaturas (500°C, 600°C, 700°C y 800°C), en una solución acuosa con concentración de 125 mg L⁻¹ y relación m/v de 0.001, 0.002 y 0.003. Los resultados mostraron que CA-800 adsorbió 80%, siendo la máxima adsorción obtenida.



OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la capacidad de adsorción del azul de metileno en solución acuosa, utilizando carbón activado obtenido a partir de la cáscara del fruto de higuera.

Objetivos Específicos

- Realizar el pretratamiento de la cáscara del fruto de higuera.
- Obtener carbón activado a partir de la cáscara del fruto de higuera a las temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C y 800°C.
- Caracterizar el carbón activado por medio del análisis de Difracción de Rayos X, para la determinación de compuestos producidos los materiales.
- Caracterizar por medio del análisis BET para la determinación el área específica de los carbones.
- Caracterizar por medio de Microscopia Electrónica de Barrido para conocer la morfología de los carbones.
- Comprobar la capacidad de adsorción del carbón activado utilizando el Azul de Metileno como indicador.

HIPÓTESIS

El carbón activado químicamente, obtenido de la cáscara del fruto de higuera es capaz de remover el colorante azul de metileno en solución acuosa.



INTRODUCCIÓN

Un residuo, puede definirse como todo material generado en algunas actividades de consumo y producción que no alcanzó un valor económico en el entorno que se producen, permaneciendo como excedente de estos procesos. Dentro de estos materiales tenemos los residuos lignocelulósicos que consisten principalmente en tres polímeros que son: la celulosa, hemicelulosa y lignina. Los residuos lignocelulósicos cuentan con mucho contenido de carbono y de compuestos inorgánicos, además son poco costosos y con gran disponibilidad, por lo que se les considera una alternativa rentable para la obtención de carbón activado.

Un ejemplo de residuo lignocelulósico es la cáscara del fruto de higuera. La planta de higuera tiene su origen en África, pero se ha cultivado en todo el mundo en distintos tipos de climas. En México, el cultivo de la planta de higuera superó las 500 hectáreas para el año 2009, con una producción de 1000 toneladas aproximadamente. Una de las principales características de la higuera es que sus semillas cuentan con alto porcentaje de aceite la cual se utiliza para la producción de aceite de ricino y éste a su vez para la elaboración de biodiésel, mientras que la cáscara queda como residuo, utilizándose en algunas ocasiones como fertilizante orgánico y como sustituto de heno Tifton para alimento para ovejas.

Por otro lado, en la actualidad, el carbón activado, se emplea considerablemente para la eliminación de contaminantes coloreados de efluentes principalmente en la industria textil. Una de las principales características del carbón activado es que tiene gran capacidad de adsorción para diversos colorantes. Una de las desventajas del carbón activado comercial es su alto costo, a pesar de que por lo regular es procedente de materiales naturales tales como la madera, cáscaras de fruta, etc. Por las razones mencionadas anteriormente, en los últimos años se han investigado diversos residuos agroindustriales para la producción de carbón activado, con la finalidad de adsorbentes de bajo costo.

En cuanto al Azul de Metileno, es un colorante que se usa en la industria textil, en la alimenticia, entre otras. En la industria textil para dar color al algodón, la



lana y la seda, siendo esta industria la responsable de generar mayor cantidad de residuos coloreados y es indispensable la investigación de alternativas para la eliminación de este colorante de las aguas que son descargadas sin un control y así evitar el daño a la salud del ser humano, ecosistemas acuáticos y al medio ambiente, además de evitar la acumulación innecesaria en el medio ambiente de los residuos agroindustriales.

Teniendo en cuenta lo anterior, la cáscara del fruto de higuera se pretende usar como material precursor para la producción de carbón activado y comprobar su capacidad de adsorción utilizando una solución acuosa de Azul de Metileno, dándole un valor comercial a este residuo.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES



1.1 Residuos lignocelulósicos

Las actividades industriales, agrícolas y urbanas producen diferentes tipos de residuos biomásicos. Mundialmente se producen alrededor de 146 billones de toneladas métricas, en consecuencia, la mayoría abarca el crecimiento de plantas silvestres y en base seca se estiman alrededor de 10 a 50 billones (Álvarez, *et al.*, 2012). Valdez *et al.* (2010), publicaron datos oficiales del 2006 que decretan que México tuvo una producción de 75.73 millones de toneladas de materia seca originarios de 20 cultivos, entre ellos el 60.13 millones de toneladas corresponden a residuos primarios, que fueron conseguidos en la cosecha, entre los que se encuentran las hojas y tallos del maíz; el tallo y vaina de sorgo; las puntas y hojas de caña de azúcar; la paja de trigo; la paja de cebada; la paja de frijol; y la cáscara de algodón. Lo restante que corresponde a 15.60 millones de toneladas corresponden a residuos secundarios que se obtuvieron de los procesos posteriores a la cosecha, entre los que podemos hallar el bagazo de caña de azúcar; las mazorcas y olotes; el bagazo de maguey o agave; y la pulpa de café. (Ramos, 2015).

Dentro de los residuos biomásicos tenemos los residuos lignocelulósicos. El material lignocelulósico está compuesto por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, cuya interacción es compleja, y varía según el residuo lignocelulósico del que se trate (Martínez, 2012).

El material biomásico tiene como polímero dominante a la lignocelulosa, ya que cuenta con aproximadamente la mitad de la materia producida por fotosíntesis y figura como la fuente orgánica renovables más numerosa (Álvarez, *et al.*, 2012).

El material lignocelulósico se fundamenta en tres distintos tipos de polímeros, celulosa, hemicelulosa y lignina (Piñeros, 2014). La composición elemental del material lignocelulósico es del 65% al 80% de hidratos de carbono (celulosa y hemicelulosas) y del 20% al 35% de compuestos fenólicos (lignina y extractivos) (Area y Vallejos, 2017). En la Figura 1.1 podemos observar la estructura de un material lignocelulósico.



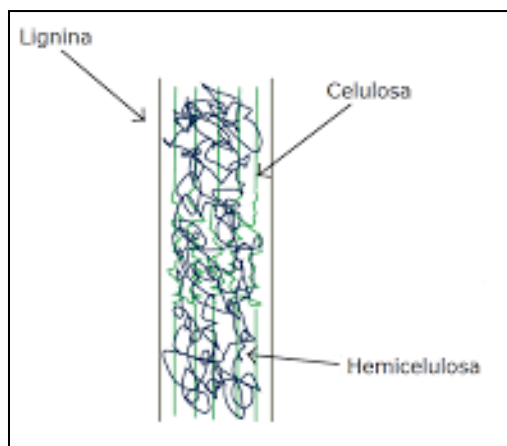


Figura 1.1. Estructura de la biomasa lignocelulosa. (Cortés, 2014).

La celulosa es un polímero que está compuesto con una estructura cristalina. Las fibrillas se conforman de las capas de celulosa que se reúnen, estas fibrillas también se llaman como paquetes de celulosa, estas fibrillas de celulosa son en su mayoría independientes y su unión a través de enlaces de hidrógeno es deficiente (Figura 1.2) (Pérez, *et al.*, 2002).

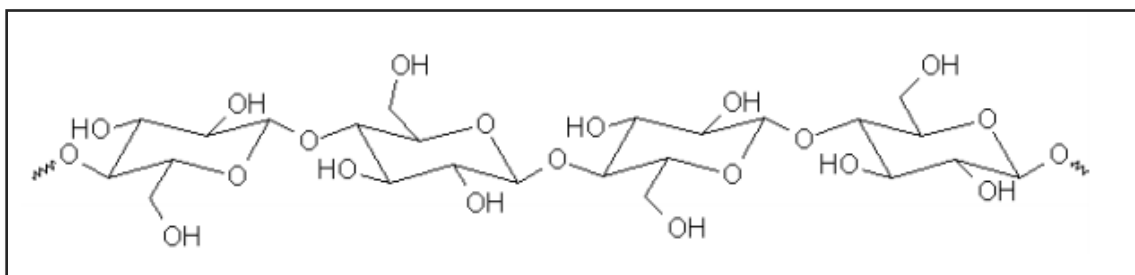


Figura 1.2. Estructura de la celulosa (Piñeros, 2012).

La celulosa es el polímero que abunda de manera predominante en la Tierra. Su estructura está conformada por cadenas lineales de celobiosa (D-glucopiranosil-β-1,4-D-glucopiranososa) de aproximadamente 10.000 unidades glicosídicas en celulosa nativa de fibras madereras donde representan más de 50 % del peso. En la célula vegetal gran parte de la celulosa está presente como microfibrillas empaquetadas muy densamente. No hay mucha información de este plegamiento en cuanto a su regulación. Contiene zonas amorfas y cristalinas. En la zona amorfa

cuenta con cadenas que son susceptibles a bioconversión (celulasas). La superficie de las microfibrillas de celulosa cuenta con un elevado grado polar ya que los grupos hidroxílicos se unen entre sí por medio de puentes de hidrógeno (Sjöstrom, 1993). Eso hace más difícil la compatibilidad con materiales no polares, y llegando afectar a la agregación entre fibras y a la absorción de humedad que hacen disminuir respectivamente su dispersión en materiales compuestos y su rigidez. (Freire, *et al.*, 2006).

La hemicelulosa es estructuralmente variada de carbohidratos ya que está compuesta de polímeros de diversos azúcares como xilosa y arabinosa (pentosas), manosa, glucosa y galactosa (hexosas) y ácidos de azúcar. El xilano es el componente que domina en la hemicelulosa de materiales como la madera y las plantas agrícolas (Fengel, *et al.*, 1984).

La hemicelulosa es la más complicada de clasificar, ya que tiene polisacáridos con grupos heterogéneos. Su grado de polimerización varía entre los 100 y 200 en fibras madereras. Son insolubles en agua, pero en medio alcalino son solubles (Fang, *et al.*, 2000). Las hemicelulosas tienen distintas formas de clasificarse, según los autores. Pudiendo clasificarse según la cadena principal en xilanos (Xyl), xiloglucanos (XyG), mananos y glucomananos (Scheller y Ulvskov 2010). Son ramificados con una cadena principal de glucosa, xilosa y/o manosa con enlaces β -(1 \rightarrow 4) entre sí, todos en posición ecuatorial en el C1 y C4 (Figura 1.3). Otros autores lo clasifican en xilanos, glucuronoxilanos, arabinoxilanos, mananos, glucomananos y galactoglucomananos.

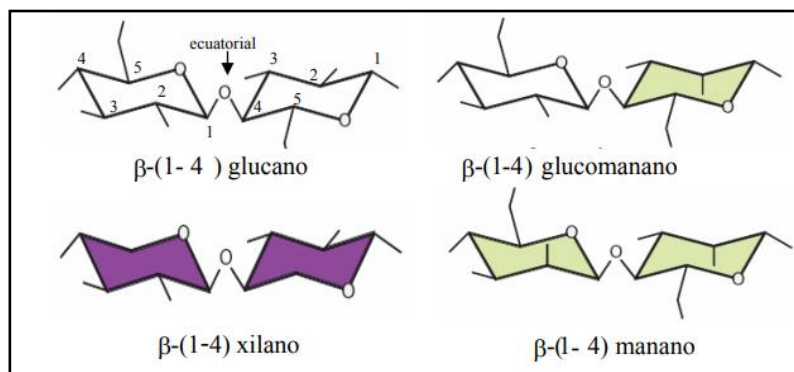


Figura 1.3 En hemicelulosas los enlaces β -(1 \rightarrow 4) unen los átomos C1, O y C4 en posición ecuatorial, entre unidades de glucosa, xilosa y manosa (Pepijin, 2010).

La hemicelulosa generalmente contiene en su pared celular las gramíneas estas abarcan una cadena principal de β -(1,4) xilopiranosil con α -L-arabinofuranosa en las ramificaciones (Izydorczyk y Biliaderis, 1995). En distintos casos el orden de los Poales (generalmente cereales), las plantas se alternan los enlaces β -(1 \rightarrow 4) con β -(1 \rightarrow 3). Las ramificaciones de hemicelulosas consisten en oligosacáridos, una cadena pequeña típicamente entre 1 y 4 unidades de D-galactosa, D-manosa, L-arabinosa, D-xilosa, L-fucosa, L-ramnosa y/o D-ácido glucurónico. En la figura 1.4, se muestra la estructura de la hemicelulosa.

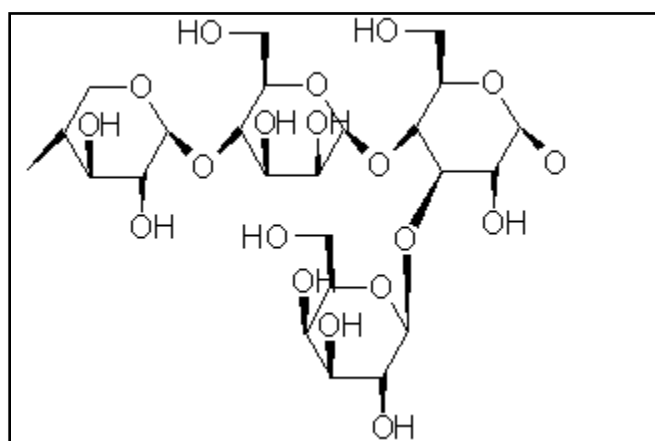


Figura 1.4. Estructura de la hemicelulosa (Pepijin, 2010).

La lignina es un biopolímero que abunda de manera predominante en las plantas, ya que juntamente con la celulosa y la hemicelulosa forman la pared celular de las estas, y están reguladas a nivel nano-estructural, obteniendo como resultado redes de lignina-hidratos de carbono (Chávez y Domine, 2013). La función esencial de la lignina es brindar a la planta el soporte estructural, impermeabilidad, y la resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo. Es insoluble en agua y se considera ópticamente inactiva, todo esto hace que la degradación de la lignina sea muy difícil (Cortés, 2014). En la figura 1.5 se aprecia la estructura de la lignina.

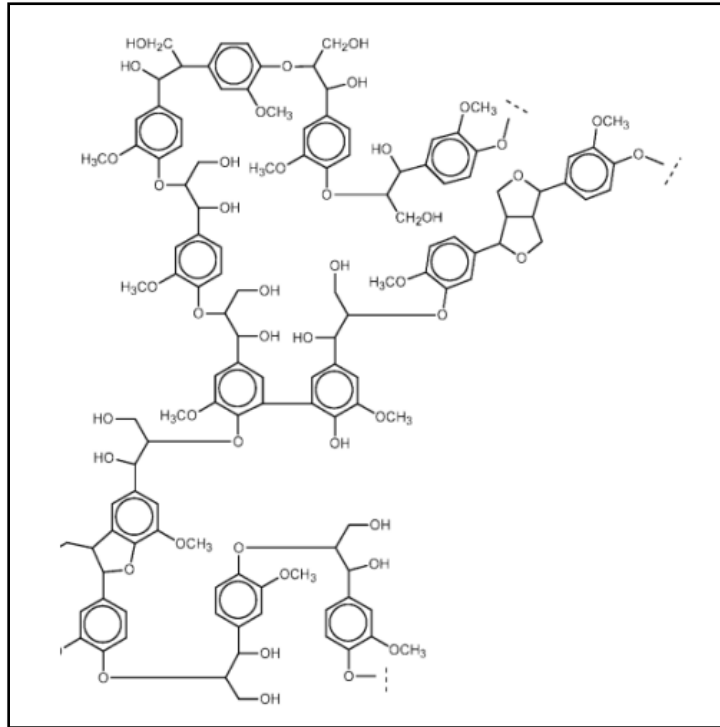


Figura 1.5. Estructura de la lignina. (Piñeros, 2012).

1.1.1 Usos y aplicaciones de los residuos lignocelulósicos

Actualmente, los residuos biomásicos lignocelulósicos son muy atractivos y están en constante investigación para darle un valor agregado, ya que con estos residuos puede obtenerse de la energía, los combustibles, los biomateriales, los productos químicos y la producción de proteína no convencional por medio de tecnologías limpias y sistemas cerrados que permitan la conservación del medio ambiente (Ramos, 2015). La biomasa se utiliza como fuente de energía y proporciona el 14% de la energía que el mundo necesita (Álvarez *et al.*, 2012), también para la producción bioetanol (Bardales, *et al.*, 2015), así como su empleo en levaduras para alimentación animal y la productividad de 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF) y sus procedentes (Piñeros, 2014).

1.1.2 Tipos de residuos lignocelulósicos

En la actualidad podemos encontrar biocombustibles en base a cultivos que fungen como materias primas para productos comestibles y entretanto se continúa

con la investigación de cultivos que no participe en el mercado de materias primas comestibles (Pepijin, 2010). En la Tabla 1.1 se muestra la composición de varios cultivos lignocelulósicos de interés industrial.

