



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

EVALUACION DEL CARBON ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LA
VAINA DE MALINCHE PARA ADSORCION DE FENOL DEL AGUA
RESIDUAL DE LABORATORIO CIDEA-UCA

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. OSCAR ERNESTO MONTOYA DELGADO
Br. RICARDO HERIBERTO MATUTE SÁNCHEZ

PARA OBTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

DR. DANILO LOPEZ VALERIO

Managua, Marzo 2015

CONTENIDO	PÁGINA
AGRADECIMIENTO	i
DEDICATORIA	ii
RESUMEN	iii
ANTECEDENTES	iv
JUSTIFICACIÓN	vi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GENERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	2
III. MARCO TEÓRICO	2
3.1 FENOL	2
3.2 EFECTOS DEL FENOL	2
3.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL FENOL	4
3.4 TOXICIDAD	5
3.5 FENOL EN AGUA RESIDUAL SISTEMA DE TRATAMIENTO	6
3.6 CARBON ACTIVADO	7
3.7 APLICACIONES DEL CARBON ACTIVADO	9
3.8 OBTENCIÓN DEL CARBON ACTIVADO	10
3.9 PRINCIPALES ADSORBENTES DE USO GENERAL	10
3.10 MÉTODOS DE ACTIVACIÓN UTILIZADOS PARA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO	12
3.11 ACTIVACIÓN FÍSICA	13
3.12 ACTIVACIÓN QUÍMICA	14
3.13 REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO	15

3.14 IMPORTANCIA DE LA TEXTURA POROSA DEL CARBON ACTIVADO	15
3.15 ADSORCIÓN	18
3.16 DIFERENCIA ENTRE ADSORCIÓN Y ABSORCIÓN	19
3.17 TIPOS DE ADSORCIÓN	19
3.18 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	21
3.19 ADSORCIÓN ISOTERMICA	22
3.20 ADSORCIÓN ISOBARICA	22
3.21 ADSORCIÓN ISOTERICA	23
3.22 ADSORCIÓN DE SOLUCIONES	24
3.23 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	25
3.24 ADSORCIÓN DE SOLUCIONES DILUIDAS	26
3.25 ECUACIÓN DE FREUNDLICH	27
3.26 ECUACIÓN DE LANGMUIR	27
IV. METODOLOGIA	29
4.1 MATERIALES	29
4.1.1 REACTIVOS	29
4.1.2 EQUIPOS	29
4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
4.2.1 TÉCNICA DE OBTENCIÓN DEL CARBON ACTIVADO DE VAINA DE LALINCHE	30
4.2.2 DETERMINACIÓN DE PORCENTAJE DE HUMEDAD	31
4.2.3 DETERMINACIÓN DE PORCENTAJE DE CENIZAS	31
4.2.4 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD APARENTE	32

V. DISCUSION DE RESULTADOS	36
5.1 OBTENCION DEL CARBON ACTIVADO A PARTIR DE VAINA DE MALINCHE	36
5.2 CONDICIONES DE pH Y TIEMPO DE REMOCIÓN	37
5.3 POROSIDAD DEL CARBON ACTIVADO	42
5.4 PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE FENOL	43
VI. CONCLUSIONES	45
VII. RECOMEDACIONES	46
VIII. NOMENCLATURA	47
IX. BIBLIOGRAFIA	48
X. ANEXOS	51

AGRADECIMIENTO

A Jehová Dios, por darnos la vida, la sabiduría y las fuerzas para la culminación de la carrera

A nuestros padres por habernos enseñado valores de honestidad y perseverancia en nuestras metas.

A nuestros hermanos que siempre aportaron su granito de arena en el alcance de este objetivo.

AL Dr. Danilo López Valerio por ser nuestro tutor y como primera mano de ayuda para la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedicamos a:

Nuestros padres y hermanos

Nuestras esposas, hijos e hijas

A todos nuestros amigos de la Facultad de Química

RESUMEN

El presente estudio trata sobre la capacidad de adsorción del carbón activado, para remover o adsorber fenol en aguas residuales de Laboratorio Instituto de Capacitación e Investigación y Desarrollo Ambiental de la Universidad Centro Americana, obtenido a partir de la vaina de malinche. Este estudio abarca la preparación del carbón, activándolo químicamente. El procedimiento de elaboración del carbón consiste en recolección, selección, lavado, reducción de tamaño y molienda de la vaina de malinche hasta una granulometría de 106 micrómetros (μm), la cual es impregnada con NaOH, como agente activante, con una relación de impregnación óptima de 1: 1.5 durante 10 minutos siendo acompañada de una agitación constante, posteriormente se pirolizó a 350°C en una mufla durante 30 minutos. (Reinoso, 2005)

Después del proceso de carbonización, se procedió a lavar el carbón con agua destilada con el propósito de neutralizar la superficie del carbón. Esto beneficia la porosidad del carbón y a su vez define mejor las gráficas de las isothermas de adsorción utilizando el modelo de Freundlich para fenol.

La adsorción es máxima en un pH medio ácido, además está, varía con la disminución del pH, los valores de adsorción se aumenta de 60 % a concentraciones altas y pH = 6.00 hasta alcanzar 92 % a concentraciones bajas y pH= 3.0.

En la evaluación de la adsorción de fenol, se prepararon diversas diluciones de agua residual con alta concentración de fenol, tomando como referencia un patrón de fenol de 1000 mg/L. Las distintas concentraciones de fenol fueron de 191.0 mg/L, 1588.0 mg/L, 1654.0 mg/L y 1685.0 mg/L con pH de 3 y 6, respetivamente. En el estudio se tomaron en cuenta tres variables, la concentración de fenol en el agua residual, el pH del agua y el tiempo de contacto.

Los resultados de remoción leído con el espectrofotómetro Génesis 20, y se obtuvo máxima absorción en pH de 3 a 6 y una mayor remoción a baja concentración y mayor tiempo de contacto, la remoción se hizo por agitación constante.

ANTECEDENTES

La producción de carbón activado ha venido creciendo desde hace algunos años por ser un material utilizado para la eliminación de contaminantes en el medio ambiente y por los usos en los procesos de producción tales como decoloración de aceites, desodorización de agua, clarificación de vinos entre otros.

En cuanto a la adsorción de fenol en Nicaragua no se han encontrado trabajos al respecto, pero existen trabajos monográficos sobre obtención de carbón activado de origen vegetal y animal, pero ninguno con el fin de probar la capacidad de adsorción de fenol en aguas residuales. Los trabajos sobre carbón activado y extracción de sustancia química son los siguientes:

“Estudio de la remoción de arsénico en columnas empacadas con quitosana”, (Arévalo, (2005), se basó en la adsorción en columnas empacadas con quitosana extraída de los caparazones de camarón, obteniéndose porosidad total de la quitosana (0.8547), además se encontró que la variable determinante en la adsorción de arsénico pentavalente fue el pH, obteniéndose una remoción del 94%.

También en el estudio *“Obtención de carbón activado a partir de residuos de hueso vacuno a nivel de laboratorio por método químico”* (2002), se comparó el carbón activado producido en el laboratorio con el carbón activado de origen vegetal y los resultados fueron similares.

En el estudio *“Caracterización del carbón activado obtenido a partir de la semilla de nancite a escala de laboratorio”* (Enock Mendieta (2008). Este se activó químicamente, además se caracterizó la semilla y el carbón activado obtenido, obteniendo un área superficial de 700 m²/g y con un diámetro medio de poros de 28 Å.

Un estudio sobre la efectividad del carbón activado en polvo para remover fenol (Yan, Naiyun, & Wenhai, 2012) (CAP) obtenido a partir de bambú, cáscara de coco y carbón vegetal, indicaron que el CAP es un método efectivo, con una velocidad de adsorción con más del 80 % del fenol removido en los primeros 10 minutos de contacto.

JUSTIFICACIÓN

Las aguas de desecho del lab-instituto CIDEA/UCA tiene alta concentración de fenol, (3500 mg/l) lo cual genera riesgo potencial para la salud, pueden intoxicar debido a su alta volatilidad, por tal motivo no pueden descargar y deben ser tratadas para remover el contaminante, formando sustancias inocuas que pueden ser vertidas al sistema de alcantarillado sin producir ninguna contaminación orgánica.

Cabe mencionar que el fenol no solo daña al medio ambiente, debido a su alto grado de toxicidad. Sino que 1.5 gramos de fenol consumido puede ocasionar la muerte, por ende es necesario realizar el estudio de absorción de fenol con carbón activado para evitar la contaminación del manto acuífero y posibles pérdidas humanas en el futuro.

Por lo tanto es importante aplicar un tratamiento efectivo para eliminar el contenido de fenol en las aguas de desecho con material adsorbente eficiente y económico como el carbón activado, ya que el fenol es una sustancia orgánica bastante tóxica para los sistemas acuáticos naturales como para los organismos que se encargan de descontaminar el agua en los sistemas de tratamiento biológicos, concentraciones de 1-10 $\mu\text{g/L}$ pueden afectar a estos organismos.

Los resultados de este estudio podrían ser muy útiles como primera fase en el diseño de una planta piloto en la aplicación de un sistema de tratamiento para la remoción de fenol con carbón activado producido (CAP) de la vaina de malinche, tanto en laboratorios químicos como aguas residuales de la industria del cuero y refinería de petróleo, para obtener un vertido con menor carga contaminante y ayudar a disminuir el impacto en el medio ambiente.

I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se realizó la adsorción de fenol en agua residual del laboratorio del instituto de Capacitación Investigación y Desarrollo Ambiental (CIDEA) de la Universidad Centro Americana, dado que las muestras de agua de desecho de laboratorio de físico química tienen una concentración de 3500 mg/l de fenol, perjudicial a los seres vivos, por tanto es necesario tratar el agua residual del laboratorio CIDEA-UCA con carbón activado antes de ser drenado.

En cuanto a la adsorción de fenol en Nicaragua no se han encontrado trabajos al respecto, pero existen trabajos monográficos sobre obtención de carbón activado de origen vegetal y animal, pero ninguno con el fin de probar la capacidad de adsorción de fenol en aguas residuales.

Las aguas de desecho del lab-instituto CIDEA/UCA tiene alta concentración de fenol, (3500 mg/l) lo cual genera riesgo potencial para la salud, pueden intoxicar debido a su alta volatilidad, por tal motivo no pueden descargar y deben ser tratadas para remover el contaminante, formando sustancias inocuas que pueden ser vertidas al sistema de alcantarillado sin producir ninguna contaminación orgánica.

Cabe mencionar que el fenol no solo daña al medio ambiente, debido a su alto grado de toxicidad. Sino que 1.5 gramos de fenol consumido puede ocasionar la muerte, por ende es necesario realizar el estudio de absorción de fenol con carbón activado para evitar la contaminación del manto acuífero y posibles pérdidas humanas en el futuro.

Por lo tanto es importante aplicar un tratamiento efectivo para eliminar el contenido de fenol en las aguas de desecho con material adsorbente eficiente y económico como el carbón activado, ya que el fenol es una sustancia orgánica bastante tóxica para los sistemas acuáticos naturales como para los organismos que se encargan de descontaminar el agua en los sistemas de tratamiento biológicos, concentraciones de 1-10 µg/L pueden afectar a estos organismos.