Tabla 1.1. Parámetros en diferentes residuos lignocelulosos

Residuo Lignocelulósico	Parámetro (%)			Autor
	Lignina	Celulosa	Hemicelulosa	
Paja de trigo	12.4	38.7	30	Ramos, 2015
Vaina de arveja	15.1	44.9	28.4	
Bagazo de maíz	10.1	28.3	25	
Madera de pino	28.30		66.20	Wiskey, <i>et al.</i> , 2015
Cáscara de higuera	7.88		53.80	
Bagazo de caña de Azúcar	15.72		72.51	

1.1.3. Higuera

La higuera, por su nombre científico (*Ricinus communis L.*), corresponde al orden de las Euphorbiales y a la familia de la Euphorbiaceae, y es nativo de climas tropicales, aunque se ha adaptado a una amplia gama de climas subtropicales y templados. La planta de higuera es cultivada desde la antigüedad no solo como un ornamento de jardín para su follaje llamativo y flores interesantes, sino también porque sus semillas se usaron como una planta medicinal (Perea, 2011), en México esta planta se localiza largamente repartida en todo el territorio y cuenta con un elevado potencial de producción de semilla para la obtención de aceite (Martínez *et al.*, 2012). En la Figura 1.6 se muestra la semilla y fruto de una planta de higuera.





Figura 1.6. Fruto de una planta de higuera (Solís, *et al.*, 2016)

La higuera, industrialmente es muy utilizada debido a sus diferentes usos que se le da, sin embargo, en México crece de manera silvestre, y comúnmente es considerada como una maleza en áreas urbanas y agrícolas, por otro lado su producción comercial se localiza en fase inicial en estados como Chiapas, Guanajuato, Querétaro, Sonora y Yucatán, entre otros; mientras tanto en el estado de Oaxaca se siembra desde hace varias décadas (Vazco, *et al.*, 2017).

Los países que producen principalmente esta planta son: En primer lugar, está la India produciendo 1.7 millones toneladas métricas, en segundo lugar, está China con 40 mil toneladas métricas y en tercer lugar está Mozambique con 69 mil toneladas métricas (Arboleda, *et al.*, 2012).

La higuera está conformada por 65% de semilla y 35% de cáscara (Ramírez, 2017)., mientras que Akande, *et al.*, (2012) afirmaron que el contenido de semilla variaba de 49 a 53% y los contenidos de cáscara entre 31 y 25% para variedades de frutos pequeños y grandes respectivamente.

La cáscara de higuera se ha usado como fertilizante orgánico (Alves, *et al.*, 2013) y como sustituto de heno Tifton para alimento para ovejas (Stela *et al.*, 2013). La producción de cáscara puede alcanzar 261 mil toneladas al año (Pompeu, *et al.*, 2013)

1.2 Carbón activado

1.2.1 Antecedentes.

Anteriormente el carbón activado era utilizado en la medicina principalmente, el cual se utilizaba carbón vegetal como adsorbente y era fabricado a partir de madera carbonizada, así está descrito en un papiro por los griegos descubierto en Tebas, Grecia en 1550 a.C.

Consecuentemente en la industrial, la primera aplicación que tuvo el carbón activado fue en Inglaterra, en el año de 1794, aquí se utilizó como decolorante en la industria del azúcar, tiempo después la patente se publicó en 1812. En cuanto a la primera aplicación a gran escala tuvo lugar en 1854 en Inglaterra, cuando un alcalde ordenó la instalación de filtros de carbón vegetal para los sistemas de ventilación de los drenajes. En 1872, se crean las primeras máscaras con filtros de carbón activado usados generalmente en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio. Mientras que, en 1881 Kayser, incluye la terminología de adsorción definiéndola como material carbonizado que atrapa las moléculas de gases. Aproximadamente en esas fechas, Von Raphael Ostrejko, quien es considerado como el inventor del carbón activado, ya que investigó diversos métodos para producir carbón activado como lo podemos apreciar en la actualidad y en 1901 patentó dos de sus métodos. En la Primera Guerra Mundial se desarrollan máscaras de filtros de carbón activado para la retención de gases, debido a la presencia de agentes químicos utilizados. En base a esto fue desarrollada la industria del carbón que posteriormente fue utilizada para investigar demás usos y aplicaciones. En 1960 diversas plantas empezaron a utilizar el carbón activado en forma granular y en polvo para el tratamiento de aguas. En la actualidad, el carbón activado tiene diversas y muy variadas aplicaciones, tanto en fase gaseosa, como en fase líquida. Pero mundialmente predomina la aplicación en fase líquida ya que su consumo es hasta un 80%. Entre sus variados usos podemos mencionar: para la purificación de agua, para desodorizar, la adsorción de gases, la decoloración, o la ionización. Debido a sus características muy variadas, las industrias lo hacen un excelente material. Las principales industrias que utilizan el carbón activado para su proceso es la minera, vitivinicultura, de alimentos, cigarreras, farmacéuticas, fabricación de



filtros para control de emisiones, cosméticas entre otras. Recientemente, la alta demanda de nuevos sistemas de almacenamiento de energía ha estimulado la utilización de los carbones activados en electrodos de condensadores eléctricos de doble capa, también llamados súper condensadores. Estos dispositivos son usados en sistemas de copias de seguridad para computadoras, telefonía móvil, sistemas de potencia no interrumpida, escáner, etc. (Grisales y Rojas, 2016).

1.2.2 Definición

El carbón activado se define principalmente como una serie de carbones porosos los cuales son sometidos a procesos de activación física o química para que presenten un alto grado de porosidad y una elevada superficie interna. Las características mencionadas anteriormente tienen gran influencia sobre las propiedades adsorbentes, y son empleadas en gran medida en varias aplicaciones, utilizándolas en fase vapor y en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente variado ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados al variar las condiciones de activación como temperatura, tiempo de activación y agente activante utilizado (Velázquez, *et al.*, 2010).

El carbón activado es un material carbonoso, microcristalino y no grafitico, elaborado a través de pirólisis con materias primas orgánicas, que se ha sometido a un proceso de activación física con gases oxidantes, o bien a una activación química mediante la impregnación de productos químicos, con el objeto de aumentar su porosidad y desarrollar su superficie interna, lo que confiere a los carbones activados una alta capacidad adsorbente (Martínez, 2012). Ya que puede desarrollar áreas superficiales del orden de $1\ 500\ \text{m}^2/\text{g}$ de carbón (Zalazar, *et al.*, 2016).

Un carbón activado está formado por microcristales elementales, y estructuralmente está formada por dimensiones de planos hexagonales de átomos de carbono, como se puede observar en la Figura 1.7, estas precisan de orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las láminas, es decir, los planos se encuentran desplazados unos respecto a otros y solapando entre sí, por lo que



presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada (Martínez, 2012).

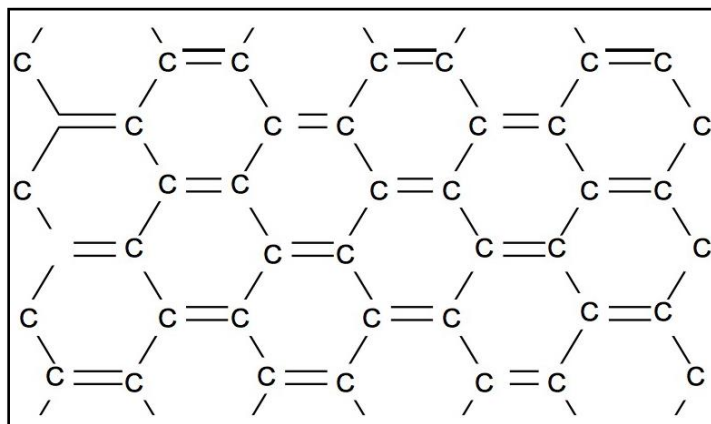


Figura 1.7. Estructura de un carbón activado (Martínez, 2012).

Estructuralmente el carbón activado, está conformado por un conjunto capas de carbono irregulares teniendo espacios que son producidos por los huecos creados por el plegamiento de las capas, es lo que conforma la porosidad, pudiendo observar esta estructura en la Figura 1.8.

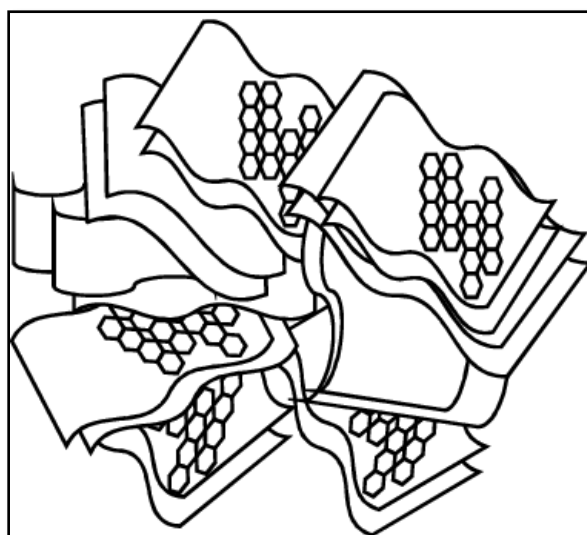


Figura 1.8. Representación esquemática de la estructura de un carbón activado (Martínez, 2012).

El ordenamiento de los carbones activados se puede conseguir si este, es tratado térmicamente a temperaturas de alrededor de 2000°C. A estos materiales se les denomina “carbones grafitizables”. En contraste con materiales lignocelulósicos empleando: madera, huesos, cáscara de frutas, etc., no experimentan este ordenamiento a altas temperaturas. En este caso, se habla de materiales no grafitizables. En la Figura 1.9 se observa la diferencia entre la estructura de estos materiales (Sontheimer, *et al.*, 1988).

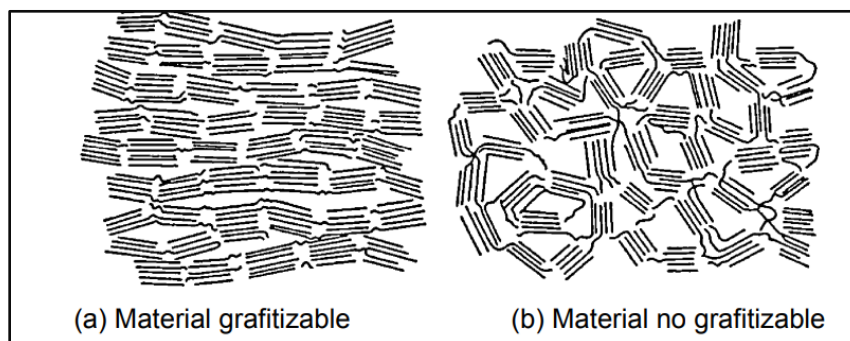


Figura 1.9. Materiales de acuerdo con el grado de ordenamiento parcial de su estructura frente a un tratamiento térmico (a) Material grafitizable y (b) Material no grafitizable (Sontheimer, *et al.*, 1988).

El ordenamiento de un material no grafitizable en sus partículas le permite 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 (Carrasco, *et al.*, 1996).

El carbono es el componente predominante de los carbones activados ya que comprende un 85 a 95%. Sin embargo, los carbones activados contienen otros elementos como hidrógeno, nitrógeno, sulfuro y oxígeno. Estos heteroátomos pueden provenir del material de partida o ser introducidos durante las etapas de preparación. Generalmente estos compuestos se localizan de manera superficial en los carbones activados formando complejos o grupos funcionales, otorgándose propiedades polares y características ácido-base. Se ha encontrado que los elementos químicos presentes en los carbones activados son : 88% carbono, 0,5%

hidrógeno, 0.5% Nitrógeno, 1% azufre, y de 6 a 7% oxígeno y un mínimo porcentaje de compuestos inorgánicos (Paredes, 2012).

1.2.3 Propiedades físicas y químicas del carbón activado

Las propiedades físicas de los carbones activados influyen en la capacidad de adsorción. A continuación, se mencionan algunos parámetros de éste.

Parámetros:

1. Área de la superficie: El área superficial tiene gran influencia sobre la capacidad de adsorción.
2. Tamaño de los poros: Cuando el tamaño de los poros está constituido correctamente esta facilita el proceso de adsorción.
3. Tamaño de partículas: El tamaño de las partículas es inversamente proporcional a la adsorción. El área superficial es determinada por el grado de activación y depende de la estructura de los poros mas no del tamaño de las partículas.
4. Temperatura: Las temperaturas menores incrementan la capacidad de adsorción excepto en el caso de líquidos viscosos.
5. Concentración del adsorbato: La capacidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato.
6. pH: Una mejor adsorción se lleva a cabo con adsorbatos de pH menores, ya que estas disminuyen la solubilidad del adsorbato.
7. Tiempo de contacto: Un suficiente tiempo de contacto es requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y para maximizar la eficiencia de adsorción (Soto, 2007).

Las características absorbentes que presenta el carbón activado en su capacidad selectiva de las especies a adsorber dependen del grado de desorganización de la estructura microcristalina, lo cual está condicionado tanto por la naturaleza de la materia prima de partida, como por el proceso al cual ha sido sometida para su transformación en carbón activado. Tal es así que el espaciado entre los microcristales, porosidad de aquí en adelante, puede variar tanto en forma como en dimensiones, encontrándose en los carbones activados poros que varía desde menos de 1 nm hasta más de 1000 nm (Plaza, 2015).



Los carbones activados estructuralmente están formados por capas, dejando unos espacios que corresponden a los poros y que, consecuentemente, se considera que tienen forma de rendija (Peña, *et al.*, 2012). Entre (1972-1985) la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemists) aprobó la clasificación en base a su tamaño en tres grandes grupos: (Silva, 2017).

- 1) Microporos < 2 nm
- 2) Mesoporos 2-50 nm
- 3) Macroporos >50 nm

Esta clasificación se basa en el mecanismo por el cual tiene lugar la adsorción de las moléculas en estos tipos de poros como se muestra en la figura 1.10 (Plaza, 2015).

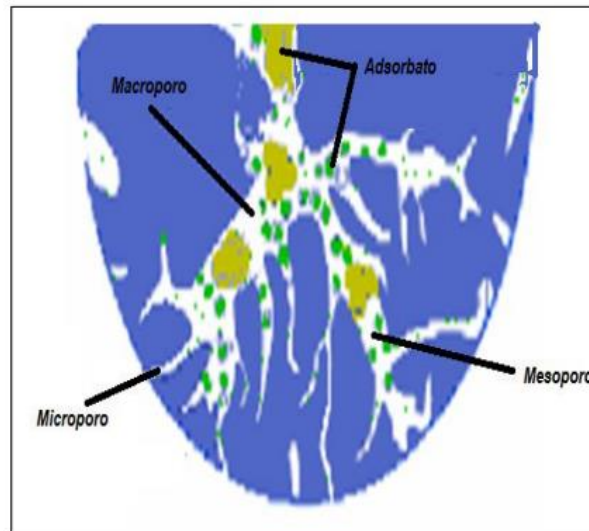


Figura 1.10. Tipos de poros formados en el carbón activado (Plaza, 2015).

Propiedades Químicas: Las características químicas superficiales son importantes debido al dominio que se cuenta sobre las propiedades adsorbentes; estas propiedades son escasas por los grupos superficiales que se originan en el proceso de carbonización, que son producidos a partir de los radicales libres insaturados de la superficie del carbón que pueden quimisorber oxígeno (Peña, *et al.*, 2012).

Lo sitios activos específicos se producen por medio de la activación química dando paso a la creación de diferentes grupos funcionales que actúan como

adsorbentes para las especies iónicas. En la figura 1.11 se exhiben los diferentes grupos funcionales ácidos y básicos encontrados en la superficie del carbón (Silva, 2017).

Los átomos de carbono de los planos basales contienen orbitales π , que cuentan con electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. Los grupos funcionales creados afectan a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos (Grisales y Rojas, 2016).

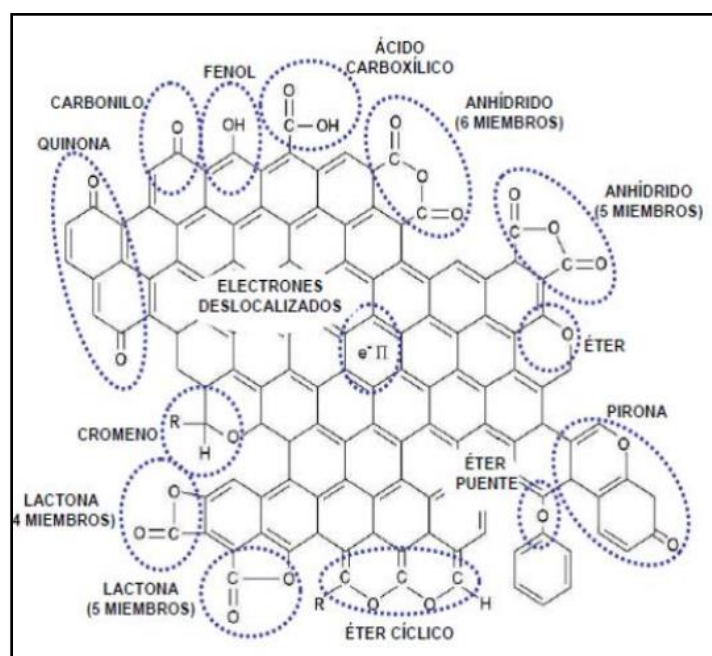


Figura 1.11. Grupos funcionales comúnmente encontrados en la superficie del carbón (Grisales y Rojas, 2016).

Otra parte fundamental de la química superficial de un carbón activo es su naturaleza anfótera, esto quiere decir que en la superficie del carbón activado se encuentran grupos superficiales de carácter ácido o básico, estos dependen de dos partes importantes: la concentración de estos grupos y la fuerza como ácido o básico. De esta forma, se puede derivar que un carbón de tipo básico será mejor adsorbente de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa. Optimizando la textura porosa y química superficial de un carbón activo no siempre

es una tarea sencilla máxime si tenemos en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas, como podemos apreciarlo en la figura 1.12 (Menéndez y Martín, 2016).

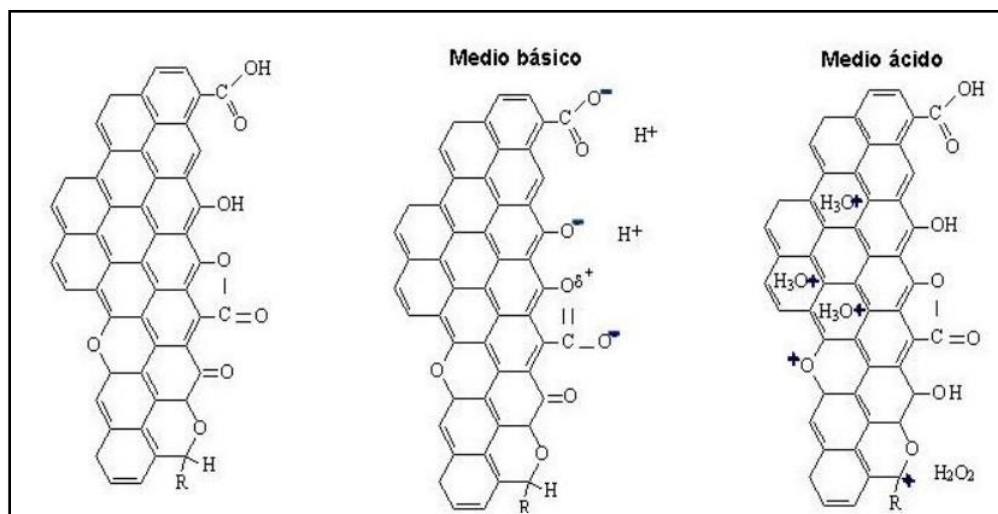


Figura 1.12. Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno) (Menéndez y Martín, 2006).

1.2.4 Usos y aplicaciones

La excelente capacidad adsorbente que presenta el carbón activado han propiciado esta tenga múltiples aplicaciones en diferentes industrias y se han usado desde la antigüedad. El carbón activado es un adsorbente con una amplia gama de aplicaciones como es la purificación, desintoxicación, separación, concentración, catálisis, almacenamiento, en la Tabla 1.2 se muestran las aplicaciones del carbón activado, en las cuales se desarrollan en todos los sectores industriales.

Tabla 1.2. Aplicaciones del Carbón Activado (Plaza, 2015).

Sector	Aplicación
Industria alimentaria	Tratamiento bebidas: Decolorización de jarabes de azúcar, eliminación de alcoholes, fenoles, aldehídos, grasas, cafeína.

Tratamiento de frutas almacenadas: Eliminación de etileno y eliminación de malos olores.

Industria química Eliminación de contaminantes, recuperación (Disolventes, vapores), soporte de catalizadores, purificación (separación), producción de gases puros, Tratamiento de aguas.

Sectores energéticos Centrales térmicas: captura CO₂, eliminación de contaminantes (SO₂, NOX, dioxinas, Hg, Cd.).
Central nuclear: captura de gases radioactivos, separación del Xe/Kr, máscara de gas.
Almacenamiento de energía: gas natural, hidrógeno, energía eléctrica (condensadores).

Industria Farmacéutica Tratamientos contra envenenamientos e intoxicaciones por bacterias, purificación (antibióticos, vitaminas, y otros productos), dosificador de fármacos, apósitos fungicidas y desolizadores.

Industria petroquímica Eliminación de contaminantes, recuperación de vapores orgánicos en caldera, clarificación del crudo.

Metalurgia Hidrometalurgia: recuperación de oro.

1.2.4.1 Adsorbente

El carbón activado como adsorbente es una técnica muy utilizada y una de técnicas para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua (Franca, *et al.*, 2010). La recuperación de sustancias tóxicas costosas de aguas residuales es una ventaja adicional del procedimiento de adsorción (Romina, 2011).



La Agencia para la Protección Ambiental de EEUU (USEPA) recomienda el carbón activado como una de las mejores tecnologías disponibles para la remoción de contaminantes orgánicos (Rojas, *et al.*, 2016).

En la Tabla 1.3 se muestra diferentes adsorbentes con carbón activado para el Azul de metileno, así como su capacidad máxima de adsorción de cada uno.

Tabla 1.3. Adsorbentes para el azul de metileno

Adsorbente	Capacidad máxima de adsorción de monocapa (mg g⁻¹)	Referencia
Carbón activado a base de bambú	454.20	(Hameed, <i>et al.</i> 2007).
Carbón activado en polvo de bambú	143.20	
Carbón activado de cáscara de coco	277.90	(Kannan y Meenakshi,
Carbón activado de cáscara de nuez	164.90	2001).
Carbón activado de cascara de arroz	343.50	
Carbón activado de paja	472.10	
Carbón activado de fibra de yute	225.64	(Tsai, <i>et al.</i> , 2001)

En la Figura 1.13 se observa que la adsorción del Azul de Metileno varía entre 2 y 17,44 mg mL⁻¹; se asume que la adsorción es completa como monocapa sobre la superficie carbonácea como se muestra en el plato de las isotermas de adsorción de la misma figura (Giraldo, *et al.*, 2007).



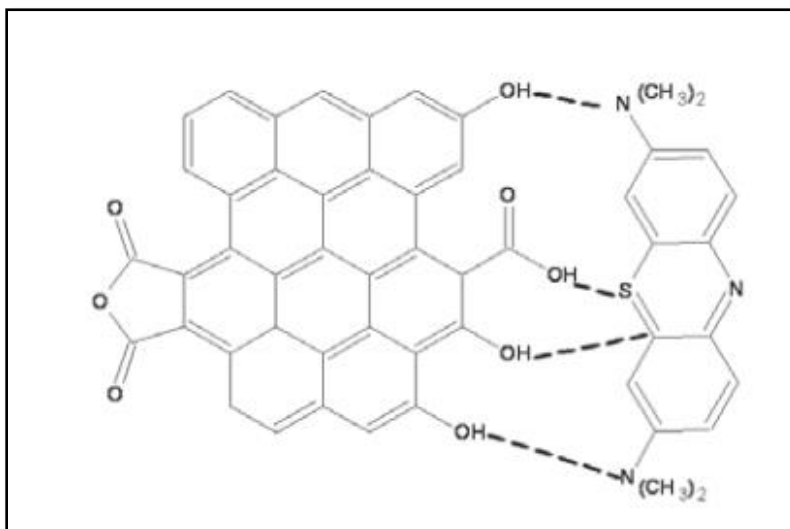


Figura 1.13. Esquema de interacción entre el Azul de Metileno y los grupos funcionales de los carbones activados. (Giraldo, *et al.*, 2007).

1.2.5 Métodos de activación

Para la preparación de un carbón activado es necesario que sea sometido a un proceso de carbonización, ya que con este proceso se eliminan elementos que se encuentran presentes en el material precursor como el oxígeno y el nitrógeno, así también para la eliminación de sustancias volátiles que contiene el material. Además de mejorar la capacidad de adsorción del producto de carbonización, aumenta la superficie interna, el volumen de poro y de microporos de los carbones.

Los procesos de fabricación se pueden dividir en dos tipos: activación física (también llamada térmica) y activación química (Velázquez *et al.*, 2010).

En la activación física el proceso también se denomina conversión termoquímica del carbón activo y comprende dos pasos:

1. La pirolisis o carbonización radica en un calentamiento a temperaturas generalmente bajas (relativamente va de los 400°C a los 700 °C) en atmósfera inerte, utilizando gases como nitrógeno o helio, aquí se rompen las uniones entre los átomos de carbono (Mui, *et al.*, 2004). 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. Las cadenas hidrocarbonadas pierden sus átomos de hidrógeno. 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. El material carbonizado presenta muy baja capacidad adsorbente debido al bloqueo de los poros con carbón desorganizado. Durante la etapa de carbonización, al disminuir la rampa de calentamiento aumenta el rendimiento para los materiales de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a que se produce una deshidratación más completa del material (Fierro, 2012).

2. Activación o gasificación parcial regularmente efectuada entre los 800°C a 1000 °C en presencia de un gas oxidante como vapor, dióxido de carbono, aire, o la mezcla de estos, esto para desarrollar la porosidad y el área específica. El producto obtenido se conoce como carbón activado (Romina, 2011).

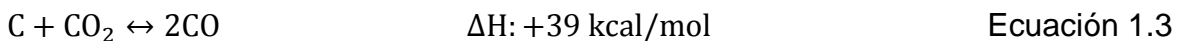
Activación con H₂O:



El CO formado también reacciona con H₂O

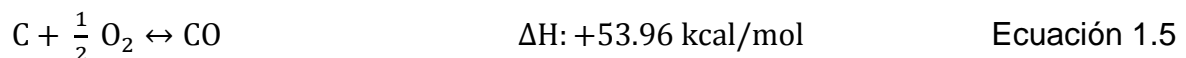
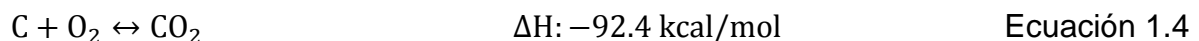


Activación con CO₂:



La activación con H₂O y CO₂ es endotérmica y trae consigo que el control del proceso en el horno se pueda realizar con cierta precisión.

Activación con O₂:



El balance global de calor indica que la reacción en su conjunto es exotérmica, por lo que es más difícil ser controlada, y no se limita la oxidación a los poros, sino que también se ve afectada la propia superficie de los granos, produciéndose una excesiva pérdida de masa, además de un producto poco uniforme (Fierro, 2012).



Por otro lado la activación química puede ser utilizada cuando el material precursor es de origen lignocelulósico (Morales, 2006). En este tipo de activación el material precursor se impregna con un agente químico activante y se somete a la carbonización (pirolisis). En la pirolisis sucede una deshidratación del material lignocelulósico que da lugar a la carbonización y aromatización del esqueleto carbonoso y a la creación de la estructura porosa. Posteriormente se debe hacer un lavado del carbón para eliminar los restos del agente químico utilizado (Omenat, 2016). Este tipo de activación se lleva a cabo a una temperatura de entre 400°C a 900 °C, la cual queda determinada por el agente químico utilizado (Morales, 2006).

Los activadores que comúnmente se utilizan son KOH, ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄ y CO₂ (Bello, *et al.*, 2010), K₂CO₃ (Ospina, *et al.*, 2014), NaOH, K₂S, CaCl₂, MgCl₂. La característica de todos ellos es que son agentes deshidratantes que influyen en la pirolisis, estos reducen la formación de alquitranes y mejoran el rendimiento del carbón activado. Usualmente se emplea el H₃PO₄ y el ZnCl₂ en la activación de materiales lignocelulósicos que no han sido anteriormente pirolizados, lo que sucede contrariamente al KOH (Omenat, 2016).

Al comparar los diferentes métodos, el químico produce mayor porosidad en comparación el físico, esto se debe que al promover reacciones de deshidratación u oxidación en el precursor celulósico y aunque los mecanismos por los cuales se da la formación de poros no son claramente entendidos (Ospina, *et al.*, 2014).

1.2.5.1 Agentes Activantes

Los agentes químicos más utilizados industrialmente como agentes activantes son el cloruro de zinc (ZnCl₂), el ácido fosfórico (H₃PO₄), el hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de potasio (K₂CO₃), sin embargo, existen números agentes activante usados para la activación química.

- ZnCl₂: La activación química con ZnCl₂ era uno de los métodos más utilizados hasta 1970, en particular para la activación con residuos de madera. Sin embargo, en la actualidad su uso se ha restringido mucho ya que presenta muchos problemas ambientales el uso de éste agente activante (Aljundi y Jarrah, 2007).



- H_3PO_4 : La activación química con H_3PO_4 es agente activante que ha reemplazado al $ZnCl_2$, debido los precursores en este tipo de activación son en su mayoría pertenecientes a los residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.).

La activación con H_3PO_4 implica las siguientes etapas:

1. Molienda y clasificación del material de precursor.
2. Impregnación del material precursor con H_3PO_4 .
3. Tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 100 y 200°C, manteniendo la temperatura aproximadamente 1 hora, seguido de un nuevo tratamiento térmico hasta 400-500°C, manteniendo esta temperatura a 1 hora.

4. Lavado y secado del carbón activado (Baccar, *et al.*, 2009).

- KOH: La activación química con KOH fue desarrollada en 1970, para la producción de carbones con superficies específicas del orden de los 3000 m² g⁻¹. La activación con KOH a diferencia de los otros dos agentes activantes, es que agentes precursores son de bajo contenido volátil y alto contenido en carbono. En esta activación el KOH se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física, en proporciones entre 2:1 y 4:1. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos en atmósfera inerte. El primero se realiza a bajas temperaturas, pero mayores a los 200°C (que se utiliza sólo para evaporar el agua y dispersar el KOH) y el segundo se realiza entre 700°C y 900°C (Kurniawan y Ismadji, 2011).
- K_2CO_3 : El K_2CO_3 es reducido por el carbón en atmósfera inerte (Karago, *et al.*, 2008), dando paso a la formación de potasio metálico. El K_2CO_3 es de gran interés ya que no tiene asociados problemas ambientales a diferencia del $ZnCl_2$, es de bajo costo y no es corrosivo a comparación con el KOH.

1.2.6 Residuos lignocelulósicos para obtener carbones activados

Una de las primeras ventajas de los carbones activados es que es un material extremadamente versátil y se puede emplear una gran variedad de materia prima



para su producción (precursor). Esto quiere decir que cualquier material y/o residuo que contenga un alto contenido de materia carbonosa, puede ser utilizado para la producción de este (Plaza, 2015). Para poder elegir correctamente el material precursor se debe tomar en cuenta la disponibilidad, el precio y la pureza, sin dejar a un lado el proceso de fabricación y su posible aplicación del producto final (Velázquez, *et al.*, 2010).

Los precursores naturales o sintéticos son empleados para la producción de carbón activado. En los precursores naturales tenemos la madera, el carbón, la turba, cáscara de coco, cáscara de arroz, entre otros.; mientras que los precursores sintéticos son fabricados a partir de diversos materiales poliméricos como nylon, celulosa, resinas fenólicas, rayón, etc. (Romina, 2011).

Los materiales naturales con mayor contenido de lignina tenemos las semillas de uva, huesos de cereza, etc., estos son utilizados para producir carbón activado con estructura macroporosa y mesoporosa, mientras que los materiales con un alto contenido de celulosa son el hueso de albaricoque, cáscaras de almendra, etc., estos producen una estructura microporosa (Sepúlveda, 2014).

Industrialmente se elaboran carbones activados con materiales lignocelulósicos de partida, ya que presentan bajo costo y se pueden encontrar en gran abundancia en la naturaleza. Estos precursores permiten la obtención de carbones activados con una variedad de tamaños y distribución de poro, esto se logra variando las condiciones de producción como son las temperaturas y los tiempos de activación (Rincón, *et al.*, 2015). La ventaja de usar estos subproductos agrícolas como materiales de partida para la elaboración de carbón activado es que las materias primas son renovables y menos costosas para su fabricación (Hameed, *et al.*, 2007).

La capacidad adsorbente de los residuos sólidos provenientes de la agricultura se debe a su estructura lignocelulósica y grupos químicos funcionales (aminas, carboxílicos, etc), que se encuentran presentes en su superficie y que son afines para interactuar químicamente con las especies iónicas contaminantes (Tejada, *et al.*, 2015).



Para la producción de carbón activado se recomienda emplear una materia prima con propiedades bien definidas tales como abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización (Bastidas, *et al.*, 2010).

1.3 Azul de Metileno

El Azul de Metileno también conocido como cloruro de metiltionina, es un colorante orgánico de la familia de las fenotiacinas, cuya síntesis fue descubierta y patentada por Heinrich Caro en 1876, para la empresa BASF, como tinte de color azul puro, de fácil obtención, para la tinción del algodón.

El Azul de Metileno pertenece a la familia de las fenotiacinas (Gulías, 1990) y es generalmente empleado en la industria para teñir el algodón, la seda y la madera, y sus características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil.

A su vez este colorante puede causar varios efectos nocivos para el ser humano, así como para algunos animales. Los colorantes están clasificados como catiónicos, aniónicos y no iónicos, dependiendo de la carga iónica en la molécula, y son los colorantes catiónicos los que han reportado mayor toxicidad (Hincapié, *et al.*, 2017).

La fórmula molecular del Azul de Metileno es $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl \cdot 3H_2O$ y su clasificación según el Color Index es CI 5203, en la Figura 1.14 se muestra su estructura química y en la Tabla 1.4 se muestran sus características físicas y químicas (Moreno, *et al.* 2012).