II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de adsorción de fenol en carbón activado obtenido a partir de la vaina de Malinche, de muestras de agua residual de laboratorio CIDEA-UCA proveniente del ensayo del método fenato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Obtener carbón activado de la vaina de malinche mediante activación química usando como agente de activación hidróxido de sodio 0.4M.
- 2) Determinar las condiciones de pH y tiempo de contacto para la remoción de fenol.
- 3) Determinar la porosidad del carbón activado obtenido utilizando el modelo de Freundlich.
- 4) Calcular el porcentaje de remoción de fenol adsorbido por carbón activado de la vaina de malinche por método espectrofotométrico, de muestras de agua residual de laboratorio CIDEA-UCA, provenientes del método amonio fenato.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Fenol

El fenol se obtiene por síntesis orgánica o destilación fraccionaria del alquitrán del carbón. El fenol tiene una presión de vapor de 47 a 20 °C (IPCS, 2001) y es una masa cristalina clara o ligeramente rosada, polvo blanco. El fenol es muy soluble en alcohol y ligeramente soluble en agua. Tiene un olor dulzón agudo, es usado en la fabricación de una variedad de productos, inclusive resinas sintéticas, plásticos, goma, y tintes.

El fenol es un desinfectante general, en soluciones diluidas, es usado como preservante, un antiprurítico o un anestésico local en algunas preparaciones médicas el contacto con fenol puede causar quemaduras graves con destrucción irreversible del tejido dérmico, bucal, ocular o del esófago. (Sanidad, 2007)

3.2 Efectos del fenol

- Sistema nervioso central (SNC)

La intoxicación sistémica por cualquier vía puede dar como resultado un estímulo en el SNC, seguido rápidamente por depresión del mismo con pérdida de la consciencia, depresión respiratoria y coma. Los síntomas iniciales pueden incluir náuseas, sudoración excesiva, dolor de cabeza y vértigos. En un rango de unos minutos a pocas horas después de la exposición suelen producirse convulsiones y coma, aunque pueden retrasarse hasta 24 horas.

Así mismo, una exposición leve puede causar irritación del tracto respiratorio superior. En el sistema cardiovascular puede ocurrir hemólisis y síntomas cardiovasculares tales como taquicardia, arritmias e hipotensión y dañar el transporte de oxígeno. Sanidad, C. d. (2007).

- Sistema gastrointestinal

El vómito y diarrea son efectos comunes de la toxicidad del fenol por cualquier ruta de exposición. En casos de ingestión, un daño corrosivo difuso de la mucosa puede afectar a todo el tracto gastrointestinal. La ingestión puede conducir a la muerte por un fallo respiratorio.

- Sistema renal

La exposición grave al fenol puede causar fallo renal agudo y desequilibrio ácido-base.

- Sistema ocular

El contacto con soluciones concentradas de fenol puede causar un fuerte daño en el ojo, incluyendo inflamación del mismo y del párpado. Puede nublarse la superficie del ojo.

- Sistema dérmico

Cuando el fenol se aplica directamente sobre la piel, se forma una costra blanca debido a proteínas precipitadas. Rápidamente esta costra se volverá de un color rojizo y finalmente se caerá, dejando la superficie manchada con un color marrón.

Además si se mantiene el fenol sobre la superficie de la piel penetrará rápidamente causando muerte celular y gangrena. Si se afecta más de 100 cm² de la piel, existe un riesgo de muerte inminente. Debido a las propiedades anestésicas del fenol puede causar un daño importante antes de manifestarse el dolor. (Sanidad, C. d. 2007).

3.3 Propiedades Físicas y Químicas del Fenol

Los fenoles son compuestos orgánicos de estructura básica C₆H₅OH, siendo el fenol el más soluble en agua que otros fenoles, con una solubilidad de 7 g en 100 g de agua a 25 °C. Según Morrison, 1990 la solubilidad de los compuestos

fenólicos aumenta a medida que incrementa el número de grupos hidroxilos en el anillo bencénico, como es el caso de los compuestos hidroquinona, catecol y resorcinol, los cuales presenta solubilidades a 25 °C de 8, 45 y 123 g en 100 g de agua respectivamente.

En relación a su estado físico el fenol puro y los fenoles sustituidos suelen ser sólidos cristalinos e incoloros. Sin embargo, los fenoles experimentan una rápida oxidación a compuestos orgánicos de color con estructuras de tipo quinona u otras. La elevada reactividad de los fenoles suele ser una de sus propiedades químicas más importante, donde se destacan las reacciones de oxidación y de formación de ésteres.

- *Oxidación:*

La oxidación se puede realizar por eliminación de hidrógeno o por adición de un oxidante como cloro, permanganato de potasio e incluso oxígeno, obteniéndose como producto la benzoquinona, compuesto de color amarillo. Las benzoquinonas sustituidas son amarillas, naranjas o rojas. Su fácil formación es la causa de la aparición de impurezas de color en la mayorías de las muestras de fenoles (Morrison, 1990).

- *Formación de sales*

Los fenoles, al igual que los alcoholes, experimentan reacciones que incluyen la ruptura del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo OH. El carácter ácido de los fenoles radica en la relativa estabilidad de los aniones que se forman en la ionización, y en el efecto de solvatación. El fenol reacciona con bases fuertes para formar las sales llamadas fenóxidos, algunas veces fenatos o fenolatos.

3.4 Toxicidad

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel o las mucosas, en particular por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado en el aire o el humo (Dreisbach, 1980).

De igual manera el fenol ataca los pulmones, la mucosa gastrointestinal y el hígado ya que constituye los sitios más importantes del metabolismo fenólico. Según (Litter, 1986) además su acción corrosiva mata las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular, acidosis metabólica, hiperventilación, disnea, insuficiencia y lesiones renales, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos.

La Agencia de Protección Ambiental American (EPA) en 1991, asignó un puntaje total (considerando diversos parámetros) para el fenol de 804 y un puesto 85 lo cual indica una alta toxicidad. La intoxicación por fenol produce coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, provocando la muerte por falla respiratoria o shock. A largo plazo se han observado mutaciones, lesiones cromosómicas, y efectos en el ADN. Además tiene efectos activadores de cáncer (Tejedor de León, 2000)

3.5 Fenol en agua residual. Sistema de tratamiento

Extracción por solvente: Proceso en el cual se utiliza un solvente insoluble para el cual el fenol tiene gran afinidad, lográndose la transferencia del contaminante desde la fase acuosa hacia el solvente.

Adsorción: Los compuestos fenólicos se pueden adsorber sobre materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros Alzate, 2000. Después de ser adsorbido el contaminante se debe realizar algún tratamiento para reutilizar el adsorbente y obtener el fenol a mayor concentración.

Tratamiento electroquímico: Consiste en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos. En uno de ellos ocurren reacciones de oxidación (ánodo de hierro) mediante las cuales se obtiene la reacción de Fenton, mientras que en el otro electrodo tienen lugar reacciones de reducción (cátodo de grafito o carbón vítreo) formando OH^- principal responsable de la mineralización.

Este método se utiliza para tratar contaminantes que no pueden ser degradados por los tratamientos tradicionales según Juttner, 2000. La desventaja de estas nuevas alternativas, es que el fenol es un compuesto que demanda altas concentraciones de O₂ por lo cual es lentamente degradable (Zu-Cheng, 2004).

Biodegradación: Este proceso utiliza los compuestos presentes en el agua (en este caso el contaminante) como fuente de carbono y energía, transformándolos en biomasa, dióxido de carbono y otros intermediarios.

3.6 Carbón Activado

El Carbón Activado es posiblemente el medio más comúnmente usado para la adsorción, siendo producido por el calentamiento de sustancias carbonáceas o bases de celulosa en ausencia de aire. Tiene una estructura porosa, y su aspecto es similar al carbón o a la turba. Se encuentra disponible en forma granular, en polvo o bloque. El carbón activado se usa para remover o reducir varios agentes químicos como el cloro y otras fuentes contaminantes que crean problemas que afectan el sabor, color y olor del agua.

Según *James E. Kilduff and Andrew Wigton, 1999* el carbón activado es un adsorbente microporoso que puede ser producido de una variedad de materiales carbonáceos, incluyendo, madera, carbón, lignina, concha de coco y azúcar. Sus únicas propiedades de adsorción resultan de su alta área superficial, microporos, y amplia variedad de grupos funcionales. La estructura del carbón activado es comparada a las de los átomos de carbono que están ordenados en pilas paralelas de capas hexagonales, extensivamente con uniones cruzadas y hexagonalmente enlazados.

Algunos heteroátomos, incluyendo el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, y otros, pueden ser encontrados en la matriz de carbón activado, en la forma de átomos simples y/o grupos funcionales. Ellos están químicamente conectados a los átomos de carbono con valencias insaturadas que están localizados en las brechas de los planos basales (Pan & Jaroniec, 1996). El oxígeno es el heteroátomo dominante en la matriz del carbón, y la presencia de grupos

funcionales, tales como, carboxilo, carbonilo, fenoles, pironas, lactonas, y quinonas han sido postulados (Leon & Leon, 1994).

Los grupos funcionales superficiales influyen en las propiedades y reactividad de los carbones activados. Algunas técnicas, incluyen tratamientos térmicos, tales como la oxidación, aminación e impregnación con varios compuestos inorgánicos, los cuales modifican la actividad de los carbones. Esas modificaciones pueden cambiar la reactividad de la superficie tanto como la estructura y propiedades químicas del carbón.

También (James E. Kilduff and Andrew Wigton, 1999) mencionan que la adsorción de compuestos orgánicos por carbón activado es controlada por dos interacciones principales: Primero, interacciones físicas incluyendo efectos de exclusión de tamaño y microporosidad. La exclusión de tamaño puede controlar el acceso de las moléculas a los poros más finos donde mayormente está localizada, el área superficial de adsorción. Su impacto es primordialmente una función de la accesibilidad al área superficial del adsorbente, lo cual es gobernado por la distribución relativa de los tamaños de los poros y las moléculas.

Aunque la exclusión de tamaño reduce la asimilación de macromoléculas por adsorción, la naturaleza de los microporos del carbón activado tiene un impacto positivo en la adsorción de pequeñas moléculas. Con todos estos factores siendo iguales, y asumiendo que el adsorbato y la superficie del carbón activado son químicamente compatibles, es tal que la energía es mayor en los microporos. Como el ancho de los poros se aproxima a las dimensiones del adsorbato, se hacen posibles las coincidencias de múltiples puntos de contactos y fuerzas superficiales. Por lo tanto, incrementando la microporosidad se espera incrementar la adsorción de moléculas de bajos pesos moleculares. (G C. , 1998)

Las interacciones químicas implican la naturaleza química de la superficie, del adsorbato y del solvente. Ellas pueden ser significantes tanto para pequeños como grandes compuestos orgánicos. Las interacciones hidrofóbicas relacionan primordialmente a la compatibilidad entre el adsorbato y el solvente.