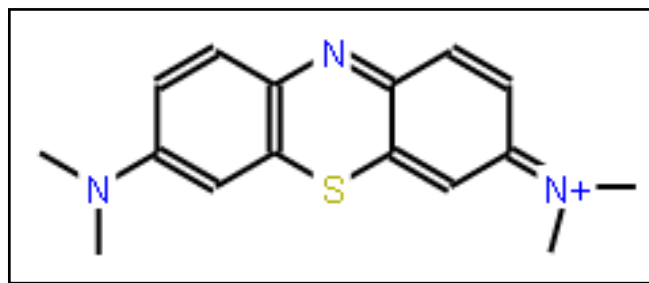


Figura 1.14 Estructura química del Azul de Metileno.

Tabla 1.4. Propiedades físicas y químicas del azul de Metileno. (MSDS No. 64271)

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	
Color Index (C.I.)	52015	
Clase	Tiazina	
Ionización	Básico	
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
Peso molecular	319.86 $g\text{mol}^{-1}$	
Estado físico	Sólido	
Densidad	1.9 $g\text{ cm}^{-3}$ (25°C)	
Color	Azul verdoso	
Olor	Inodoro	
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 máxima absorción	665 nm	
Dimensiones de la molécula	Longitud	16.9 Å
	Amplitud	7.4 Å
	Espesor	3.8 Å



1.3.1 Usos y aplicaciones

El azul de metileno es usado en varias industrias, una de ellas es la industria textil, ya que es un colorante más común para dar color al algodón, lana y seda (Lara, 2017). En la medicina también es muy común ser utilizado y una de las razones de ser utilizado es su capacidad de actuar como antioxidante, protegiendo a las células del daño oxidativo, en la industria alimenticia se usa como adsorbente en alimentos sólidos, y oxidativo (Lara, 2017), también se usa como indicador de absorbentes debido a su amplio espectro industrial (Rakass, *et al.*, 2018).

1.3.2 Impacto ambiental

La demanda de agua ha aumentado considerablemente en todo el mundo sobre todo en los sectores agrícolas, industriales y domésticos, ya que se consumen entre 7.22 y 8% del agua dulce disponible, respectivamente, dando lugar a la generación de gran cantidad de agua residual. En el sector industrial, las aguas provenientes de la industria textil se encuentran dentro de las más contaminadas, debido a sus características, tales como alta concentración de sustancias oxidables, color persistente, baja biodegradabilidad, alto pH y temperatura (Pedrozo y Betancur, 2015). La industria textil contiene grandes cantidades de sustancias que proporcionan un fuerte color a sus aguas de desecho (Campos, *et al.*, 2011). Como resultado, ellos generan una gran cantidad de aguas residuales contaminadas con colorantes (Puentes, 2010).

Frecuentemente las industrias utilizan agua, no solo como materia prima material, sino como medio para la evacuación de residuos (Martín, *et al.*, 2013), un ejemplo de ellos es la industria textil, ya que utiliza agua dentro diferentes etapas de elaboración e involucra un varias de las operaciones que ocasionan diferentes tipos de contaminantes de estructura variada, dentro de los cuales se encuentran los colorantes (Pedrozo y Betancur, 2015).

Consecuentemente una de las industrias que utiliza mayor número de colorantes es textil ya que se emplea dos de la tercera parte de ellos. Los colorantes usados por las industrias textiles contienen diferentes estructuras, las cuales son en



mayor abundancia los colorantes ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo, antraquinonas básicas y colorantes complejo metal (Puentes, 2010).

Dando como resultado que la industria textil es la mayor responsable de la generación de efluentes coloreados, donde 700.000 toneladas y alrededor de 100.000 colorantes diferentes y pigmentos son producidos anualmente en todo el mundo, y cerca del 10% de estos puede encontrarse en aguas residuales (Moreno *et al.*, 2012), equivalente a 35.000-70.000 toneladas que se descargan en las aguas residuales (Castellar, *et al.*, 2013).

Los colorantes son posiblemente el único contaminante que podría ser reconocido en el agua incluso a muy bajos porcentajes. El color tiene que ser eliminado de aguas residuales antes de descargarlo en cuerpos de agua ya que impide la penetración de la luz y retarda fotosíntesis (Gan, *et al.*, 2015). El color es la primera evidencia de la contaminación generada, pues estos residuos también provocan la reducción del oxígeno disuelto y la disminución en la penetración de la luz, lo que afecta los procesos fotosintéticos de los acuíferos (Hincapié, *et al.*, 2017).

En los últimos años se han desarrollado variados métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes (Pedrozo y Betancur, 2015). Existen métodos químicos, biológicos y físicos. El tratamiento químico se usan agentes coagulantes o floculantes para eliminar el color, pero para colorantes no es tan efectivo ya que son muy solubles. Mientras que los tratamientos biológicos tienen inconvenientes para eliminar colorantes de los efluentes de manera continua; además, se requiere de tiempos más prolongados en los procesos de decoloración-fermentación (Castellar, *et al.*, 2013).

En los tratamientos biológicos tenemos los siguientes procesos: Decoloración por hongos de podredumbre blanca, adsorción por biomasa microbiana viva/muerta, sistemas de biorremediación anaeróbica para colorantes textiles, degradación aeróbica y degradación anaeróbica (Romina, 2011).

Por otra parte, tenemos los tratamientos físicos, tales como la adsorción (carbón activado, sílice, materiales celulósicos obtenidos de residuos industriales), y la filtración por membrana e intercambio iónico (Pedrozo y Betancur, 2015).



Cuando se trata grandes volúmenes con bajas concentraciones de contaminantes, estos procesos reflejan altos costos y a menudo se vuelven ineficiente. Debido a esto, tecnologías tales como la adsorción han surgido, que consiste en la retención de átomos de iones o moléculas en la superficie de la biomasa (Tejada, *et al.*, 2017).

El proceso físico de adsorción se ha convertido en los últimos años en una tecnología prometedora debido a que es un proceso simple, fácil de usar, no genera lodos y su capacidad de regeneración. La eliminación casi completa de impurezas con efectos secundarios insignificantes explica su amplia aplicación para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas con colorantes. Dentro de los mejores adsorbentes tenemos al carbón activado ya que se ha utilizado con mucho éxito, pero una de sus dificultades que presenta este adsorbente es un material de elevado costo, y para su regeneración y reutilización costos significativos (Lakshmi *et al.*, 2009). Es por ellos que se ha investigado la utilización de materiales de bajo costo como alternativas al carbón activado para el tratamiento de aguas residuales a gran escala. Algunos materiales han sido ensayados por su capacidad para eliminar tintes en soluciones acuosas tales como la madera, el carbón, residuos agroindustriales, cenizas, escorias y el barro rojo (Gupta, *et al.*, 2011).

Actualmente no hay normatividad mexicana para la descarga del colorante Azul de Metileno a pesar del riesgo significativo por su toxicidad a los efluentes acuáticos. De acuerdo con la revisión bibliográfica para el presente trabajo solo se encontró la Norma Mexicana NMX-F-301-1977. Determinación de la adsorción de Azul de Metileno por muestras de carbones activados empleados en la refinación de azúcar la cual se basa en la cuantificación del azul de metileno adsorbido por el carbón; determinando el exceso de Azul de metileno de una solución por medios fotocolorimétricos.



1.4 Bibliografía

Akande, O., Odunsi, A., Olabode, S., y Ojediran, K. (2012). Physical and Nutrient Characterisation of Raw and Processed Castor (*Ricinus communis L.*) Seeds in Nigeria Department of Animal Nutrition and Biotechnology, Department of Crop Production System. World Journal of Agricultural Sciences, 8(1), 89–95.

Aljundi I. y Jarrah N. (2007). A study of characteristics of activated carbon produced from jordanian olive cake. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 81(1), 33-36.

Álvarez, A., Aguirre, A., Carmona, R., Morales, A., Herrera, P. y Licea, A. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 13(4), 140-150.

Álvarez, A., Aguirre, A., Carmona, R., Morales, A., Herrera, P. Y Licea, A. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 13(4), 140-150.

Alves, W., Macêdo, N., Wellington, J., Bezerra, F. y Carvalho, G. (2013). Response surface applied to mixtures of castor bean hull and presscake for organic fertilization of castor bean plants. Agrarian, 6(22), 429-437.

Arboleda, F., Guzmán, O. y Mejía, L. (2012). Efecto de extractos cetónicos de higuera (*Ricinus communis Linneo*) sobre el nematodo barrenador [*Radopholus similis* (Cobb.) Thorne] en condiciones in vitro. Luna Azul, 1(1), 1909-2474.

Area, C. y Vallejos, E. (2017). Bio-productos y bio-materiales a partir De la biorrefinería de residuos agro y forestoindustriales. Programa de Celulosa y Papel (PROCYP). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) UNAM-CONICET. Posadas, Argentina

Azul de Metileno; MSDS No. 64271. Instituto Nacional de Rehabilitación: Darmstadt, Alemania, Mayo, 2013.

Baccar R., Bouzid J., Feki M. y Montiel A. (2009). “Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions”. Journal of Hazardous Materials, 162(56), 1522–1529.

Bardales, C., Rojas, C. y León, C. (2015). Evaluación de los principales residuos lignocelulósicos agroindustriales del departamento de La Libertad, Perú como



potenciales materias primas para la obtención de bioetanol. *Arnaldoa*, 22(1), 225-232.

Bastidas, M., Buelvas, L., Marquéz, M. y Rodríguez, K. (2010). Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonoso del Departamento de Cesar, Colombia. *Información tecnológica*, 21(3), 87-96.

Bello, V., Atenco, P. y Reyes, R. (2010). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto Pecan and Castile nutshells prepared by chemical Activation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(3), 313-322.

Campos, E., Gómez, A. y Velázquez A. (2011). Estudio de la remoción del colorante Azul de Metileno empleando la biomasa de la Morinda Citrocifolia L. *Quivera*, 13(2), 52-62.

Carrasco F., Álvarez A. y Moreno C. (1996). Microporous activated carbons from a bituminous coal. *Elsevier*, 75(8), 966-970.

Carriazo, J., Saavedra M. y Molina, M. (2010). Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo, *Educación Química*, 21(3), 224-229.

Carriazo, J., Saavedra, M. y Molina, M. (2010). Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo. *Educación química*, 21(3), 224-229.

Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A. y Charris, D. (2013). Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica* 16 (1), 263 – 271.

Chávez, M. y Domine, M. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencia e Ingeniería*. 4(4). 15-46.

Cortés, W. (2014). Applicable to Treatment Materials for Obtaining Lignocellulosic Ethanol and Chemicals. *Revista de Tecnología*, 13(1). 39-44.

Fang, J., Sun, R., Tomkinson, J. y Fowler, P. (2000). Acetylation of wheat straw hemicellulose B in a new non-aqueous swelling system. *Carbohydrate Polymers*, 41, 379-387.



- Fengel, D., Wegener, G. y Gruyter, W. (1984). Wood—chemistry: ultrastructure, reactions. Edición: Wiley. Berlin and New York, 613.
- Fierro, M. (2012). Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.
- Franca, A., Oliveira, L., Nunes, A. y Alves C. (2010). Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technology*, 101(1), 1068–1074.
- Freire, C., Silvestre, A., Neto, C., Gandini, A., Fardim, P. y Holmbom B. (2006). Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 205-209.
- Galán, J. (2013). Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos. (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- Gan, Y., Tian, N., Tian, X., Ma, L., Wang, W., Yang, C., Zhou, Z. y Wang, Y. (2015). Adsorption behavior of methylene blue on amine-functionalized ordered mesoporous alumina. *J Porous Mater*, 22(1), 147-155.
- Giraldo, L., García, V. y Moreno, J. (2007). Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de Ingeniería*. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.
- Gómez, A., Rincón, S., Klose, W. (2010). Carbón activado de cuesco de palma. Kassel university press. Universidad de Kassel, Kassel, Alemania.
- Greankoplis, C. (1998). Procesos de transporte y operaciones unitarias. México, D.f.: Editorial Cecsca.
- Grisales, A. y Rojas, W. (2016). Obtención de carbón activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales. (Tesis de licenciatura). Universidad Tecnológica de Pereira. Bogotá, Colombia.



Gulías, O. (1990). Tratamientos fotodinámicos aplicados a *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enterica* y a cepas de *Escherichia coli* multirresistentes a los antibióticos (Tesis doctoral). Universitat Ramon Llull. Barcelona, España.

Gupta, V., Gupta, B., Agarwal, S, y Nayak, A. (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 891-901.

Hameed, B., Din, A. y Ahmad, A. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1), 819-825.

Hernández, G. (2010). Aplicación de un sistema de carbón activado asistido biológicamente para la depuración de agua amargas pretratadas en un proceso de desorción. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Hincapié, G., Cardona, S. y Ríos, A. (2017). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y desarrollo*. 36(1), 97-118.

Lzydorczyk, M. y Biliaderis, C. (1995). Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 28, 33-48.

Kannan, N. y Meenakshi, M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51(1), 25-40.

Karago S., Tay T. y Sucay S. (2008). “Activated carbons from wast biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption”. *Bioresource Technology*, 99(36), 6214–6222.

Kurniawan A. y Ismadji S. (2011). “Potential utilization of *Jatropha curcas* 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(6), 826–836.



Lara L. (2017). Fitorremediación para la extracción del colorante “azul de metileno” mediante el uso de *Eichhornia crassipes* (Tesis de licenciatura). Universidad Autónoma de México, México.

Martín, M., Susial, P., Pérez, J. y Rodríguez, J. (2013). Preparation of activated carbons from banana leaves by chemical activation with phosphoric acid. Adsorption of methylene blue. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(3), 595-608.

Martínez, A. (2012). Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de Tolueno y N-Hexano. (Tesis Doctoral). Universidad San Jorge. Aragón, España.

Menéndez, J., y Martín I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. *Interface Science and technology*, 7(1), 1-48

Morales, A. (2006) Simulación Molecular del Equilibrio de Adsorción mediante el Método de Monte Carlo. (Tesis doctoral). Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, España.

Moreno, A., Figueroa, D. y Hormaza, A. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Producción + Limpia*, 7(1), 9-18.

Mui, E., Ko, D., McKay G. (2004). Production of active carbons from waste tyres- a review. *Carbon* 42(14), 2789-2805.

Omenat, D. (2016). Modificación química de carbones activados con ácidos minerales. (Tesis Doctoral). Universidad de Extremadura. Badajoz, España.

Ospina, V., Buitrago, R. y López, D. (2014). Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. *Tecnologías*, 17(32), 75-84.

Paredes, A. (2011). Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. (Tesis de licenciatura). Pontificia Universidad Católica del Perú. Perú.

Pedrozo, R. y Betancur, M. (2015). Remoción de índigo carmín a partir de carbón activado obtenido de neumáticos usados. *Investigaciones Aplicadas*, 9(2), 109-117.

Peña, K., Giraldo, L. y Moreno, J. (2012). Preparación de carbón activado a partir de la cáscara de Naranja por activación química. Caracterización física y química. *Revista Colombiana de Química*, 41(2), 311-323.



- Pepijin, P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. (Tesis de Maestría). Universidad de Sevilla. Sevilla, España.
- Perea, M., Chanona, J., Garibay, V., Calderón, G., Terrés, E., Mendoza, J. y Herrera, R. (2011) 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, 1057–1065.
- Pérez, J., Muñoz, A., De la Rubia, T., Martínez, E. (2002). Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: *International microbiology*, 5, 53–63.
- Piñeros, N. (2012). Hidrólisis de residuos lignocelulósicos derivados de la explotación de palma de aceite hasta azúcares fermentables. (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- Piñeros, Y. (2014). Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia. Bogotá: UDATEO.
- Plaza, M. (2015). Carbón activado: Evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono. (Tesis Doctoral). Universidad de Alicante. San Vicente del Raspeig, España.
- Pompeu, R., Beserra, L., Cândido, M., Bomfim, M., Vieira, M. y Andrade, R. (2013). Características da carcaça e dos componentes não-carcaça de ovinos alimentados com dietas contendo casca de mamona. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*. 14(3), 490-507.
- Puentes, D. (2010). Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de Azul de Metileno mediante biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México.
- Rakass, S., Mohmoud, A., Oudghiri, H., Abboudi, M., Kooli, F., y Wadaani, F. (2018). Modified *Nigella Sativa* Seeds as a Novel Efficient Natural Adsorbent for Removal of Methylene Blue Dye. *Journal molecules*. 23(8), 81-92)



Ramírez, I. (2017). Potencial de uso de la torta de higuera (Ricinus communis) como suplemento alimenticio para la producción bovina. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

Ramos, I. (2015). Chemical characterization of three lignocellulosic residues generated in the Canton Alausi region. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG-UNMSM*, 20(4), 80-85

Rincón, N., Moreno, J. y Giraldo, L. (2015). Preparación de carbón activado a partir de semilla de Eucalipto para la adsorción de compuestos fenólicos monosustituidos. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, 72(572), 182-187.

Rojas, J., Gutiérrez, E. y Colina, G. (2016). Obtención y caracterización de carbón activado obtenido de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 17(4), 453-462.

Romina, C. (2011). Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave salmiana como bioadsorbente. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México.

Scheller, H. y Ulvskov, P. (2010). Hemicelluloses. *Annual Review Plant Biology*, 61, 263-289.

Sepúlveda, C. (2014). Producción de carbón activado a partir de la cáscara de frijol de soya para su aplicación como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorante verde de malaquita. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México.

Silva, J. (2017). Producción y caracterización de carbón activado a partir de residuos agroindustriales (Fibra de nopal) para la remoción de arsénico en agua. (Tesis de Licenciatura). Instituto Politécnico Nacional. Zacatecas, México.

Silvera, D. (2001). Sistema de Carbón Activado Asistido Biológicamente para la eliminación de contaminantes del agua: Estado de arte. (Tesis de licenciatura). Universidad Autónoma de México, Mexico, D.F.

Sjöström, E. (1993) *Wood chemistry. Fundamentals and Applications*. Academic Press, San Diego.



Sontheimer H., Crittenden J. y Summers R. (1988). "Activated carbon for water treatment" Second Edition. Forschungstelle Engler – Bunte Institute. Universität Karlsruhe. Germany.

Soto, F. (2007). Evaluación técnico económica de una planta de carbón activado. (Tesis de licenciatura). Universidad de Chile. Santiago de Chile.

Stela, A., Andrade, M., Sucupira, M., Moreira, W., Xavier, P., César, D. (2013). Tissue composition of the leg and meat quality of sheep fed castor bean hulls in replacement of tifton hay. *Revista Brasileira de Zootecnia*. 42(10), 759-765.)

Tejada, C., Almanza, D., Villabona, A., Colpas, F. y Granados, C. (2017). Characterization of activated carbon synthesized at low temperature from cocoa shell (*Theobroma cacao*) for adsorbing amoxicillin. *Ingeniería y Competitividad*, 19(2), 43 – 52.

Tejada, C., Herrera, A. y Núñez, J. (2015). Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos. *Investigaciones Andina*. 31(17), 170-184.

Treybal, R. (1980). Operaciones de transferencia de masa. México, D.F.: Editorial Mc Graw-Hill.

Tsai, W., Chang, C., Lin, M., Chien, S., Sun, H. y Hsieh, M. (2001). Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*, 45(1), 51–58.

Valdez, I., Acevedo, J. y Hernández, C. (2010). Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable y Sustainable Energy Reviews*. 14, 2147-2153.

Vasco, L., Hernández, R., Méndez, G., Eusebio, J., Ventura, R., Cuellar, N. y Mosquera, A. (2017). Relación entre la composición química de la semilla y la calidad de aceite de doce accesiones de *Ricinus communis* L. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 8(6), 1343-1356.

Velázquez, A., Bolaños, E. y Pliego, Y. (2010). Optimización de la producción de carbón activado a partir de bambú, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(3), 359-366.



Warren, L., McCabe, J. y Smith, P. (1991). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Aravaca, Madrid: Editorial Mc Graw-Hill.

Wiskey, D., Láis, C., Farinassi, R., Marín, L., Denzin, G., y Guimaraes, B. (2015). Use of castor hull and sugarcane bagasse in particulate composites. Key Engineering Materials. 668(381), 381-389.

Yee, K., McKay, G. y Lun, K. (2003). Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica. Langmuir, 19(1), 3019-3024

Zalazar, C., Góngora, E., Retirado, Y., Falconí M. y Mata, L. (2016). Modelación matemática del proceso de activación de carbón vegetal en horno cilíndrico rotatorio. Minería y Geología, 32(2), 140-154.



CAPÍTULO II

METODOLOGÍA



En este capítulo se muestra la metodología que se realizó para la obtención del carbón activado. Además, se describen los equipos, materiales y reactivos utilizados, así como también los métodos empleados, iniciando desde la recolección y preparación del material precursor, la separación de la cáscara del fruto de higuera, así como la activación del material precursor, hasta llegar a la pirólisis para la obtención de los carbones activos.

Consecutivamente se presentan las técnicas de caracterización para conocer la composición física y química del material precursor y de las muestras de carbón activado adquiridas a las diferentes temperaturas (500°C, 600°C, 700°C y 800°C). Así también se llevó a cabo el análisis Termogravimétrico del colorante Azul de Metileno para conocer el porcentaje de agua que tiene este colorante.

Finalmente se llevó a cabo las pruebas de adsorción con los carbones activados de 500, 600, 700 y 800°C, empleando como molécula modelo el Azul de Metileno.

2.1 Preparación del carbón activado

La materia prima que se utilizó para la elaboración de los carbones activados fue la cáscara del fruto de la higuera. La cáscara se obtuvo en la región de Atlixco; Pue., México. Latitud: 18.917433 y longitud: 98.413857. El clima en Atlixco es suave, y generalmente cálido y templado. La temperatura promedio en Atlixco es 18.6 °C.; en este lugar la higuera crece de manera silvestre y en grandes cantidades.

2.1.1 Pretratamiento del material precursor

La primera parte del trabajo consistió en el acondicionamiento del material precursor, en este caso, la cáscara del fruto de la higuera. Se comenzó con la recolección y secado del fruto de la higuera, estos fueron colocados en una arpillera y secados al aire a temperatura ambiente en un periodo de 48 horas, una vez secos se pasó por una limpiadora de semilla, para separar las semillas de los acúleos y de la cáscara (Figura 2.1), posteriormente la cáscara fue lavada con agua desionizada y secada por 48 horas a temperatura ambiente.





Figura 2.1. Limpiadora de semilla.

Se empleó dos kilogramos de cáscara, el cual fue triturado en un molino manual. Posteriormente se tamizó con tamices marca Mont Inox, con un tamaño de malla de 20 - 40 (0.850 mm - 0.425 mm). (Figura 2.2)



Figura 2.2. Tamizado de la cáscara del fruto de higuera.

2.1.2 Activación del material precursor

La metodología de este trabajo se basó principalmente en el estudio elaborado por Sun *et al.* (2010). Así también por los trabajos experimentales realizados por los autores (Alvim y Gaspar, 2003), (Difullah y Girgis, 2003), (Ouensaga, *et al.*, 2003) y (Muller, *et al.*, 2013).

Para la activación del material precursor, se utilizó Carbonato de Potasio anhidro (K_2CO_3) en estado sólido, número de CAS: 584-08-7.

Se utilizaron 30 g del material precursor, se preparó una solución de 0.25 M de K_2CO_3 , dicha solución fue agregada al material precursor en una relación 1:1 en masa, enseguida se dejó remojando durante 24 horas a temperatura ambiente. Seguido a la impregnación, se filtró (Figura 2.3), se secó el material en una estufa a $110^\circ C$ durante 2 horas, posteriormente se comenzó con la carbonización de material precursor.



Figura 2.3. Filtrado de cáscara del futo de higuierilla activada.

2.1.3 Pirólisis

Una vez llevado a cabo la activación química de la cáscara del fruto de higuierilla se continuó con la realización de la pirólisis a diferentes temperaturas, comenzando de $500^\circ C$ hasta $800^\circ C$, el tiempo de carbonización fue de 2 horas, manteniéndose constante para cada una de las muestras, los carbones obtenidos

después de la pirólisis fueron nombrados con la siguiente nomenclatura: CA-500, CA-600, CA-700 y CA-800; donde CA significa carbón activado y el número que les prosigue indica la temperatura a la que fue carbonizado el material precursor.

En la pirólisis, se colocaron 5 g del material precursor previamente activado químicamente con K_2CO_3 en un reactor de cuarzo de lecho fijo, el cual se introdujo en un horno abatible y se trató a diferentes temperaturas empezando de 500°C, 600°C, 700°C y 800°C. en una atmósfera de nitrógeno inerte, manteniendo el flujo de 110 mL min^{-1} y el tiempo de carbonización fue de 2 horas.

Una vez obtenido el carbón activado se realizó un lavado a cada una de las muestras por separado, con agua desionizada a 80°C en un embudo de vidrio, con la ayuda de papel filtro Whatman 40; hasta alcanzar un pH neutro, el pH fue medido con la ayuda de un potenciómetro marca Orion, enseguida el carbón obtenido se secó en una estufa a 150°C por 2 horas.

2.2 Caracterización del material precursor y del carbón activado

2.2.1 Análisis Termogravimétrico del material precursor

El TGA se realizó en un equipo marca TGA i-1000 Instrument Specialists Incorporated (Figura 2.4), en el cual se utilizó un flujo de N_2 a 40 mL min^{-1} , la cantidad de muestra utilizada fue de 9.8 mg y una rampa de calentamiento de 20°C hasta 800 °C.

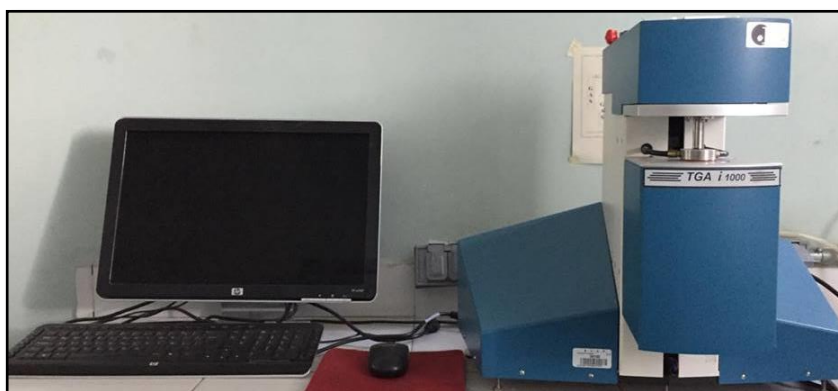


Figura 2.4 Equipo TGA i-1000 .

2.2.2 Difracción de Rayos X

Las muestras de carbón activado a diferentes temperaturas se analizaron por Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro marca Bruker D8 Discover, los difractogramas se realizaron empleando una radiación de emisión $K\alpha$, en un intervalo de 5 a 70° de 2θ (Figura 2.5) y para identificar las diferentes fases presentes en las muestras (material precursor y carbones activados), se utilizó la base de datos de las fichas Cristalográficas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) (Pecharsky y Zavalij, 2005).



Figura 2.5. Equipo de Difracción de Rayos X.

2.2.3 Determinación del área específica (BET) de los carbones activados

Para determinar del área específica de los carbones activados mediante el análisis BET se empleó el equipo analizador de Quimisorción, marca Micromeritics ChemiSorb (Figura 2.6), en presencia de nitrógeno inerte.





Figura 2.6. Equipo analizador de Quimisorción.

Para la preparación de las muestras de carbón activado, consistió en la eliminación de humedad, el cual se empleó una estufa marca Riossa a una temperatura de 150°C y se dejó secar por 2 horas (Prado, *et al.*, 1991).

Para llevar a cabo el análisis para medir el área específica se utilizó un flujo de 30% de N₂ y 70% de He en estado gaseoso, así como N₂ líquido a -196°C para propiciar la adsorción de moléculas de N₂ y formar así una monocapa de adsorbato.

2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva.

Para la observación de la morfología de la superficie porosa formada en la cáscara del fruto de higuera y en el carbón activado donde se llevó a cabo un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando el equipo de microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5610 LV (Figura 2.7). Al llevar a cabo el análisis, las muestras fueron colocadas sobre una cinta de carbón con el propósito de ser fijadas en las placas y, de esta forma insertar las muestras dentro del equipo. Las muestras fueron recubiertas con oro para obtener las mejores condiciones de imagen. Durante la realización del análisis todas las muestras fueron analizadas empleando electrones retrodispersados y se analizaron a 1000 ampliaciones.

También se realizó la composición química elemental de la superficie del material precursor y las muestras de carbón activado, por medio de la técnica de espectroscopía de energía dispersa (EDS)

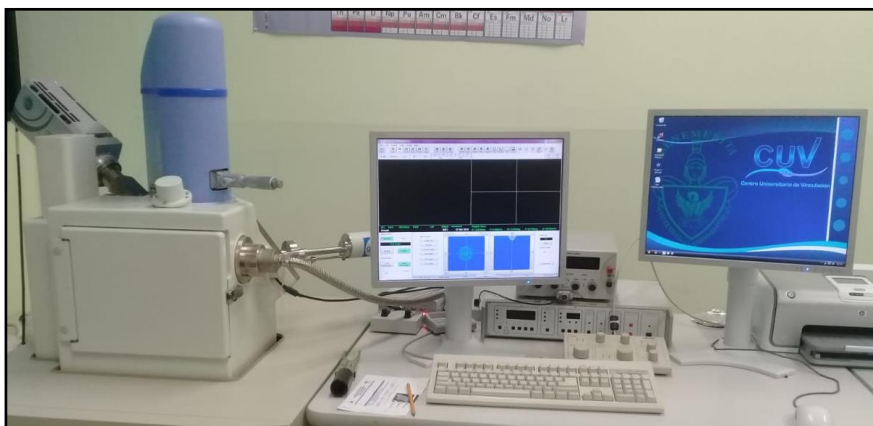


Figura 2.7. Microscopio Electrónico de Barrido.

2.3 Análisis Termogravimétrico del azul de metileno

Para conocer la pureza del azul de metileno se le hizo análisis termogravimétrico, así se identificó el porcentaje de agua presente en el colorante.

Este análisis se realizó en un equipo marca TGA i-1000 Instrument Specialists Incorporated, empleando un flujo de N_2 a 40 mL min^{-1} , la cantidad de muestra utilizada fue de 9.7 mg y una rampa de calentamiento de 20°C hasta 800°C .

2.4 Determinación de la capacidad de Adsorción

Para el estudio de la adsorción del colorante Azul de Metileno sobre el carbón activado procedente de la cáscara del fruto de higuera se tuvo en cuenta los siguientes parámetros: tiempo de contacto, cantidad de adsorbente y concentración inicial de la solución.

Se comenzó con la preparación de una solución a una concentración de 125 mg L^{-1} con agua destilada, esta solución se corrigió a partir de los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico del Azul de Metileno, aumentándolo en un 10%. El cual se muestra en la ecuación 3.5.



$$mg L^{-1} = \frac{\text{masa del soluto (mg)}}{\text{volumen de disolución(L)}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$\text{masa del soluto (mg)} = (mg L^{-1})(\text{volumen de disolución (L)}) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\text{masa del soluto (mg)} = (125 mg L^{-1})(1 L) = 125 mg \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Se sacó el porcentaje y se aumentó en los gramos del soluto (Azul de Metileno)

$$125 mg (0.10) = 12.5 mg \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$$125 mg + 12.5 mg = 137.5 mg \quad \text{Ecuación 3.5}$$

El resultado para hacer la correcta solución de $125 mg L^{-1}$, fue que se ocupó $137.5 mg$ ($0.1375 g$) de azul de metileno en polvo en $1 L$ de agua desionizada.

A partir de la solución estándar de azul de Metileno de $125 mg L^{-1}$, se elaboraron diferentes disoluciones para obtener concentraciones de $1, 5, 10, 15, 30, 40, 50, 75, 100 mg L^{-1}$. Primero se determinó la longitud de onda del Azul de Metileno mediante el equipo de espectrofotometría de Ultravioleta-Visible marca Perki-Elmer (UV- Vis) (Figura 2.8).



Figura 2.8. Espectrofotómetro UV-Vis.

Enseguida se construyeron curvas de calibración del Azul de Metileno con las diferentes disoluciones mencionadas anteriormente, mediante un espectrofotómetro UV-Vis, y se empleó la longitud de onda característica a la absorción del Azul de Metileno a $663 nm$. Las gráficas de la curva de adsorción se

realizaron a baja concentración, mediana concentración y alta concentración (Anexo 4.1),

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo suspendiendo 0.006, 0.012 y 0.018 g del CA-800 (material adsorbente) en 6 mL de la solución de Azul de Metileno.

Para los carbones CA-500, CA-600 y CA-700, solo realizaron pruebas suspendiendo 0.018 g en 6 mL de la solución.

Estas pruebas se realizaron sobre una parrilla con agitación constante y temperatura de 25°C en un reactor cilíndrico enchaquetado marca SevMéxico. La temperatura fue regulada por un recirculador marca Lab-Tech. Posteriormente la solución se retiró del carbón activado, utilizando una pipeta beral y tubos falcon de 15 ml y se centrifugó por 2 minutos, en una centrífuga marca Table-Top para sedimentar el carbón y así colocar el Azul de Metileno en una celda de cuarzo, ésta fue analizada en el espectrofotómetro UV-Vis. Para medir la eficacia de adsorción se realizaron estos análisis en intervalos de tiempo de 0, 3, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72 y 90 minutos y se consideró el tiempo como variable en la adsorción.

Finalmente, con la ayuda de las curvas de adsorción se interpretaron los resultados obtenidos.



2.5 Bibliografía

Alvim M. y Gaspar C. (2003). Impregnated active carbons to control atmospheric emissions - 2. Influence of the raw material on the porous texture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(1), 160-167.

Difullah A y Girgis B. (2003). Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption. *Colloids and Surfaces a; Physycocgem. Engeniery Aspects*. 214(3), 181-193.

Ledea O., Castro H., González R., Farina M., Linhares A. y Oliveira M. (2009). "Application of scanning electron microscopy on poliapatita charcterization". *Journal Cientific Engeniery in Chemistry*, 24(210), 1-6.

Muller N., Tessini C., Segura C., Grandón H. y Berg A. (2013). Pirólisis, una técnica de y tratamiento térmico de biomasal. *Bioenergía and Biorrefinaria*, 51(5), 2-6.