En adición a la adsorción fuerzas de dispersión no específicas, el adsorbato puede especialmente interactuar con la superficie del carbón, incluyendo los planos basales de electrones, electrodos desapareados localizados en las brechas de los planos bases terminales, y la superficie de los grupos funcionales. Tales grupos pueden influenciar la polaridad de la superficie y su interacción con el solvente. Es más, tales mecanismos de sorción pueden ser influenciados por la composición del agua fundamental para los adsorbatos ionizables; por ejemplo, las interacciones electrostáticas pueden ser influenciadas por el pH y la fuerza iónica. (Moreno-Piraján, 2011)

El carbón activado en el proceso de absorción eventualmente alcanza un punto en el no adsorbe más material. Este carbón activado gastado debe ser entonces regenerado o desechado la forma más común de regeneración es la térmica, aunque se usan varios tipos de regeneración química. Sin embargo aunque el carbón activo es un adsorbente casi universal, la clave de la economía del proceso está en la posibilidad de su regeneración y reutilización. (Redesma, 2003).

3.7 Aplicaciones del carbón activado.

El carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en polvo como granular en medio líquido y gaseoso. Sus aplicaciones en medio líquido abarca la decoloración de licores de azúcar, potabilización de aguas (eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias, tratamientos de aguas residuales, decoloración de aguas para su uso en la fabricación de bebidas refrescantes, decoloración y mejora de bebidas alcohólicas (vinos, ron), purificación de grasas y aceites comestibles, purificación de proteínas, como medicamento en la desintoxicación de personas, purificación de plasma sanguíneo, separación de elementos metálicos (oro, plata), entre otras. (Rodríguez y Molina, 2001).

Por su parte en medio gaseoso encuentra sus aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, en máscaras antigás, protección antirradiativa en plantas nucleares, desodorizante de productos alimenticios,

además hoy tiene amplias perspectivas de aplicación como soporte catalítico y como catalizador. (Rodríguez y Molina, 2001)

Entre otras aplicaciones, de forma general, se pueden mencionar su utilización en filtros de cigarrillos y plantillas de calzados, entre otros. En general, el carbón pulverizado se aplica en medio líquido mientras el granulado puede ser aplicado en ambos medios.

3.8 Obtención del carbón activado.

El carbón producto de la pirolisis es prácticamente inactivo, con área superficial específica del orden de unos pocos metros cuadrados por gramo, mientras que un absorbente con una porosidad desarrollada y una correspondiente amplia área superficial es sólo posible por la activación del material carbonizado, por gasificación parcial, con un activante como: vapor de agua, dióxido de carbono o mezclas de ambos y otras sustancias químicas, aunque el vapor de agua es el agente de activación más usado en las plantas industriales. (Rodríguez y Molina, 2001)

3.9 Principales adsorbentes de uso general

Los carbones activados son materiales que poseen un alto poder de adsorción, como resultado de una importante y variada red de poros. Estos sólidos suelen ser microporosos y, como consecuencia, presentan altos valores de superficie específica, normalmente entre 1000 y 1500 m²/g.

Las formas más comunes en que se comercializan estos adsorbentes para el tratamiento de aguas son carbones activados en polvo (CAP) y carbones activados granulares (CAG).

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química. El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada; además, grupos funcionales (principalmente de oxígeno y nitrógeno) y componentes inorgánicos responsables de las cenizas, todos ellos con un efecto importante

en los procesos de adsorción. La oxidación de un carbón, que es inherente a la fabricación del carbón activado, resulta en la formación de grupos de hidroxilo, carbonilo, carboxilo. (Rodríguez y Molina, 2001).

En la figura 3.1 se muestran los grupos funcionales de una estructura de carbón activado.

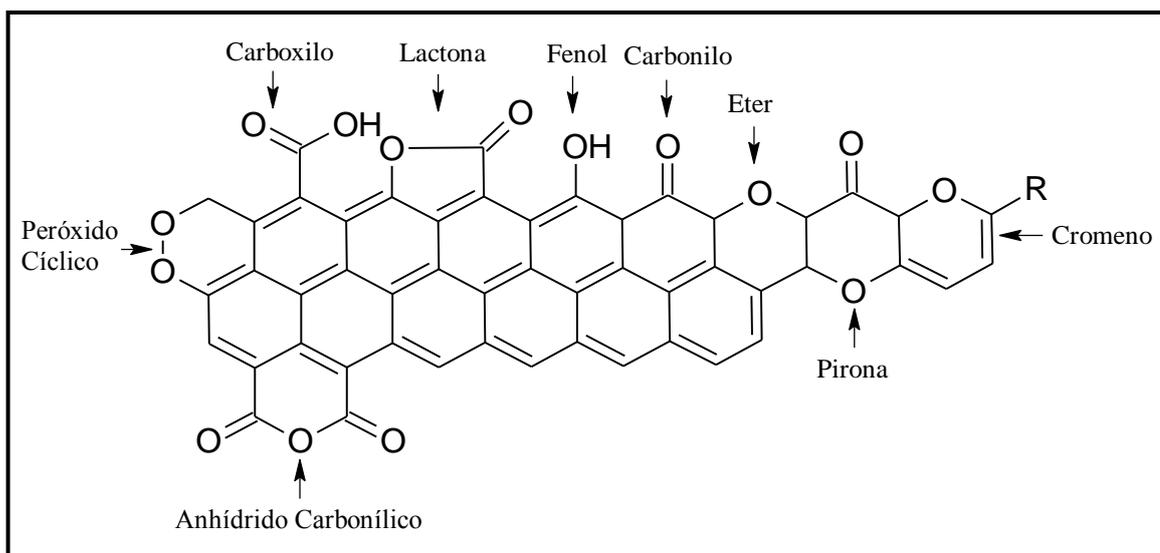


Figura 3.1. Grupos funcionales de una estructura de carbón activado. Tascón, (2015)

La composición típica del carbón activado es: 1-22 % O, 73-99% C, 0.5-5 % H y 1-20 % Cenizas. Los poros de un carbón activado se clasifican en tres tipos, de acuerdo a su tamaño:

- Los microporos son poros con un diámetro $d < 20 \text{ \AA}$ y son los que más área proporcionan. Son útiles para adsorber moléculas muy pequeñas, que generalmente se encuentran presentes en la purificación de gases.
- Los poros medios o mesoporos están en el rango de $20 < d < 500 \text{ \AA}$ y aunque su contribución al área total es menor que los microporos, su tamaño les permite adsorber moléculas grandes que por lo general están presentes en la purificación de líquidos.

- Los macroporos con $d > 500 \text{ \AA}$, casi no contribuyen al área total de un carbón, pero su importancia radica en que actúan como vías de acceso a los mesoporos y microporos, afectando la velocidad de difusión de las impurezas en el carbón.

3.10 Métodos de activación utilizados para la obtención de carbón activado

El proceso de activación consiste básicamente en reordenar los átomos de carbono en anillos tipo benceno para lograr una estructura cristalina reticular similar a la del grafito.

En la figura 3.2 se muestra una estructura cristalina de un átomo de carbono reordenado en forma de anillos.

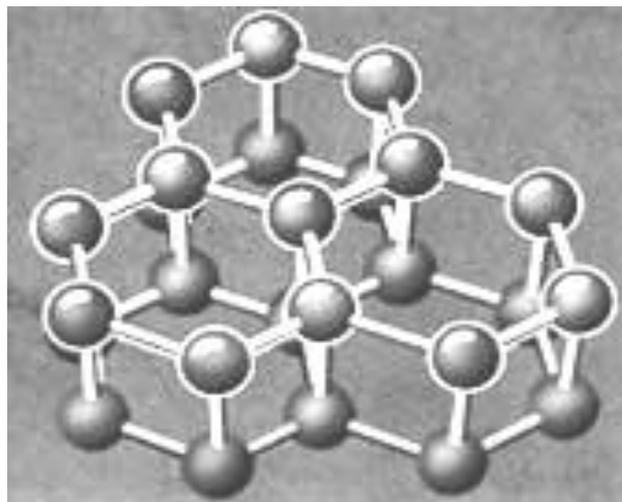


Figura 3.2 Estructura cristalina reticular

En otras palabras, la activación consiste en "multiplicar" la cantidad de poros de un carbón dando como resultado una estructura extremadamente porosa de gran área superficial disponible para llevar a cabo el proceso de adsorción de impurezas que provocan olor, color o sabor indeseable. Existen en la actualidad dos métodos de activación, estos son: la activación física y la activación química. La activación física, normalmente se lleva a cabo en dos etapas, la carbonización del precursor y la gasificación controlada del carbonizado.

En la carbonización a altas temperaturas entre 800-1000 °C, se eliminan del precursor elementos tales como el hidrógeno y el oxígeno, para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria. En la activación química, es necesario un solo horno. El precursor, normalmente se impregna con un agente químico o activante; preferentemente ácido fosfórico (aunque también se puede utilizar cloruro de cinc), el material impregnado se calienta en un horno a 400-600 °C.

3.11 Activación física

El proceso se inicia con la etapa de carbonización, de modo que se logre la deshidratación y la desvolatilización de forma controlada, obteniéndose un carbonizado con elevado por ciento en carbono fijo y una estructura porosa inicial. Durante la carbonización los elementos no carbonosos, como el hidrógeno y oxígeno, presentes en la materia prima, son eliminados en parte por la pirólisis del material y los átomos de carbono se organizan en estructuras microcristalinas conocidas como "cristalitas gráficas elementales". Entre estos microcristales hay espacios libres, debido a que su ordenamiento es irregular.

Estos espacios son bloqueados por carbono amorfo, alquitranes y otros residuos de la descomposición pirolítica del material celulósico. Como resultado de ello los carbones producto de la carbonización sólo presentan una pequeña capacidad de absorción aumentándose esta capacidad a través del proceso de activación. La activación se realiza en una segunda etapa a temperaturas entre 800 y 1100 °C en presencia de un oxidante como agente activante que puede ser CO₂ y vapor de agua.

La oxidación del carbón amorfo y la gasificación no uniforme de los microcristales conduce, en la primera fase de activación, a la formación de nuevos poros, o sea, al desarrollo de una estructura microporosa. Se puede ver que hay una gran relación entre la capacidad de absorción, como función del desarrollo de la estructura porosa, y la gasificación del material carbonoso. Por tanto el término "pérdida por combustión" (burn off) se usa como una medida del grado de

activación e indica el por ciento en peso de decrecimiento del material durante la activación.

Según Dubinin, para pérdidas por combustión menores del 50 % se obtienen carbones activados microporosos, si la pérdida por combustión es mayor del 75 % se obtiene un carbón macroporoso, si la pérdida por combustión está entre el 50 y 75 % el producto obtenido es una mezcla de estructura micro y macroporosa.

3.12 Activación química

Este proceso se desarrolla en una sola etapa, calentando en atmósfera inerte una mezcla del agente activante con el material de partida. Las sustancias más usadas son: ácido fosfórico (H_3PO_4), Cloruro de cinc ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, siempre en dependencia de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener.

Entre las materias primas de origen vegetal se utiliza fundamentalmente aserrín de madera y como agente activante el ácido fosfórico (H_3PO_4). Considerando que el aserrín es un desecho y el activante se puede recuperar, hace al proceso comercialmente viable, aunque también se utilizan otras materias primas como los carbones minerales. Castellan, (1998)

El proceso involucra el mezclado de la materia prima original con el agente activante (deshidratante), formando una pasta que luego es secada y carbonizada en un horno, a una temperatura entre 200 y 650 °C, ocurriendo una deshidratación con el resultado final de la creación de una estructura porosa y una ampliación del área superficial. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. La dependencia de la estructura del carbón con estas variables puede ser seguida por los cambios en las formas de las isothermas de adsorción.

3.13 Regeneración del carbón activo

La viabilidad económica de la aplicación del carbón activado depende de la existencia de un medio eficaz para su regeneración y recuperación, una vez agotada su capacidad de adsorción. El carbón activo granular se regenera fácilmente por oxidación de la materia orgánica y su posterior eliminación de la superficie del carbón en un horno. En este proceso se destruye parte del carbón, entre un 5 y un 10%, y es necesario reemplazarlo por carbón nuevo o virgen. Es conveniente aclarar que la capacidad de adsorción del carbón regenerado es ligeramente inferior a la del carbón virgen.

3.14 Importancia de la textura porosa del carbón activo

En la figura 3.3 se muestra la representación esquemática del sistema poroso de un carbón y la clasificación de los poros según su tamaño (d = dimensión característica del poro). Los círculos representan las moléculas del adsorbato.

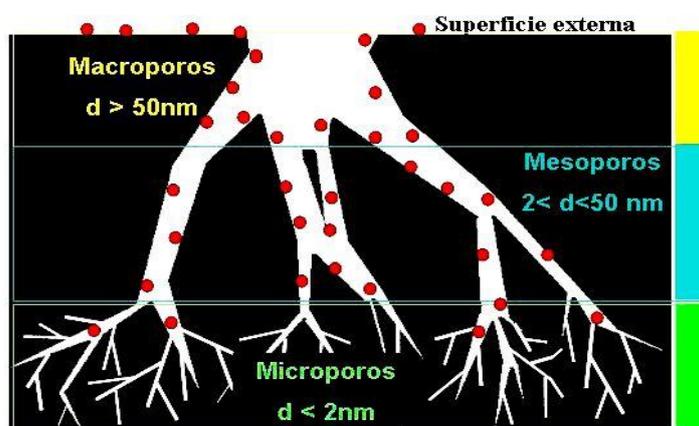


Figura 3.3 Textura porosa de los carbones activados. (2015)

Los carbones activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ e incluso llegar a los $3000\text{ m}^2/\text{g}$. Los elevados valores de superficie específica se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica. Castellan, (1998)

En principio, se puede pensar, que a mayor superficie específica, mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que también deberíamos tener mayor número de espacios para adsorber el adsorbato. Sin embargo, esto no es siempre cierto, ya que debemos tener en cuenta el posible “efecto de tamiz molecular”. Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros, y por tanto, no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas. Castellan, (1998)

Por otro lado, también hay que tener en cuenta, tanto la geometría del poro, como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometrías del tipo “rendija” y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometrías cilíndricas. Por ejemplo, todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante podemos disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Castellan, (1998)

Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los carbones.

En el caso de la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa esto podría resultar beneficioso. Sin embargo, en el caso de que el carbón activado vaya a ser usado para adsorber compuestos en fase gas, el hecho de que los poros estén ocupados, o incluso bloqueados, por moléculas de agua puede llegar a disminuir sustancialmente la capacidad de adsorción del carbón. De hecho este efecto combinado de oxidación/adsorción de humedad de los carbones activados se conoce como efecto de envejecimiento y es algo a evitar en la medida de lo posible, especialmente para las aplicaciones en fase gas. (Castellan, 1998)

El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa.

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pH_{PZC} , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Anexo nomenclaturas página 47. (2015)

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

Optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón activo no siempre es una tarea sencilla máxime si tenemos en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón, ya que se pueden bloquear parte de los microporos lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. (Castellan, 1998)

Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces puede ser necesario

llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón.

3.15 Adsorción

La adsorción se define como un proceso superficial de transferencia de masa, en el cual las moléculas disueltas o dispersas presentes en una fase (líquida o gaseosa) se unen o adhieren a la superficie de otra (sólida). El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se denomina adsorbente y la sustancia que es adsorbida recibe el nombre de adsorbato. (Levine, 1996)

La adsorción surge como resultado de fuerzas moleculares insaturadas y desequilibradas presentes en toda la superficie sólida, así de este modo cuando la superficie sólida entra en contacto con un líquido o un gas surge una interacción entre las fuerzas de la superficie sólida y las de líquido o gas. La superficie sólida tiende a reunir o concentrar sus fuerzas residuales atrayendo y reteniendo en su superficie las moléculas, átomos, o iones del gas o líquido, esto resulta en una gran concentración mayor en los alrededores cercanos de la superficie sólida que en el interior de la fase gaseosa o líquida. Levine, (1996)

La adsorción involucra dos tipos de fuerzas, fuerzas físicas que pueden ser momentos dipolos fuerzas polarizadas, fuerzas dispersas así como fuerzas repulsivas así como fuerzas químicas surgidas de una redistribución de electrones entre la superficie sólida y los átomos adsorbidos. (Levine, 1996)

La adsorción es distinta de la absorción y entre ellas debe establecerse una clara diferencia. En este último proceso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasa hacia el interior de la superficie, la penetra (rellenado de poros) y se distribuye por todo el cuerpo de un sólido o líquido.

La adsorción es un fenómeno de gran importancia tecnológica. Es así como algunos de estos adsorbentes son utilizados a gran escala como desecantes o soportes para catalizadores; otros son usados para la separación de gases, para la purificación de líquidos, el control de contaminantes o para la protección respiratoria. (Levine, 1996)

3.16 Diferencia entre adsorción y absorción

Cuando una sustancia se adhiere a una superficie se habla de adsorción, en este caso, la sustancia se adhiere a la superficie interna del carbón activo. Cuando la sustancia es absorbida es un medio diferente entonces se conoce como absorción. Cuando un gas es atraído dentro de una solución se habla de absorción.

Absorción es un término que se vincula a absorber. Este verbo puede hacer referencia a distintas cuestiones: al amortiguamiento ejercido por un cuerpo ante una radiación que lo traspasa; a la atracción desarrollada por un sólido sobre un líquido con la intención de que las moléculas de éste logren penetrar en su sustancia; a la capacidad de un tejido o de una célula para recibir una materia que procede de su exterior.

3.17 Tipos de adsorción

Existen diferentes tipos de adsorción dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción puede ser de dos tipos: la fisisorción y la quimisorción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. Es decir es un proceso en el cual un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua por contacto con una superficie sólida (adsorbente). El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. (Levine, 1996)

Fisisorción o adsorción física

En la fisisorción las moléculas del adsorbato se mantienen unidas en la superficie del sólido por medio de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, que son similares a las fuerzas de cohesión estando presentes en la condensación de

vapores. Los principales aspectos que caracterizan la fisisorción son los siguientes:

- Entalpías de adsorción desde -4 hasta -40 KJ/mol.
- Solo se aprecia a temperaturas inferiores a la de ebullición de la sustancia adsorbida.
- La cantidad de la adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente.
- No se aprecia energía de activación de adsorción.
- Se forman capas múltiples adsorbidas.
- No es específica.

Quimisorción o adsorción química

En la quimisorción se produce una reacción química entre el adsorbato y la superficie del adsorbente produciéndose así enlaces relativamente fuertes que conducen a procesos irreversibles. La unión formada entre el adsorbato y el adsorbente es esencialmente una unión química y por tanto mucho más fuerte que la fisisorción. Este tipo de adsorción se caracteriza por:

- Entalpías de adsorción que van desde -40 hasta -800 KJ/mol.
- Se observa a temperaturas elevadas.
- La cantidad de adsorción sobre una superficie depende tanto de la sustancia que se adsorbe como del adsorbente.
- Se manifiesta energía de activación de adsorción.
- La adsorción da lugar a lo sumo a una monocapa.

Factores que afectan la adsorción

Los factores que afectan el proceso de adsorción son los siguientes:

- Las características físicas y químicas del adsorbente, entre estas se encuentra; el área superficial, el tamaño de poros, la composición química, etc.

- Las características físicas y químicas del adsorbato por ejemplo el tamaño molecular, la polaridad molecular, la composición química, etc.
- La temperatura.
- La concentración del adsorbato en la fase líquida.
- Grado de ionización del soluto

3.18 Equilibrio de adsorción

Cuando una superficie sólida es expuesta a una fase gaseosa o líquida estas chocan contra la superficie del sólido, algunas de las moléculas en colisión se adhieren a la superficie sólida por variadas fuerzas y por lo tanto vienen a ser adsorbidas por la superficie sólida, mientras que otras rebotan. Inicialmente la velocidad de adsorción es grande cuando toda la superficie sólida entera se encuentra libre de más y más moléculas de gas o líquido, que tienden a cubrirla, decreciendo la superficie, así como la rata de adsorción, sin embargo la velocidad de desorción, las moléculas adsorbidas rebotan de la superficie debido a la saturación del área superficial.

Al mismo tiempo la adsorción continúa en descenso, mientras la desorción se incrementa hasta que el equilibrio entre la adsorción y la desorción es alcanzado, en este estado el sólido está en equilibrio de adsorción con el gas o líquido, siendo ambas velocidades la misma. Este es un equilibrio dinámico por que el número de moléculas que chocan contra la superficie es igual al número de moléculas que rebotan de la superficie sólida.

En el sistema adsorbato-adsorbente, en equilibrio, la cantidad adsorbida x/m es función de la presión para una fase gaseosa o la concentración para una fase líquida, así como de la temperatura. Esto se expresa mediante la ecuación 3.1.

$$\frac{x}{m} = f(P \cdot C \cdot T) \quad (3.1)$$

3.19 Adsorción Isotérmica

Si la temperatura es mantenida constante entonces el sistema de equilibrio de adsorción puede ser representado por la ecuación 3.2.

$$\frac{x}{m} = f(P \cdot C) [T = \text{Constante}] \quad (3.2)$$

Tal equilibrio es llamado adsorción isotérmica que se muestra en la siguiente figura 3.4.