Ouensaga A., Largitte L. y Arsene M. (2003). The dependence of char yield on the amounts of components in precursors for pyrolysed tropical fruit stones and seeds. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(23), 85-91.

Oviedo Y. (2012). "Structure and characterization on steel". *Revista digital de Investigación y Posgrado*, 2(5), 368-378

Pecharsky V. y Zavalij P. (2005). "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials". New York Springe2r, 102-150.

Prado C., Linares A, Rodriguez F. y Salinas M. (1991). "Effect of carbon support and mean Pt particle size on hydrogen chemisorption by carbon-supported Pt catalysts". *Journal Cat.*, 128(2), 397-404.

Sun, Y., Yang, G., Wang, Y. (2010). Production of Activated Carbon by K₂CO₃ Activation Treatment of Furfural Production Waste and its Application in Gas Storage. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 30



CAPÍTULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, los cuales son los siguientes:

La preparación del carbón activado, así como el rendimiento de éste que se obtuvo después la pirólisis.

También se presenta la caracterización del material precursor (cáscara del fruto de higuera) por medio del análisis termogravimétrico (TGA), determinando la estabilidad térmica del material precursor.

Las técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) para la determinación de la composición química de las muestras así como las morfologías mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La Difracción de Rayos X (DRX) para determinar materiales amorfos o cristalinos del material precursor y el carbón activado.

La determinación el área específica de las muestras mediante el análisis BET (adsorción-desorción de nitrógeno).

Finalmente la comprobación la capacidad de adsorción de las diferentes muestras de carbón activado en una solución acuosa de Azul de Metileno, determinando el porcentaje de remoción.

3.1 Preparación del material precursor

Se inició con la recolección del fruto de semilla de higuera en la región de Atlixco, Puebla; el cual se muestra en la figura 3.1. Posteriormente, se continuó al secado.





Figura 3.1. Fruto de higuera.

Una vez seco el fruto de higuera se realizó la separación de la cáscara del fruto de higuera (Figura 3.2), con la ayuda de una separadora de semillas, las cual se lavó con agua desionizada a temperatura ambiente para retirar cualquier elemento sólido presente en éstas. Después de realizar el lavado se dejó secar las cáscaras al sol por 4 horas.



Figura 3.2. Cáscara del fruto de higuera.

Posteriormente, fueron trituradas con un molino manual y se tamizaron utilizando los tamices de malla 20-40 (0.085 - 0.045 mm) con el propósito de obtener un intervalo de tamaño de partícula uniforme.



Figura 3.3. Molienda y tamizado de la cáscara del fruto de higuera.

3.2 Caracterización del material precursor y del carbón activado.

3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) del material precursor.

Por medio de esta técnica se detectan, entre otras cosas, los cambios en masa que tienen lugar en la muestra cuando es sometida a una determinada temperatura. La importancia de realizar un análisis termogravimétrico consiste en comprender el comportamiento de los componentes con respecto al incremento de la temperatura en relación con el tiempo, además de utilizar las mediciones de pérdida en peso para determinar las temperaturas de pirólisis.

En la Figura 3.4 se muestra el termograma de la cáscara del fruto de la higuera donde se encuentran graficados tanto la pérdida en masa (izquierda) como la primera derivada de la pérdida en masa (derecha). Los resultados indican que la muestra pierde aproximadamente un 9% de masa en el intervalo de los 25-100°C. Acto seguido se aprecia una estabilidad térmica hasta los 240°C, para iniciar una pérdida en masa progresiva hasta los 800°C.

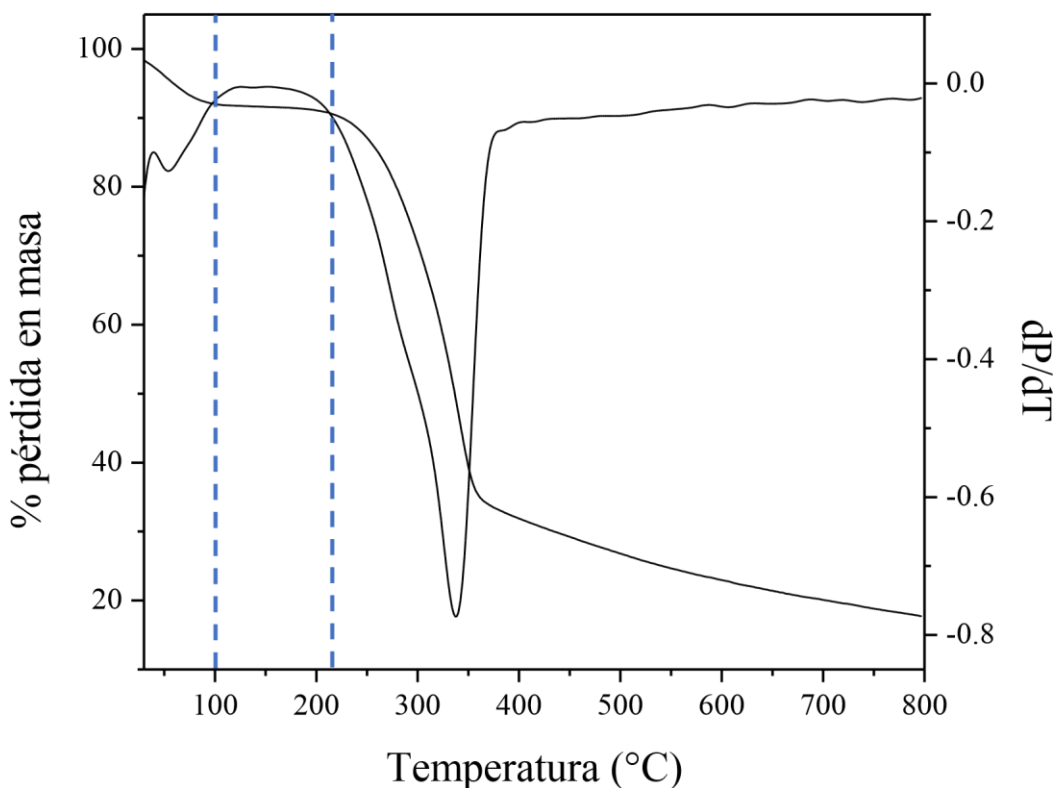


Figura 3.4. Curvas TGA y DTGA de la cáscara del fruto de higuera.

La composición química del precursor tiene una fuerte influencia en la degradación térmica de los carbones activados preparados a partir de materiales lignocelulósicos como está documentado en otros trabajos (Alvim y Todo-Bon, 2003; Fort *et al.*, 2007; Mansaray y Ghaly, 1998). Los residuos lignocelulósicos están compuestos principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina que poseen distintas temperaturas de descomposición (Wei y Po, 2010).

De acuerdo con Abdullah *et al.*, 2010 y Gang *et al.*, 2008, el compuesto de más fácil combustión debido a su estructura polimérica lineal, con cadenas cortas laterales es la hemicelulosa que se descompone entre 200 y 350°C, mientras que la celulosa presenta arreglos de cadenas asociadas unas con otras que hacen que su combustión se produzca a mayores temperaturas entre 310 hasta 380°C; mientras que la lignina, con una estructura más cerrada de polímeros aromáticos, resulta en un material más resistente a la temperatura, es decir, su descomposición se lleva constantemente sobre temperaturas de 200 a 500°C. Sin embargo, algunos

trabajos reportados como los de Chen *et al.* (2010) y Wang *et al.* (2016), informaron que la descomposición de volátiles más pesados como la lignina ocurre desde una temperatura tan baja como 150 hasta 900°C.

En este contexto, la primera pérdida en masa observada en la cáscara del fruto de la higuera se puede asignar a la eliminación de humedad, mientras que la pérdida en masa observada en el intervalo de los 240-800°C se puede atribuir a la descomposición simultánea de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

3.2.2 Rendimiento en peso del carbón activado.

En la Tabla 3.1 se presentan los rendimientos en peso que se obtuvieron antes y después de llevar a cabo la pirólisis del material precursor, así como el peso después de realizar un lavado con agua desionizada a cada una de las muestras para eliminar el excedente de K_2CO_3 . Pudo observarse una mayor pérdida de masa en las muestras con relación a la temperatura de carbonización, es decir, que a mayor temperatura de pirólisis es menor el rendimiento en peso de carbón activado.

Tabla 3.1. Valores de los carbones activados después de realizar la pirólisis y el lavado

Muestra	Cáscara fruto higuerilla antes de la pirólisis (g)	Peso del CA después de la pirólisis (g)	Total, después de lavado del CA (g)	% Recuperado de CA final
CA-500	5	2.7	1.39	27.8
CA-600	5	2.7	1.10	22
CA-700	5	2.6	1.01	20.2
CA-800	5	2.5	0.45	9

Estos resultados concuerdan con el análisis termogravimétrico realizado a la cáscara del fruto de la higuera, donde se observó que a mayor temperatura se llevó a cabo una mayor descomposición de la materia orgánica.



3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica de Microscopía electrónica de Barrido (MEB) se utilizó para poder apreciar la morfología de la cáscara del fruto de higuera, así como también de los carbones activados, así se corroboró la transformación del material precursor antes y después del proceso de activación del carbón.

En la Figura 3.5 se muestra la micrografía de la cáscara del fruto de higuera utilizada como material precursor para la preparación de carbón activado.

Las imágenes capturadas fueron obtenidas a una amplificación de 1000 aumentos. Los resultados del material precursor indicaron que la muestra presentó una superficie fibrosa y compacta.

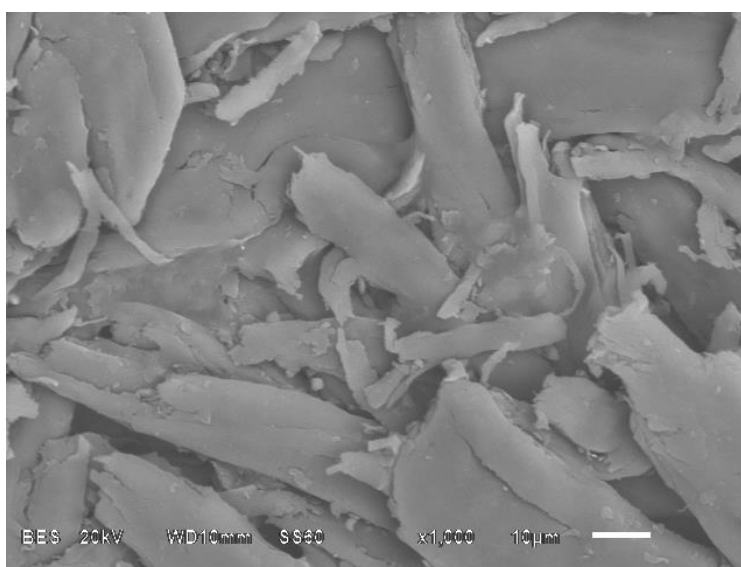


Figura 3.5. Micrografía de la cáscara de higuera mediante la técnica MEB.

Del mismo modo fueron caracterizadas las muestras de carbón activado a las diferentes temperaturas (ver Figura 3.6), donde se aprecia una diferencia marcada en comparación con la muestra precursora debido a la formación de poros en los materiales después de ser activados con K_2CO_3 y pirolizados a las diferentes temperaturas.

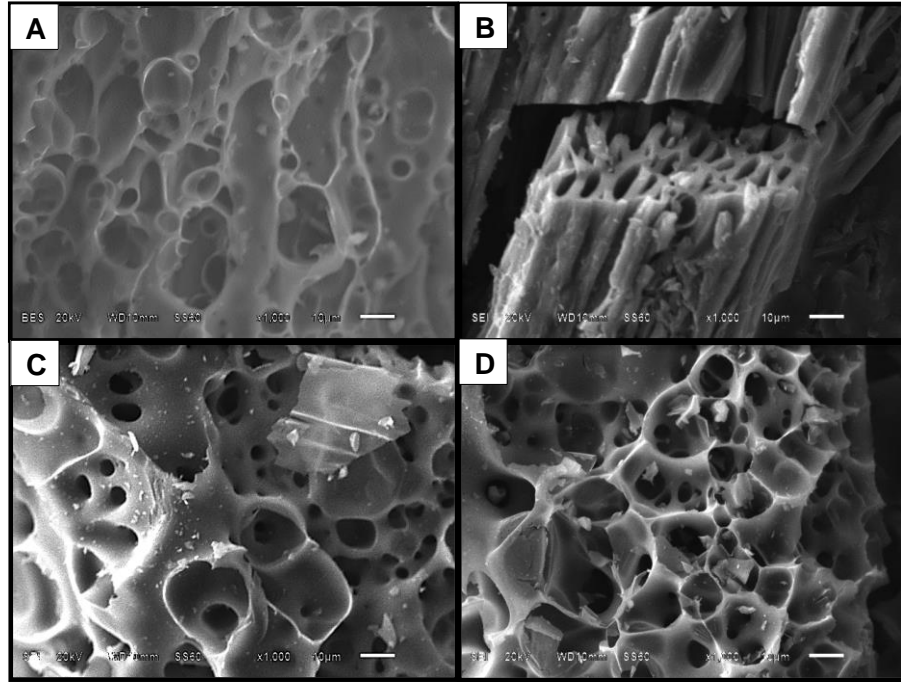


Figura 3.6. Micrografía de los carbones activados a diferentes temperaturas: A) CA-500, B) CA-600, C) CA-700 y D) CA-800, mediante la técnica MEB.

En las micrografías de todas las muestras puede observarse el incremento en la formación de poros variando sus tamaños, es decir, en estas muestras se generó una red más amplia y compleja de poros, producidos por el aumento de la temperatura de pirólisis, lo cual tuvo como resultado un aumento en el área específica de los materiales.

3.2.4 Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS)

Con el propósito de conocer la composición química elemental presente en la cáscara del fruto de higuierilla, así como de cada uno de los carbones activados obtenidos se realizó el análisis de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS). Este análisis se realizó en diferentes puntos de las muestras seleccionados aleatoriamente, con tal de obtener una colección respectiva de valores que describan la composición elemental de la superficie. Tales resultados fueron

utilizados posteriormente para la identificación de fases cristalinas del material precursor y de los carbones activados.

El espectro correspondiente al análisis de la cáscara del fruto de higuera puede observarse en la Figura 3.7, donde se muestran los elementos identificados.

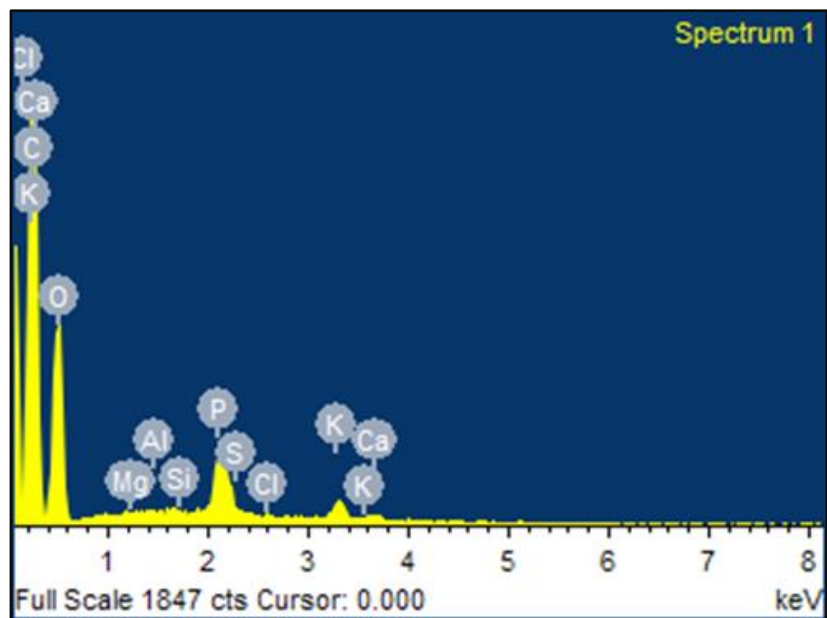


Figura 3.7. Espectro obtenido mediante el análisis EDS de la cáscara del fruto de higuera.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores promedios obtenidos de la composición en el material precursor, estos promedios fueron calculados de acuerdo a las tres zonas analizadas.

Tabla 3.2. Resultados del Análisis Elemental de la cáscara del fruto de higuera.

Muestra	%C	%O	%Mg	%Al	%Cl	%K	%Ca
Material precursor	50.11	49.31	0.11	0.06	0.19	1.15	0.36

Se pudo apreciar la presencia de carbono, oxígeno, potasio, magnesio, aluminio, oxígeno, calcio y cloro.

La presencia de carbono, oxígeno y magnesio son característicos de los compuestos biomásicos; el magnesio, el potasio y el calcio son macronutrientes de la planta, estos son los elementos necesarios para asegurar el crecimiento y su supervivencia, teniendo originalmente estos elementos en la planta de la higuera; mientras tanto la presencia de cloro se le atribuye al agua con la que fue regada la planta de higuera. Finalmente tenemos el aluminio, que cuenta con un porcentaje mínimo (0.06%), lo cual puede ser despreciable.

En la Figura 3.8 se muestran los espectros obtenidos por medio de la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), de los carbones activados a las diferentes temperaturas.