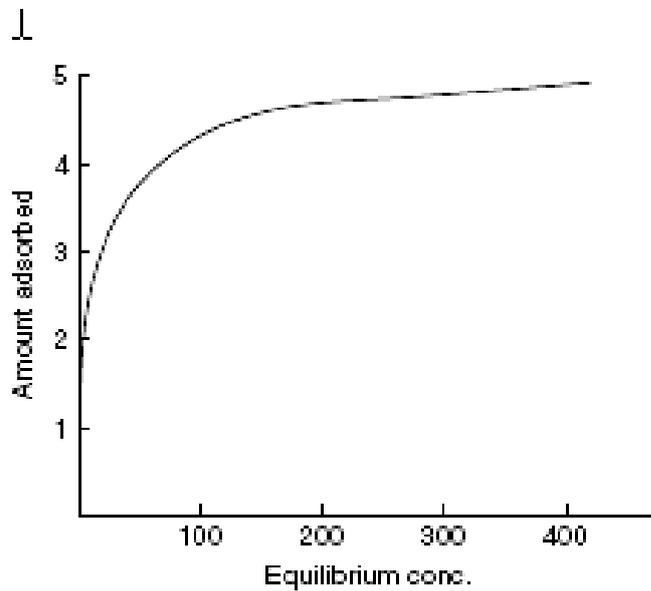


Figura 3.4 Adsorción isotérmica

3.20 Adsorción Isobárica

Cuando la presión se mantiene constante entonces el sistema de equilibrio de adsorción puede ser representado por la ecuación 3.3.

$$\frac{x}{m} = f(C, T) [P = \text{Constante}] \quad (3.3)$$

Tal equilibrio es llamado adsorción isobárica que se muestra en la siguiente figura 3.5.

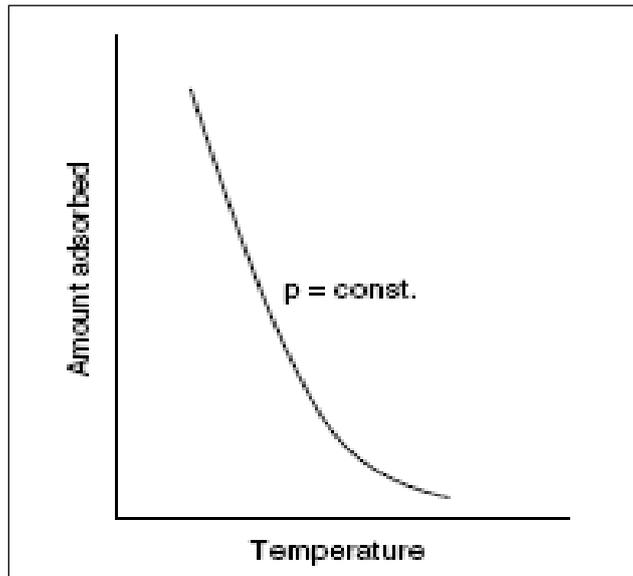


Figura 3.5 Adsorción isobárica

3.21 Adsorción Isotérica

Este equilibrio es alcanzado cuando la cantidad adsorbida se mantiene constante con variación de la presión para gases, la concentración para líquidos.

$$\frac{x}{m} = f(P \cdot C) \left[\frac{x}{m} = \text{Constante} \right] \quad (3.4)$$

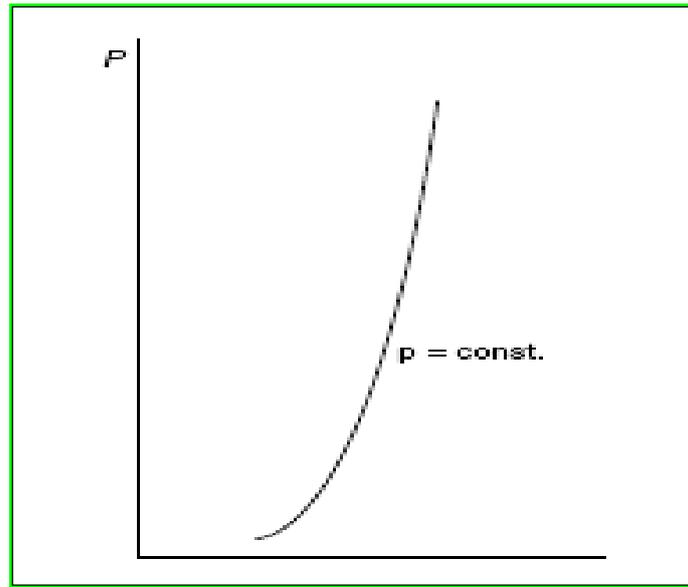


Figura 3.6 Adsorción isotérmica

3.22 Adsorción de soluciones

La adsorción en fase líquida puede tomar lugar en cualquiera de las tres interfaces, líquido-sólido, líquido – líquido o líquido-vapor, sin embargo en la práctica han sido mejor conocido las adsorciones en la interface líquido-sólido, esto es debido de hecho a la purificación de líquidos tales como agua, vino y aceites y su decolorización y desintoxicación ha sido llevada a cabo por siglos usando carbón vegetal y carbón activado. La adsorción de soluciones con carbón activado fue reconocida muy tempranamente por estudios de Freundlich, en ácidos ligeramente grasos y fenoles.

El término área superficial específica tiene un significado definido en el caso de microporo de carbón, por que la medida de las moléculas del soluto tiene una profunda influencia en la medida del área superficial, de este modo si un carbón activado es utilizado para una aplicación particular, su área superficial deberá ser determinada con un análisis molecular con la apropiada forma y tamaño. Por encima de los procedimientos de medición del área superficial distribución forma y tamaño de los poros que parecen ser muy simples, recientemente trabajos han mostrados que la descripción de adsorciones de soluciones es muy simplificado. (Levine, 1996)

3.23 Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio, a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Generalmente se presentan seis tipos de isotermas, las cuales pueden apreciarse en anexo Figura 10.3. (Levine, 1996)

Las isotermas de adsorción generalmente siguen una de las seis formas. Las isotermas del tipo I, son características de adsorbentes que tienen poros extremadamente pequeños; la adsorción se produce a bajas presiones relativas. Las del tipo II y IV indican cualquier adsorbente no poroso o que tienen poros relativamente grandes; presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas. (Levine, 1996)

Las del tipo III al igual que las del tipo V son características de interacciones adsorbato-adsorbente débiles. Las del tipo III ocurren cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, pero se diferencian de la anterior en que el tramo final es asintótico. Las isotermas del tipo VI son poco frecuentes. Este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

También existen correlaciones que expresan las isotermas de adsorción, esto es la funcionalidad entre la concentración adsorbida expresada en (mg del soluto/g del adsorbente) y la concentración del soluto en la fase líquida en unidades de (mg/L) a una temperatura determinada, según la ecuación 3.5:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \cdot V \quad (3.5)$$

Donde q es la cantidad adsorbida por el adsorbente en (mg/g), V es el volumen de la muestra en (L), C_0 es la concentración inicial en (mg/L), C_e es la concentración en equilibrio de la fase líquida en (mg/L) y m es la cantidad de adsorbente en (g).

Hay diferentes modelos matemáticos que describen las isotermas de adsorción y que a su vez permiten entender la naturaleza del equilibrio de adsorción sólido-gas o sólido-líquido originando el desarrollo de una amplia variedad de ecuaciones de isotermas. De los diversos modelos matemáticos de isotermas existentes, en el presente trabajo se emplearán las isotermas de Freundlich.

3.24 Adsorción de soluciones diluidas

La adsorción de solutos acuosos y no acuosos pueden ser llevadas a cabo poniendo una cantidad conocida de carbón activado en contacto con diferentes concentraciones del soluto, en recipientes cerrados bajo una constante agitación durante determinado tiempo que puede variar de pocos minutos a muchas horas dependiendo de la naturaleza del carbón activado y el soluto que será adsorbido. (Maron y Prutton, 1968).

Las ecuaciones de Freundlich y de Langmuir han sido empleadas para explicar resultados en adsorción de soluciones diluidas pero como se ha mencionado la ecuación de Freundlich carece de una base teórica y la ecuación de Langmuir asume una constante de energía de adsorción sobre la superficie del carbón, lo cual es ciertamente no verdadero para el caso del carbón activado. (Maron y Prutton, 1968).

Debido a esto una serie de ecuaciones han sido creadas y modificadas incluyendo la ecuación de Langmuir y de Freundlich, sin embargo todas estas ecuaciones son empíricas, por lo tanto no han sido comúnmente usadas. La ecuación de Freundlich a pesar de sus inherentes deficiencias es aun considerada la mejor para la aplicaciones de la adsorción de soluciones con carbón activado para soluciones diluidas. La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio, a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

3.25 Ecuación de Freundlich

El modelo de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del adsorbato en la solución:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

Donde K_F y n son constantes empíricas que dependen de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato y de la temperatura. El valor q es la cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g), K_F es la constante de Freundlich la cual es tomada como un indicador de la capacidad de adsorción (L/g), C_e es la concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/L) y n es la constante de heterogeneidad de los sitios de energía. La forma lineal de la ecuación es la siguiente.

$$\log_{10} q = \frac{1}{n} \cdot \log_{10} C_e + \log K_F \quad (3.7)$$

Al graficar se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a $1/n$ y la ordenada en el origen es $\log_{10} K_F^{1/n}$.

3.26 Ecuación de Langmuir

Una ecuación mucho más exacta para las isothermas del tipo I, la dedujo Irving Langmuir por consideraciones teóricas, esta ecuación guarda importancia para la teoría de fisisorción así como la quimisorción, la cual fue derivada por medio de cálculos estadísticos y termodinámicos teniendo en cuenta las suposiciones siguientes:

- Las entidades adsorbidas átomos, moléculas o iones son sujetados a la superficie a sitio definidos.
- Cada sitio alberga una y solamente una entidad adsorbida.

- El estado de energía de cada entidad adsorbida, es la misma en todos los sitios de la superficie, independientemente de la presencia o ausencia de otras entidades adsorbidas en sitios vecinos.
- El modelo de Langmuir asume que la superficie es perfectamente lisa y homogénea y que las interacciones laterales entre las entidades adsorbidas son insignificante.

Para ello, postuló que los gases al ser adsorbidos por la superficie del sólido forman únicamente una capa de espesor mono molecular, la velocidad de liberación dependerá a su vez de la superficie cubierta aumentando hasta la saturación. Estas dos velocidades, condensación y evaporación, alcanzan un momento en que se hacen iguales y entonces se establece el equilibrio. (Maron y Prutton, 1968).

La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{Q * bC_e}{1 + b * c_e} \quad (3.8)$$

En donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido (mg/g), b es una constante que es tomada como un indicador de la capacidad de adsorción de la monocapa (mg/g) y C_e es la concentración en el equilibrio de la fase líquida (mg/L). Los valores de b pueden determinarse experimentalmente si se gráfica los datos obtenidos en la ecuación 3.8. (Maron y Prutton, 1968).

De tal manera que se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a $1/bC_e$ y la ordenada en el origen es $1/b$. La aplicabilidad de la ecuación de Langmuir para datos experimentales ha sido aplicada por un gran número de investigadores donde para muchos datos de quimisorción, la ecuación de Langmuir resultó válida solo dentro de un rango restringido de datos. (Maron y Prutton, 1968).

Las suposiciones de que los sitios de adsorción en la superficie sólida, son energéticamente homogéneos y que las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, son los puntos débiles del modelo de Langmuir.

IV Metodología

4.1 Materiales

4.1.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados fueron: Agua destilada, cloro, Hidróxido de sodio 0.4M y 0.1M, Hidróxido de Amonio 0.5N, Amino-antipirina, Ferricianuro de potasio, solución amortiguadora de fosfato.

Utensilios y cristalería de laboratorio

Cristalería utilizada: Soporte universal, Buretas, Espátulas, Agitadores de vidrio, Beakers, Crisoles de porcelana, Erlenmeyer de 250 ml, Embudos de vidrio, Papel filtro (mili poro), Pipetas, Pipetas aforadas: 5, 10, 25, Mortero Triturador.

4.1.2 Equipos

Los equipos utilizados fueron los siguientes: ADVENTURER, Estufa eléctrica, Cronometro, Campana extractora de gases, Pesas sustancias, Bandeja, Espectrómetro marca SPECTRONIC Génesis 20, Manta calefatora, Triangulo de cerámica, Termómetro, Balanza analítica OHAUS.

método experimental

- Procedimiento para determinación de humedad CAP de Vaina de Malinche

Se pesó el crisol sin la muestra de CAP y con la muestra de CAP (3g), consecutivamente se agregó 3 ml de agua destilada dejándolo en reposo por 20 minutos, antes de la introducción al horno por una hora a una temperatura de 120°C, una vez culminado el tiempo se colocó la muestra en el desecador y posteriormente se pesó.

- Procedimiento para determinación de cenizas CAP de Vaina de Malinche

Se introdujo el crisol sin la muestra de CAP en la mufla a 120°C por una hora, transcurrido el tiempo se colocó en el desecador, hasta estar a una temperatura

asequible y pesarlo, seguidamente se agregó la muestra de CAP (3 g) repitiendo el proceso antes descrito.

- Procedimiento para determinación de la densidad aparente del CAP de Vaina de Malinche

Se midieron 200 ml de agua destilada en una probeta de 500 ml pesando diez gramos de muestra de CAP, se introdujo en la probeta y se midió el desplazamiento de agua.

4.2 Procedimiento Experimental

4.2.1 Técnica de obtención del carbón activado de vaina de malinche

Procedimiento para elaborar el carbón activado.

- a. Selecciono y limpio la vaina de malinche: Se lavado con agua limpia.
- b. Escurriendo y secando de las vainas de malinche.
- c. Reducción de tamaño y pesado de la vaina de malinche: Reducción con molino de rodillo. Anexo figura 10.7 y 10.8
- d. Impregnación y pesado de la vaina de malinche: la vaina triturada es impregnada con el agente de activación (Hidróxido de sodio 0.4M). La relación de impregnación es de 1-1.5 (por cada unidad de masa de semilla triturada se utilizan 1.5 (ml) unidades de peso de sustancia activante). El tiempo de impregnación es de 10 minutos. Agitación constante para procurar una mezcla homogénea.
- e. Carbonización: Se utilizó una mufla 1400 furnace para la carbonización del material durante un tiempo de carbonización de 30 minutos. En esta etapa es importante tener control de la temperatura para evitar que se obtenga una gran cantidad de cenizas (temperaturas muy altas) o deficiente activación (temperatura muy baja); La temperatura de carbonización utilizada fue de 350°C. Anexo figura 10.6

- f. Lavado y recuperación de la sustancia activante: para liberar el carbón de sustancias ajenas y sometidas a las pruebas de adsorción.

4.2.2 DETERMINACIÓN DE PORCENTAJE DE HUMEDAD

Se emplea para determinar la cantidad de agua presente en el carbón activado producido. Para realizar la determinación se necesitó un crisol, balanza analítica de precisión y un horno. El contenido de humedad en los agregados se calcula mediante la ecuación 4.1.

$$P = \left[\frac{(W - D)}{D} \right] * 100\% \quad (4.1)$$

Donde P: contenido de humedad, W: masa inicial de la muestra, D: masa de muestra seca, la temperatura de secado fue de 103 °C. se tomó una sola muestra para este análisis.

4.2.3 DETERMINACION DE PORCENTAJE DE CENIZAS

El término cenizas está definido por el porcentaje en base seca, del cociente de la muestra calcinada y la muestra seca. Para llevar a cabo esta prueba se empleó una mufla de alcance hasta 1000 C, crisoles, pinzas y guantes de asbesto. El porcentaje de ceniza se determina mediante la ecuación 4.2.

$$C = \left[\frac{(P3 - P1)}{(P2 - P1)} \right] * 100\% \quad (4.2)$$

Donde C: Porcentaje de Ceniza, P1: peso de crisol seco, P2: peso de muestra seca, P3: peso de muestra calcinada.

4.2.4 DETERMINACION DE DENSIDAD APARENTE

Consiste en determinar la densidad de un sólido a partir de la medida del empuje que realiza al sumergir dicho cuerpo de peso conocido, en un cilindro con volumen conocido. Para llevar a cabo esto se utilizó una probeta de 500 ml, agua destilada, espátula y balanza analítica. El cálculo de la densidad aparente se obtiene mediante la ecuación 4.3.

$$\rho = \frac{P_M}{V_M} \quad (4.3)$$

Donde ρ : es la Densidad aparente, P_M : Peso conocido, V_M : Volumen conocido

4.3 Procedimiento para determinar la capacidad adsorptiva del CAP de Vaina de Malinche por método espectrofotométrico.

La muestra de agua residual de laboratorio se filtró al vacío tres veces utilizando filtros para sólidos y una cuarta vez utilizando filtros de nylon de 0,25 μm , el pH fue ajustado a 3.0 y 6.0 utilizando una solución alcalina. Posteriormente para los experimentos de adsorción en fase líquida se ejecutó a una temperatura de 25 °C con agitación constante, utilizando un agitador tipo batch (Corning).

Se colocó en un frasco de Erlenmeyer de 250 ml una cantidad de 100 ml de la muestra de agua residual de laboratorio mediano previamente filtrada con alrededor de 100 mg de la muestra de CAP (carbón activado preparado) que fue previamente secada en la estufa a 125 °C por espacio de 2 horas. El periodo de agitación fue de una hora. Transcurrido el tiempo de agitación, el carbón activado fue removido de la solución por filtración al vacío, utilizando filtro de celulosa 0,45 μm .

Se corrió una curva de calibración con estándares preparados a diferente concentración de fenol, Según el estándar métodos para el procedimiento directo 5520 D (0,5-5,0 mg/L).

Los estándares preparados fueron leídos en un espectrofotómetro UV-Vis para cuantificar la cantidad de cada fenol remanente en solución. Así mismo, la muestra sin los volúmenes de cada fenol adicionado, fue cuantificada a través del método

espectrofotométrico utilizando la adición estándar. Este experimento se realizó por duplicado, tanto la agitación como las lecturas en el espectrofotómetro. La cantidad de fenol removido se calculó según la ecuación:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/W \quad (4.4)$$

Donde **C₀** y **C_e** son las concentraciones iniciales y finales en equilibrio expresado en mg/l **V** es el volumen en (L) de la solución y **W** es el peso en (g) de carbón activado de vaina de malinche.

Se determinó el % Adsorción mediante la ecuación siguiente:

$$\% \text{Adsorción} = (C_o - C_e) \cdot 100 / C_o \quad (4.5)$$

Donde **Co** y **Ce** son concentración inicial y final en el equilibrio respectivamente.

Determinación de Fenol por espectrofotometría

La determinación de fenol se realizó por medio de espectrofotometría, con un espectrofotómetro ESPECTRONIC Génesis 20, el cual puede detectar niveles de concentración de 10 µg, contando con una solución de trabajo de 0.5 mg/L, como aseguramiento de la calidad de 0.3 mg/L, a partir del cual se prepararon las distintas soluciones de fenol, el procedimiento de análisis con este equipo se puede encontrar en el anexo tabla 10.1 el procedimiento, así como otras características del equipo.

V. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 OBTENCIÓN DEL CARBON ACTIVADO VAINA DE MALINCHE

Rendimiento del carbón de vaina de malinche

El rendimiento del carbón Fue de un 45% de materia carbonada y 55 % de cenizas se calculó este rendimiento de 20 g vaina de maliche de cual solo 9 g fue de carbón y un 11 g de cenizas.

Los resultados obtenidos de las características físicas y químicas del Carbón activado de vaina de malinche fueron realizados antes y después de las pruebas de adsorción de fenol, con el fin de evaluar los posibles cambios en las propiedades. Los valores se muestran en la tabla 5.1.

CARBON ACTIVADO	% Humedad	% Cenizas	Densidad Aparente g/ml
CAP/VAINA USADO	5	8.4	0.54
CAP/VAINA NUEVO	4.2	4.2	0.51

Tabla 5.1 Características físico-químicas del CAP de Vaina de Malinche

El porcentaje de ceniza representa la cantidad de material inorgánico formados por la adición del agente activante (NaOH). En este caso el contenido del Carbón activado de vaina de malinche nuevo, muestra un 4.2% de ceniza, mientras el CAP usado presento un 8.4% de ceniza en las pruebas realizadas.

Así mismo el porcentaje de humedad representa la evaporación de las partículas de agua después de una operación de secado. El contenido de humedad del Carbón activado de vaina de malinche nuevo, muestra un 4.2%, mientras que el Carbón activado de vaina de malinche usado, presentó un 5 %, mostrando un incremento de 0.8% de humedad.

El dato de densidad aparente encontrado en el CAP de vaina de malinche es de 0.51 g/ml nuevo, mientras que el obtenido después de realizar los experimentos fue de 0.54 g/ml muy cercano al valor inicial.

Basados en los resultados obtenidos en el análisis de porcentaje de ceniza, se observa que hubo un incremento en compuestos inorgánicos, lo cual puede indicar, se produjo una adición de compuestos en el área superficial del carbono.

Referente al porcentaje de humedad se presentó un incremento de 0.8%, esto demuestra la poca afinidad que posee el CAP de vaina de malinche con las moléculas de agua, ya que no presentó un incremento significativo, demostrando la eficiencia del CAP en disoluciones acuosas sin provocar alteraciones en los resultados.

Los valores obtenidos de densidad aparente, indicó que el CAP de vaina de malinche no sufrió un deterioro significativo en su superficie (debido a la poca variación entre el CAP usado y nuevo), de igual forma el incremento de ésta, demuestra que ocurrió una retención de materia inorgánica. El resultado que se obtuvo permite decir que la superficie del carbón activado producido de la vaina de malinche es uniforme y que se formó una sola capa de adsorbato durante la adsorción.

5.2 CONDICIONES DE pH Y TIEMPO DE CONTACTO

En la siguiente figura 5.1 se presentan los efectos principales para la media de remoción de fenol, en función del pH, tiempo de contacto y concentración. En esta gráfica se presentan las condiciones siguientes: pH (3 y 6), tiempo de contacto (15 y 30) y Concentración (1600 y 3500).