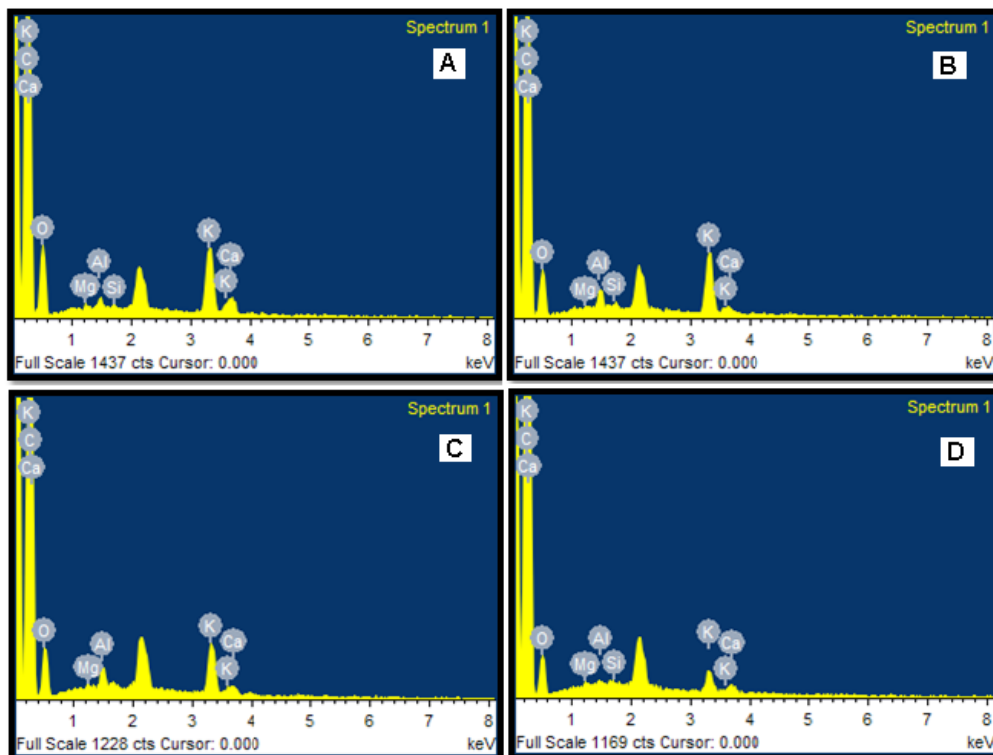


Figura 3.8. Espectros obtenidos mediante el análisis EDS, de las muestras A) CA-500, B) CA-600, C) CA-700 y D) CA-800.

Analizando los carbones activados obtenidos por EDS se registran algunos de sus resultados en la Figura 3.8. En ambos casos se destacan los componentes elementales mayoritarios de los CA tales como carbono, oxígeno, potasio, magnesio y calcio.

En la Tabla 3.3 se presentan los promedios de los valores obtenidos de la composición en el material precursor, estos promedios fueron calculados de acuerdo a las tres zonas analizadas.

Tabla 3.3. Resultados del Análisis Elemental del carbón activado a diferentes temperaturas

Muestra	%C	%O	%Mg	%Al	%Si	%K	%Ca
CA-500	67.18	27.14	0.19	0.28	0.07	4.07	1.07
CA-600	72.16	22.09	0.11	0.87	0.15	4.26	0.36
CA-700	74.53	20.82	0.16	0.78	0	3.14	0.56
CA-800	82.67	15.56	0.18	0.12	0.02	1.07	0.37

En Tabla 3.3 se muestran los resultados en los que se puede observar que los carbones obtenidos se caracterizan por la presencia de carbono y oxígeno con porcentajes superiores al 65% y 15%, respectivamente. Al comparar los resultados de la cáscara y los carbones pudo apreciarse una disminución de la concentración de oxígeno y el incremento de carbono, lo cual se atribuyó a la transformación de los componentes de la cáscara (celulosa, hemicelulosa y lignina) en carbón. Además, una característica importante es que en los carbones se identificaron otros compuestos como Mg, Al, Si, K y Ca, estos elementos se encontraban originalmente en la cáscara y al eliminar la porción volátil fue posible su detección.

Al analizar los resultados de las muestras obtenidas a distintas temperaturas se encontró que las concentraciones de los elementos variaron entre ellas. Es importante mencionar que el análisis elemental por EDS es un análisis puntual, es decir se realiza sobre un punto de la muestra que puede o no ser representativo de la composición elemental de las muestras, donde por lo regular pueden encontrarse



variaciones en la cantidad de compuestos químicos presentes en las muestras, ya que es probable que estos compuestos se sitúen en otras zonas de las muestras.

3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX).

Para determinar la naturaleza amorfa o cristalina de la cáscara del fruto de higuerilla y de los carbones activados obtenidos, así como para identificar las fases cristalinas presentes en éstos, se llevó a cabo el análisis de Difracción de Rayos X (DRX). Cabe mencionar que para identificar los compuestos existentes en las muestras se tomaron los resultados del análisis elemental previamente realizado.

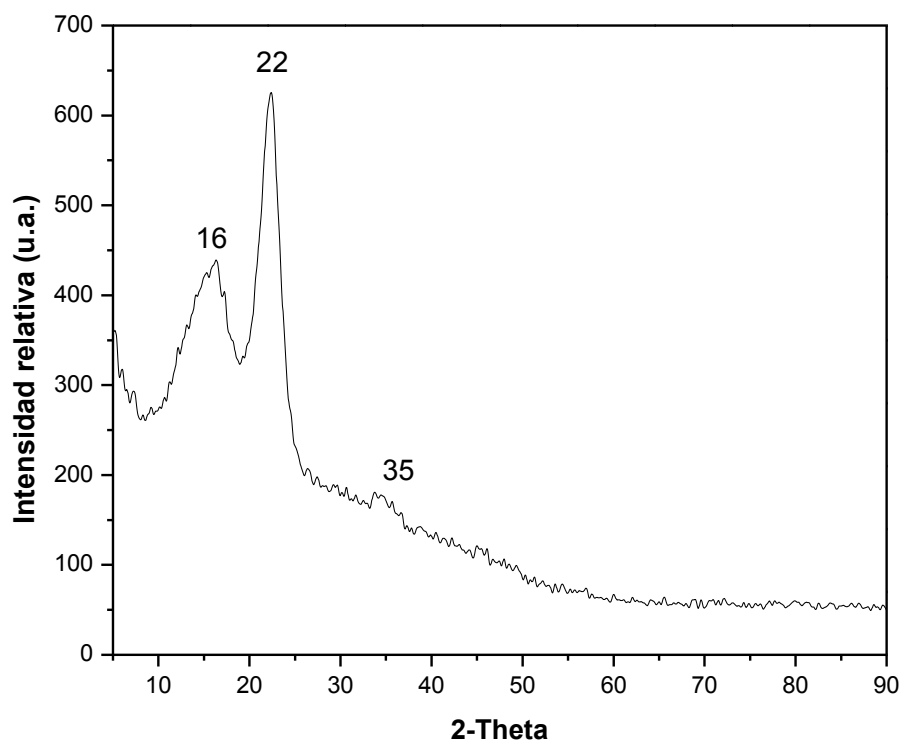


Figura 3.9. Difractograma producido por el análisis de DRX, de la cáscara del fruto de higuerilla.

Se puede observar en el difractograma de la figura 3.9 el pico en 16° (plano 101) y el pico en 22° (plano 002) que representa una fase estructural cristalina de la celulosa, mientras que el pico en 35° (plano 040) representa una fase estructural



del carbonato de calcio. Estos resultados son los principales planos reportados en la literatura para la celulosa. (León *et al.*, 2013)

Por otro lado, en la figura 3.10 se exhiben los difractogramas de las muestras pirolizadas.

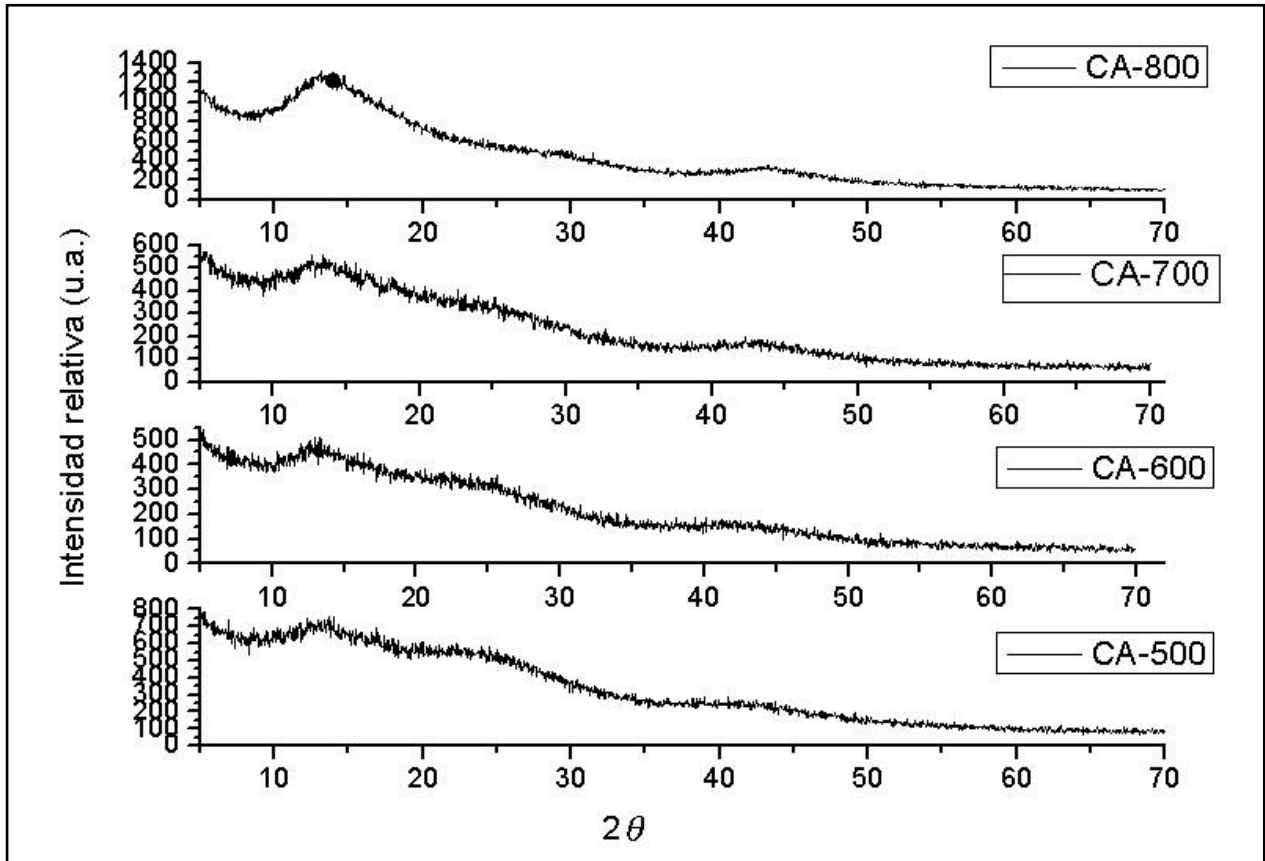


Figura 3.10. Difractogramas producidos por el análisis de DRX de los carbones activados a las diferentes temperaturas CA- 500, CA-600, CA-700 y CA-800.

La descomposición de la celulosa comienza alrededor de 300°C, por lo cual, las muestras de carbón activado pirolizadas a temperaturas mayores a los 500°C no presentan las reflexiones características de dicho compuesto cristalino. En realidad, todas las muestras se caracterizan por presentar reflexiones anchas y no bien definidas, las cuales son propias de materiales amorfos, lo cual concuerda con los resultados reportados por Ketcha *et al.*, 2012.



3.2.6 Determinación del área específica (BET), por medio del análisis de adsorción-desorción de N_2

Una de las características físicas con mayor importancia de un material adsorbente es el área específica, es por ello que se analizaron las muestras obtenidas de carbón activado mediante la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , empleando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Tabla 3.4. Valores del área específica del material precursor y las muestras de carbón activado a diferentes temperaturas determinados por el método BET.

Muestra	Cáscara del fruto de higuera				
	CA-500	CA-600	CA-700	CA-800	
Área específica (m^2g^{-1})	2	17	106	208	317

En la Tabla 3. 4 se pudieron observar los resultados, en el cual el área inicial que presentó el material precursor fue bastante baja, lo que indica (junto con el resultado de MEB) que la cáscara del fruto de higuera sin ningún tratamiento presentó baja porosidad, por lo cual, sin ningún tratamiento físico o químico no puede ser considerado como material biosorbente sin antes ser sometido a un proceso para transformarlo en carbón activado, y así, incrementar su área específica, como pudo se pudo comprobar con los resultados de los carbones activados obtenidos. De los cuatro carbones el que presentó menor área específica es el CA-500 con $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otro lado, el área específica aumentó respecto al incremento de temperatura alcanzando un valor máximo a 800°C con $317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Lo



anterior se atribuyó a la degradación térmica y la volatilización de moléculas orgánicas.

3.3 Análisis termogravimétrico del Azul de Metileno.

En la figura 3.11 se presenta el análisis termogravimétrico del colorante azul de metileno (TG), así como la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El TGA indica la pérdida o ganancia en peso de la muestra con respecto al incremento de temperatura.

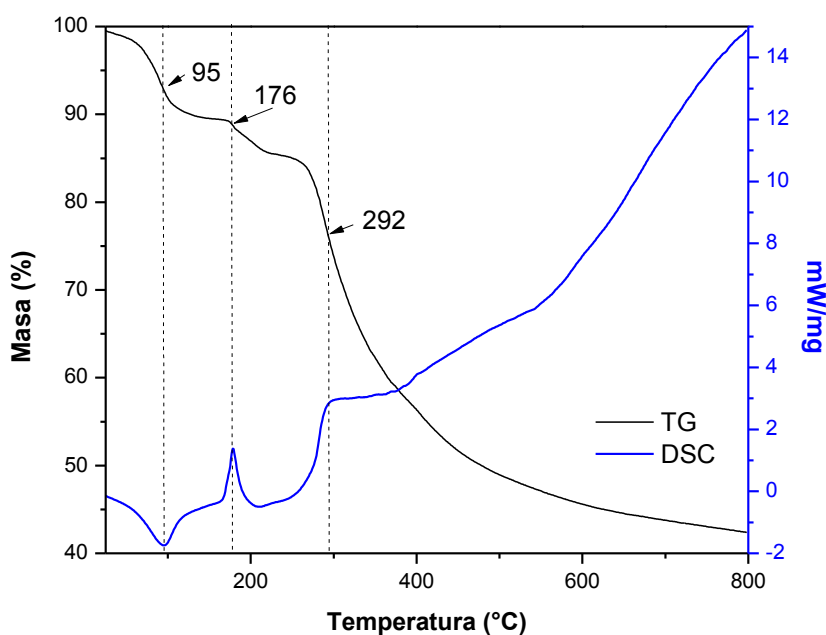


Figura 3.11. Curvas TG y DSC del Azul de Metileno.

En el estudio de la descomposición térmica del Azul de Metileno se encontraron tres etapas de descomposición, en el cual la primera etapa indica la primera pérdida en peso a los 95°C, y se perdió aproximadamente 9.99%, la cual se atribuye a la eliminación de humedad. En la segunda y tercera etapa se asociaron a la descomposición térmica del colorante.



3.4 Determinación de la capacidad de Adsorción.

Se llevaron a cabo experimentos para conocer la capacidad de adsorción máxima de Azul de Metileno con los carbones activados obtenidos a las diferentes temperaturas. Se midió la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis para determinar las concentraciones antes y después de agregar el adsorbente a la solución.

Se inició con la determinación de la longitud de onda característica del Azul de Metileno en el espectro visible. El colorante presentó una banda característica estable de adsorción de 663 nm según lo reportado por Lakshami *et al.*, 2009.

Una vez que se obtuvo la longitud de onda de máxima absorción del colorante Azul de Metileno se continuó con la realización de las pruebas de adsorción con cada uno de los carbones obtenidos empezando con 500°C y finalizando con 800°C en solución acuosa con una concentración de 125 mg L⁻¹ y relación m/v=0.003 (Figura 3.12.).

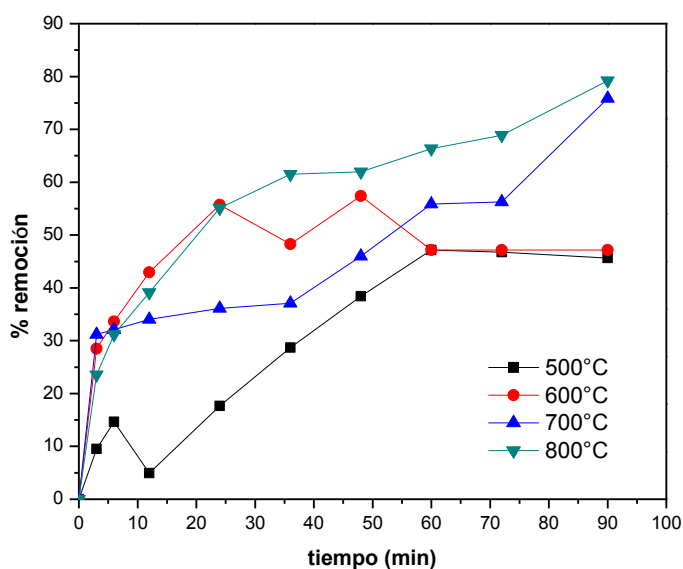


Figura 3.12. Adsorción de Azul de Metileno utilizando los carbones activados preparados en este trabajo.