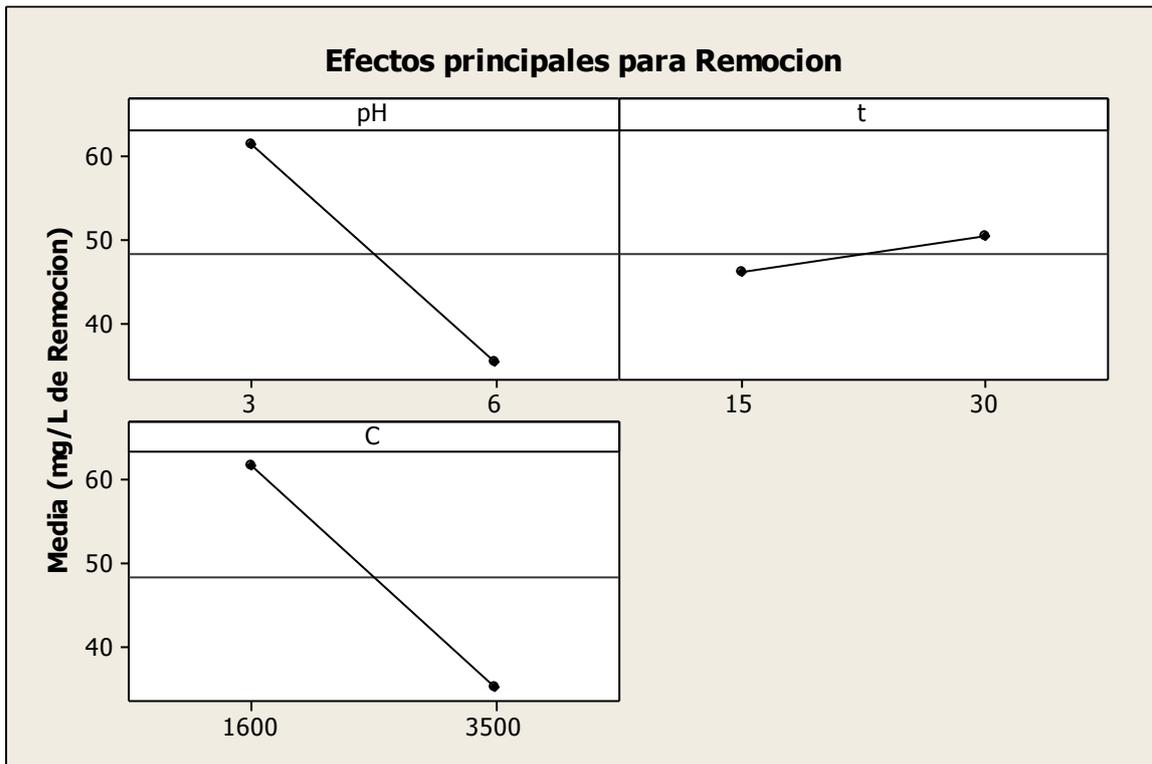


Figura 5.1 Efectos principales para remoción de fenol.

Se observa en la figura 5.1 que el factor pH de la solución tienen efectos sobre la adsorción, a mayor acidez aumenta la adsorción, lo que coincide con lo observado por Liliana Giraldo I; Juan Carlos Moreno "Caracterización del proceso de adsorción de 3-cloro fenol desde solución acuosa sobre carbón activado por calorimetría de inmersión". (Liliana Giraldo, Juan Moreno, 1995)

De igual manera a baja concentración, la adsorción aumenta, sin embargo a tiempo de contacto bajo, la adsorción de fenol es baja, lo que se explica que la capacidad de adsorción de un carbón activado no depende únicamente del área superficial, sino de grupos químicos presentes en la superficie. (Leon & Leon, 1994)

En la figura 5.2 se presentan las interacciones del pH, tiempo de contacto y concentración respecto a la adsorción de fenol.

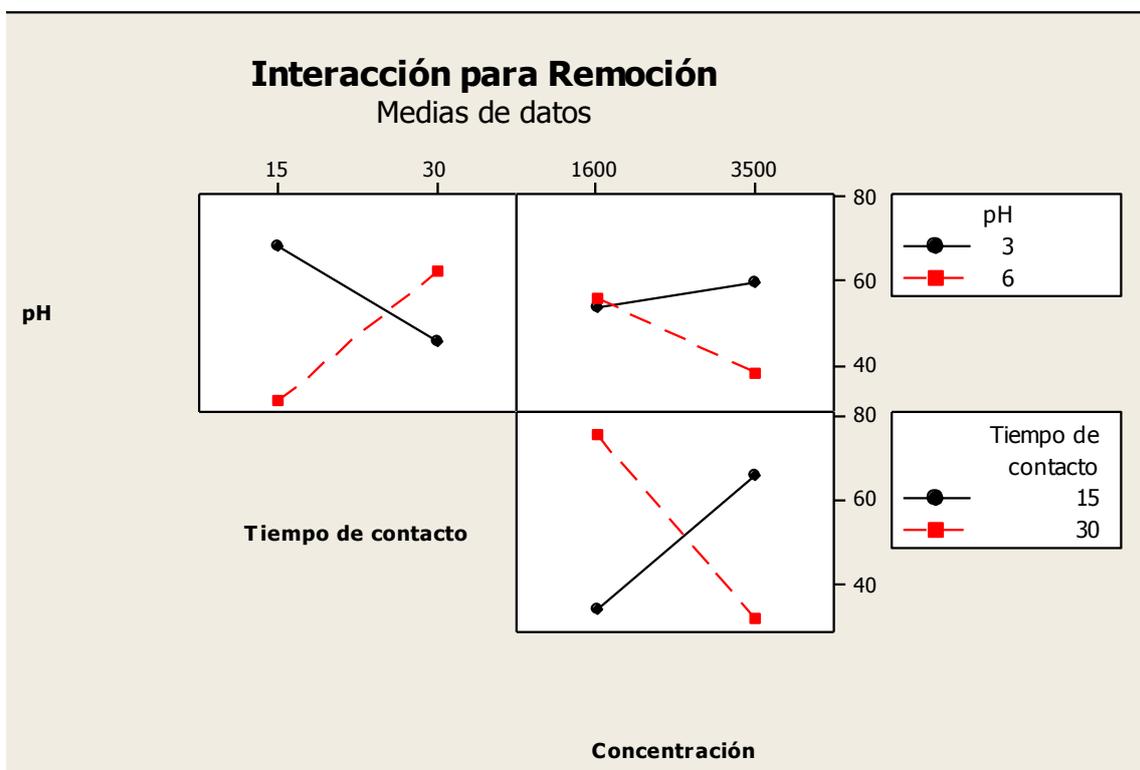


Figura 5.2 Efectos por interacciones para remoción de fenol.

Se observa que la interacción pH y tiempo de contacto logra la mayor remoción en el nivel bajo de ambos factores. El cruce de las líneas significa que hay interacción entre estos factores, ya que al aumentar pH y tiempo de contacto en el nivel alto de ambos factores se logra una remoción parecida.

La interacción pH y concentración logra la mayor remoción en el nivel bajo de pH con el nivel alto de concentración, sin embargo se observa un ligero cruce entre los segmentos en el nivel bajo de concentración, con un resultado de adsorción parecido, esto permite afirmar que existe interacción entre ambos factores.

En la interacción tiempo de contacto-concentración se logra la mayor remoción, en el nivel alto de tiempo de contacto con el nivel bajo de concentración de fenol, sin embargo se observa que el cruce de los segmentos es casi perpendicular; esto indica la excelente interacción entre ambos factores, indicativo que la superficie del

adsorbente CAP de vaina de malinche es básica, esto favorece la remoción de sustancias químicas no polares.

El resultado de las interacciones obtenidas, permiten afirmar que tanto, el pH bajo y concentraciones bajas de fenol favorecen la remoción, lo cual comprueba el estudio realizado por José Lazo; Abel Navarro y Bertha Llanos *“síntesis y caracterización para la remoción de fenol por adsorbentes de bajo costo relativo para tratar aguas residuales”*. (Jose Lazo; Abel Navarro; Bertha Llanos 2008).

Las condiciones óptimas de incremento de la adsorción de fenol, se consideran los parámetros de estudios logrando en la siguiente condición observada en la figura 5.2 de interacción, tales como:

pH= bajo (3.0)

Tiempo de contacto= Alto (30m)

Concentración= baja (1600mg/L)

En la siguiente figura 5.3 se presenta el cubo para la remoción de fenol.

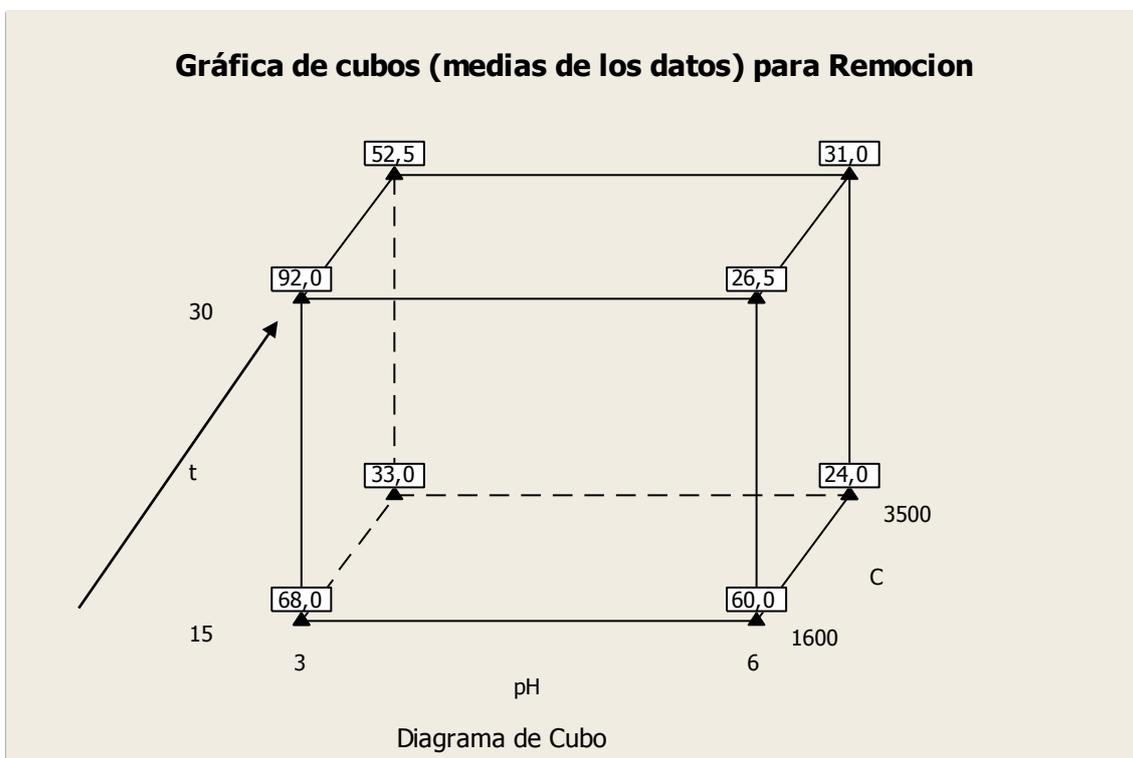


Figura 5.3 Cubo para remoción de fenol.

El diagrama de cubo es el que nos permite observar el resultado de todas las interacciones que están presentes en el experimento. Tal como se observa en el diagrama, la máxima remoción que se alcanza es de 92%, que corresponde la combinación del pH = 3.0 y tiempo 30 minutos a concentración baja de fenol.