De acuerdo a la grafica 3.12 se obtiene que el CA-500 removi3 44%, el CA-600 removi3 46%, el CA-700:75% y el CA-800:80%, teniendo una mayor remoci3n con el CA-800 a 90 minutos.

En la siguiente grafica se muestra la evaluaci3n del porcentaje de remoci3n variando la realaci3n molar masa del carbon/volumen de la soluci3n 0.001, 0.002 y 0.003 del carbon obtenido a 800°C.

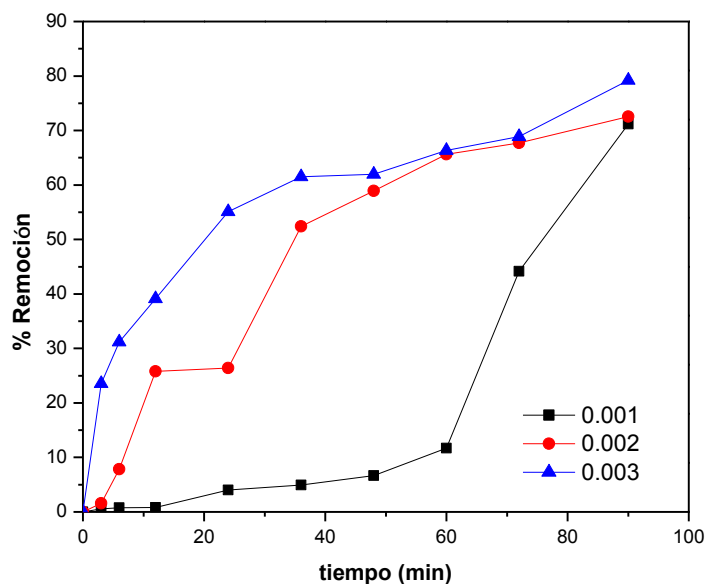


Figura 3.13. Porcentaje de remoci3n del Azul de Metileno.

De acuerdo a la Figura 3.13 pudo verificarse observar que la relacion $m/v= 0.003$ muestra un porcentaje de remoci3n del 80%, mientras que con las relaciones $m/v= 0.001$ y 0.002 se logro una reducci3n del 70%.

3.5 Comparaci3n con otros adsorbentes

En la tabla 3.5, se puede observar la comparaci3n del porcentaje de remoci3n con otros carbones activados, el cual se debe tomar en cuenta temperatura de pir3lisis y relaci3n m/v de carb3n activado con la soluci3n de Azu de Metileno.

El CA de la torta de extracci3n de aceite de ricino, mostr3 una mayor remoci3n que el reportado en este trabajo, siendo las mismas condiciones de



preparación del carbón activado y la relación m/v pero al compararlo con el CA de coronta de maíz y el CA de pepa de ciruela muestran una remoción del 90%, pero con una relación m/v=0.1, esto quiere decir que utilizaron más carbón activado para realizar las pruebas de adsorción.

Tabla 3.5. Comparación de carbones activados para la remoción de Azul de Metileno

	Condiciones	Remoción	Autores
CA de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola	Pirólisis: 450°C	86.43%	Rojas <i>et al.</i> 2016.
	Activación química: H ₃ PO ₄		
	Relación m/v=0.004		
CA de residuos de palma de aceite	Pirólisis: 550°C.	36%	Ramírez <i>et al.</i> 2017.
	Activación química: ZnCl ₂		
	Relación m/v=0.0004		
CA de coronta de maíz	Pirólisis 600 °C	90%	Navarro <i>et al.</i> , 2016.
	Activación química: ZnCl ₂		
	Relación m/v=0.1		
CA de pepa de ciruela	Pirólisis 600 °C	90%	
	Activación química: ZnCl ₂		
	Relación m/v=0.1		
CA de la torta de extracción de aceite de ricino	Pirólisis: 800 °C	98.71%	Janeiro, V. 2015
	Activación química: K ₂ CO ₃		
	Relación m/v=0.003		



**CA de cáscara del
fruto de higuera**

Pirólisis: 800°C.

Activación química: K_2CO_3

Relación m/v=0.003

80%

Este
trabajo.



3.5 Bibliografía

Abdullah S., Yusup S., Ahmad M., Ramli A. e Ismail L. (2010). "Thermogravimetry Study on Pyrolysis of Various Lignocellulosic Biomass for Potential Hydrogen Production". International Journal of Chemical and Biological Engineering. Vol. 3. N° 3. Pp. 137 – 141.

Alvim M. y Todo-Bon C. (2003). "Impregnated active carbons to control atmospheric emissions and influence of the raw material on the porous texture". Journal of Colloid and Interface Science. Vol 266. Pp. 160-167.

Chen W. Y Kuo P. (2010) "A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry", Energy. Vol. 35. Pp. 2580 – 2586.

Fort D., Remsing, R., Swatloski R., Moyna, P., y Rogers R. (2007). "Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride". Green Chemistry. Vol. 9. N° 10. Pp 63 – 69.

Gang W., Wen L., Baoqing L. y Haokan C. (2008). "TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas". Fuel. Vol. 87. Pp. 552- 558.

Janeiro, V., (2015). Producción de carbón activado a partir de la torta de extracción de aceite de ricino. (Tesis de licenciatura). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México.

Navarro, D., Cruz, G., Rimaycuna, J., Solis, J., Gómez, M., (2016). Adsorción de Azul de Metileno en medio acuoso empleando carbones activados y carbones activados modificados con nanopartículas de ZnO. Boletín de la Sociedad Química de Perú. Vol. 82. N° 1. Pp 52.

Ketcha, J., Dina, D., Ngomo, H., Ndi, N., (2012). American Chemical Science Journal, Vol. 2. N°4. Pp. 136-160.

León, V., Rieumont, J., Bordallo, E., Dopico, D., Peña, E., Menéndez, I. (2013). "Obtención y caracterización de la célula hidrofóbicamente modificada". Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Vol. 47. No. 1. Pp 51-56.



Mansaray K. y Ghaly A. (1998). "Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource Technology*. Vol. 65. N° 7. Pp. 13 - 20.

Ramírez, A., Giraldo, S., Flores, E., Acelas, N. (2017). "Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes". *Departamento de ciencias básicas, Universidad de Medellín*. Vol. 87. N° 1. Pp 30-65.

Rojas, J., Gutiérrez, E., Colina, G. (2016). "Obtención y caracterización de carbón activado obtenido de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola". *ingeniería, Investigación y tecnología, Volumen 17, N° 4*, Pp 453-462.

Wang S., Lin H., Ru B., Dai G., Wang X., Xiao G. y Luo Z. (2016). "Kinetic modeling of biomass components pyrolysis using a sequential and coupling method". *Fuel*. Vol. 185. N° 2. Pp- 763 – 771.

Wei C. y Po K. (2010). "A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry". *Elsevier Energy*. Vol. 35. N° 26. Pp. 2580-2586.



CAPITULO IV

CONCLUSIONES



- ✓ Se obtuvo carbón activado a diferentes temperaturas a partir de la cáscara del fruto de higuera (material precursor), mediante la activación química con K_2CO_3 .
- ✓ Mediante el análisis termogravimétrico se pudo determinar las temperaturas de pirólisis de los carbones.
- ✓ Con la Espectroscopía de energía dispersa (EDS) se determinó la composición química elemental de la superficie del material precursor, así como el de los carbones activados.
- ✓ Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se evidenció la formación de poros de los carbones activados, lo cual se compararon con el material precursor, donde la porosidad de éste es prácticamente nula.
- ✓ Mediante el análisis de Difracción de Rayos X (DRX) se comprobó que los carbones activados son de naturaleza amorfa.
- ✓ A través del análisis BET se determinaron las áreas específicas de los carbones activados, en el cual se comprobó que conforme se fue incrementando la temperatura de carbonización, se incrementó el área específica de los carbones y la mayor área específica reportada fue del CA-800 el cual tuvo 317 g/m^2
- ✓ En cuanto a las pruebas de adsorción, se comprobó que el CA-800 logró una mayor remoción en la solución acuosa de Azul de Metileno, ya que logró reducir una concentración de 26.19 mg L^{-1} (80% de adsorción) en 90 minutos.

Finalmente, se puede concluir que la cáscara del fruto de higuera podría considerarse para la preparación de carbón activado y utilizarlo como adsorbente, dándole así un valor agregado.



ANEXOS

4.1 Curvas de Adsorción.

Para poder interpretar los resultados de las pruebas de adsorción, se construyeron gráficas de curvas de adsorción del Azul de Metileno a diferentes concentraciones de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100 y 125 mg L⁻¹.

En la figura 4.7 se muestra la curva de adsorción a bajas concentraciones, la figura 4.8 se muestra la curva a concentraciones medias y la figura 4.9, se muestra la curva a concentraciones altas, así como sus ecuaciones 4.8, 4.9 y 4.10 generadas a partir de dichas curvas, respectivamente.

En la figura 4.10 se muestra la curva de calibración general del Azul de Metileno.

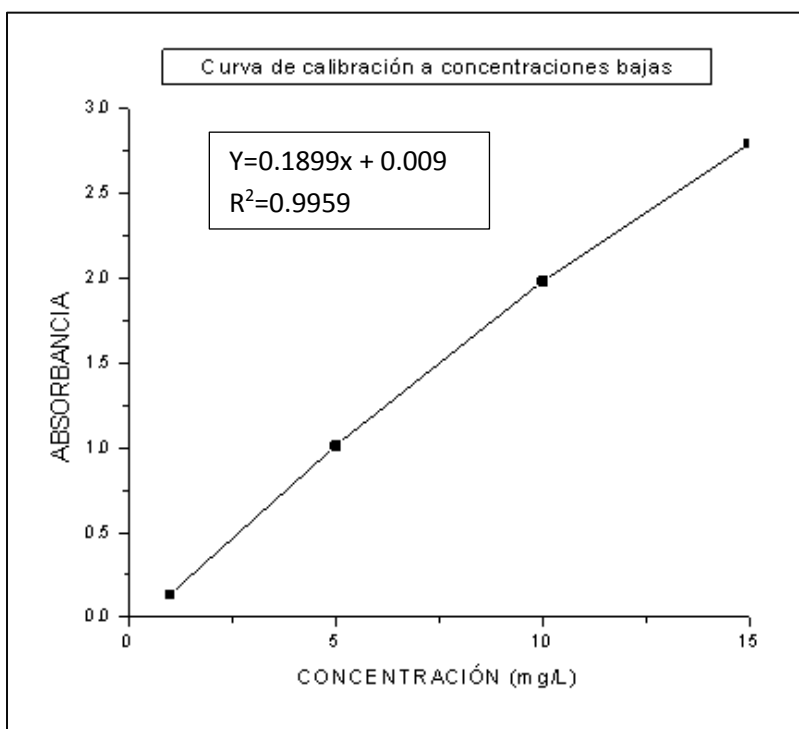


Figura 4.7. Curva de calibración a concentraciones bajas del azul de Metileno.

$$y = 0.1899x + 0.009$$

Ecuación 4.8



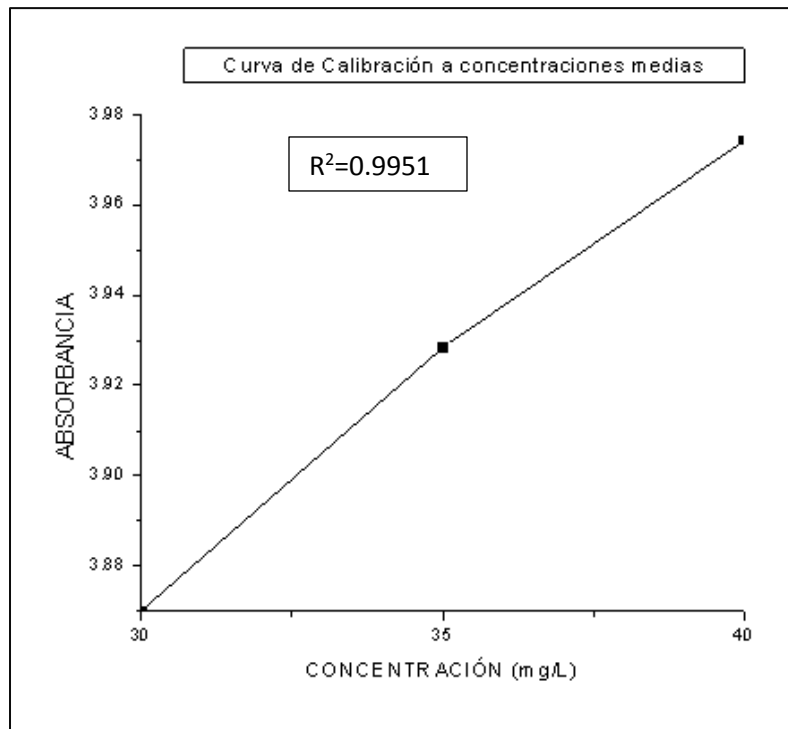


Figura 4.8. Curva de calibración a concentraciones medias del azul de Metileno.

$$Y = 0.0104x + 3.5603$$

Ecuación 4.9



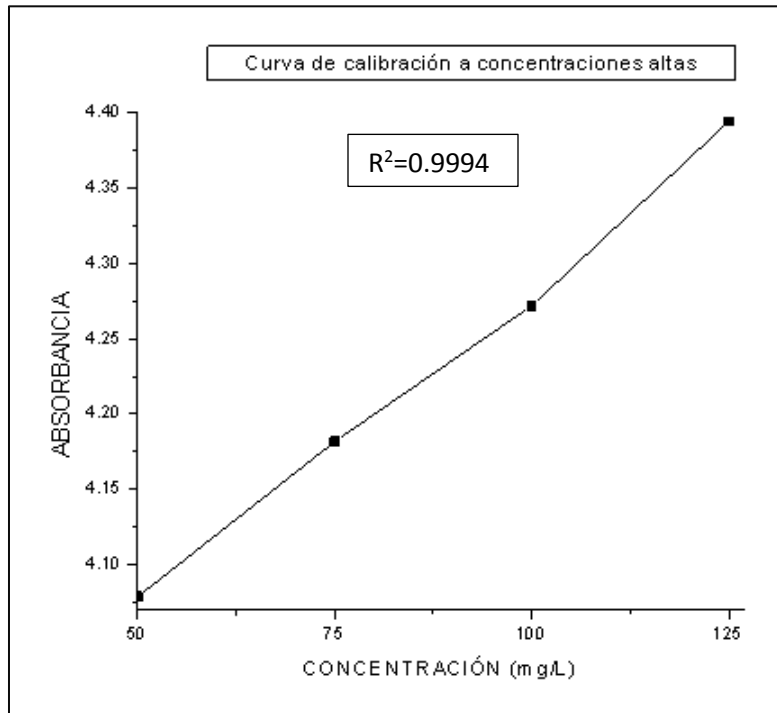


Figura 4.9. Curva de calibración a concentraciones altas del azul de Metileno.

$$y = 0.0042x + 3.8679$$

Ecuación 4.10



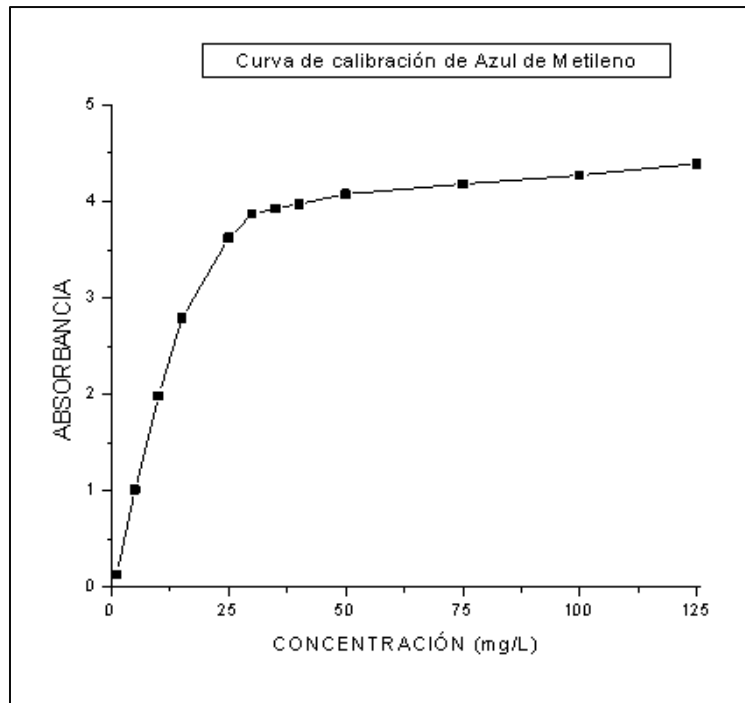


Figura 4.10. Curva de calibración del azul de Metileno.