Se observa en la figura que el porcentaje de remoción de fenol aumenta, a mayor tiempo de contacto, y es mejor en medio ácido. A pH cercano al neutro la adsorción disminuye a menor tiempo de contacto. Así mismo se observa que en ambos pH se favorece la remoción, siendo esta mayor a pH ácidos, este comportamiento es causado por la variación en la concentración de fenol en las muestras de agua residual, obteniéndose mejor resultado de adsorción en medio ácido y bajas concentraciones de fenol. Anexo. Tabla 10.2 a 10.6.

También se aprecia que el mayor porcentaje de remoción de fenol (92%), se logra a bajas concentraciones y en medio ácido (pH=3), por el contrario en medio próximo

al neutro (pH=6) y concentración alta de fenol el porcentaje de remoción disminuye hasta un 20%, lo cual evidencia que el pH es un factor que controla los procesos de adsorción de compuestos orgánicos no polares y pesos moleculares bajos. En estas condiciones las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato, determina la carga de la superficie del carbón y la disociación o protonación del adsorbato. (REINOSO, 2005)

5.3 POROSIDAD DEL CARBÓN ACTIVADO

La siguiente figura 5.7 presenta la linealidad del adsorbato con respecto al adsorbente en los modelos de adsorción.

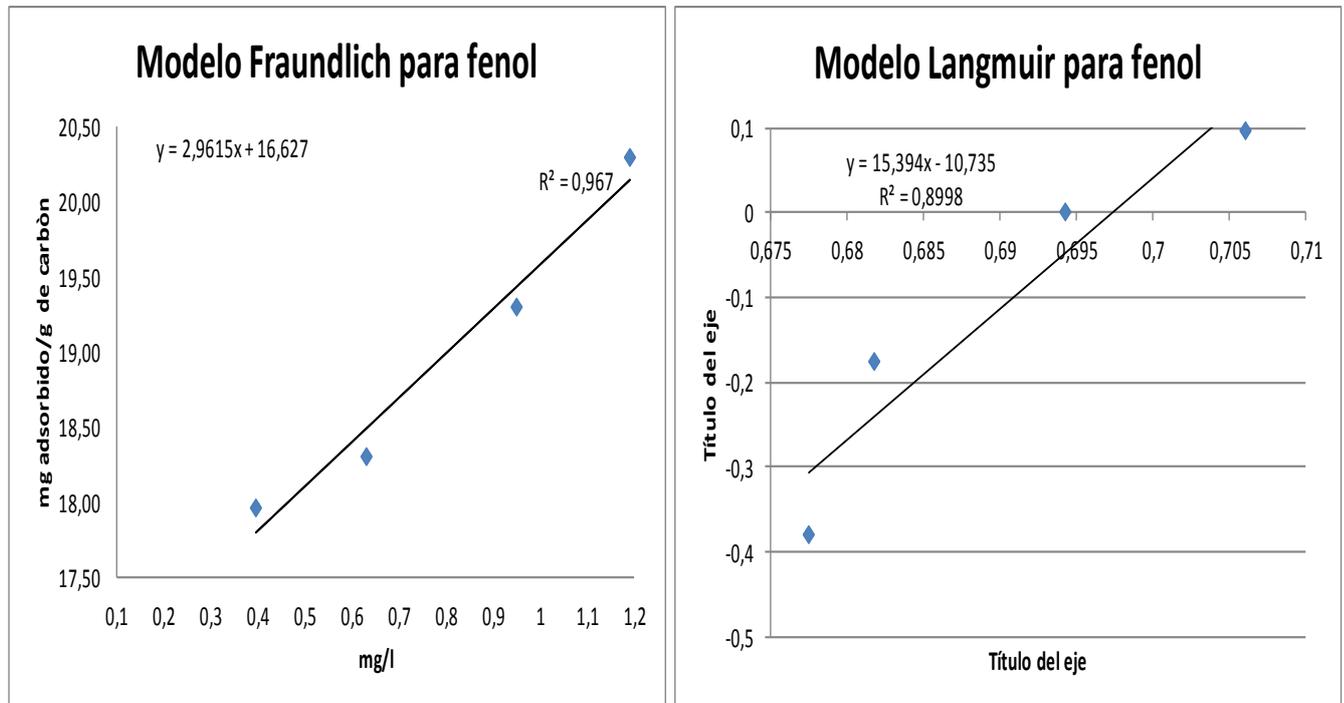


Figura 5.7 Modelos de Freundlich y Langmuir

Para obtener la isoterma de Freundlich se ajustaron los valores experimentales a una recta. Para un ajuste adecuado, la correlación (R^2) debe ser muy próximo a uno (1). En este caso, indico un factor de correlación de 0.967. Anexo Tabla 10.14.

Basados en el coeficiente obtenido de la Isoterma de Freundlich y considerando una desviación del 19%, se evidencia que el adsorbente CAP posee una excelente área superficial y una elevada mezcla de microporos y mesoporos, estas características, en conjunto con la no polaridad del adsorbato favorecen la adsorción, por tanto se puede afirmar que la Isoterma de Freundlich representa la adsorción del fenol por el carbón activado producido de la vaina de malinche en aguas residuales, realizada en el laboratorio del CIDEA-UCA.

5.4 CANTIDAD DE REMOCIÓN DE FENOL

En la figura 5.9 se presentan las distintas cantidades de fenol adsorbidas en el tiempo.

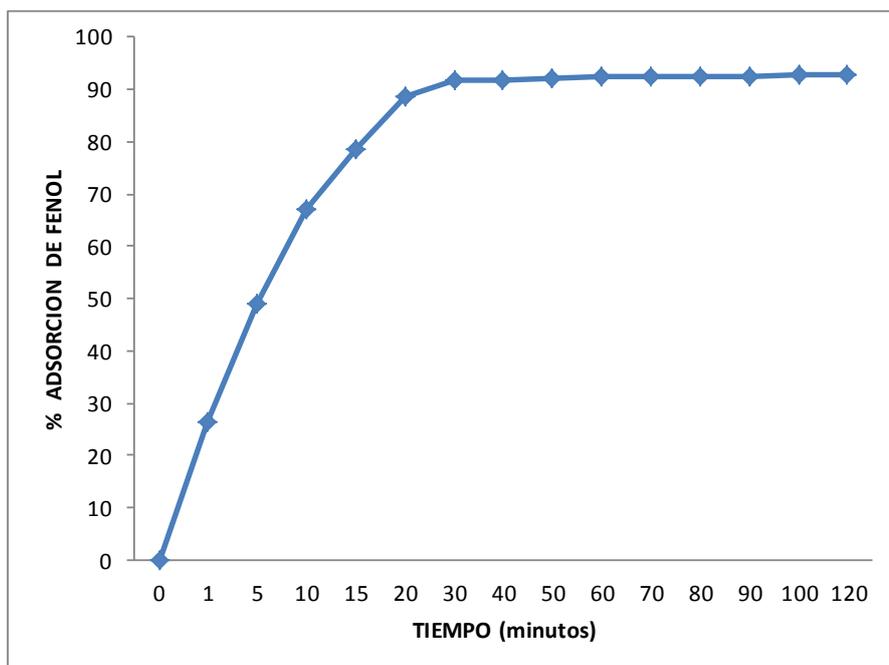


Figura 5.9 Porcentaje de fenol absorbido a diferentes tiempos de contacto.

En la figura 5.9 se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto, los valores de adsorción de fenol aumentan, la velocidad del adsorbente en los primeros tiempos de contacto es mayor, también se observa que hay valores donde la adsorción no es significativa, por tal comportamiento en la curva, se deduce que el carbón está saturado. Por otra parte se asume que la temperatura de adsorción es constante, es decir, temperatura ambiente.

La remoción de fenol a partir de soluciones acuosas depende en gran medida del pH de la solución, de la masa del adsorbente y de la concentración inicial de fenol. La máxima capacidad de adsorción se obtuvo a pH= 3. El aumento de la masa del adsorbente conduce a un aumento en la adsorción de fenol, debido a que aumentan los correspondientes números de sitios de adsorción.

Basados en los resultados obtenidos de la gráfica de remoción de fenol, se afirma que existe cierta afinidad del adsorbato hacia los sitios de adsorción de la superficie del CAP de vaina de malinche, según la forma de la isoterma de adsorción de fenol, este corresponde a la isoterma del tipo I, indicativo de la presencia de un material microporos con gran afinidad hacia moléculas de bajos pesos moleculares. Anexo.

Tabla 10.1

VI. CONCLUSIONES

En la obtención del carbón activado de la vaina de malinche usando como agente de activación hidróxido de sodio, y después de realizar los estudios de adsorción de fenol, se concluye que:

1. Las condiciones de carbonización y activación de la vaina de malinche, produjeron un carbón activado microporos, ya que la elevada área superficial lo convierte en un adsorbente adecuado para la remoción de fenol en aguas residuales siendo capaz de adsorber un 92%.
2. Las condiciones óptimas de remoción de fenol son: pH y tiempo de contacto de 3 y 30 minutos respectivamente. Esto permite concluir que es un método efectivo para remover fenol del agua residual con una velocidad de adsorción rápida con más del 60% de fenol removido en los primeros 15 minutos de contacto.
3. De acuerdo al modelo de Freundlich, con factor de correlación (0.968) describe el comportamiento de la adsorción con respecto a la concentración del adsorbato.
4. Además las propiedades físico-químicas determinan la calidad del CAP, por tanto se puede concluir que su textura posee una considerable proporción de micro y mesoporosidad, siendo este el medio adecuado para lograr la eliminación rápida y efectiva de fenol.
5. Basados en los resultados de porcentaje de remoción de fenol se concluye que el CAP de vaina de malinche posee una alta capacidad adsorptiva ante sustancias orgánicas no polares.
6. En cuanto a la caracterización de la muestra de agua residual del Instituto CIDEA la concentración de fenol no se logró adsorber en un 100%. Al inicio la concentración de fenol en el agua residual del CIDEA es de 3500 mg/l, el resultado después de haber sido sometido con CAP fue de 860 mg/l, logrando remover un 92%.

VI. RECOMENDACIONES

- Evaluar el CAP por capa en un lecho fluidizado para analizar si hay cambios en los resultados con respecto a los obtenidos en este trabajo.
- Evaluar el CAP en columnas empacadas variando el tiempo de contacto con el contaminante y así reducir la saturación del carbón activado.
- Elaborar procedimiento de recuperación de carbón activado contaminado.

VIII NOMENCLATURA

SNC: Sistema Nervioso Central.

CIDEA: Capacitación e Investigación y Desarrollo Ambiental

UCA: Universidad Centroamericana

PAC: Carbón Activado en Polvo

GAC: Carbón Activado Granular

CAP: Carbón Activado Producido de Vaina de Malinche.

EPA: Agencia de Protección Ambiental Americana

ADN: Acido Desoxirribonucleico

pH: Potencial de Hidrogeno

Å: Anstrong

P: Presión

C: Concentración

pHpzc: carga potenciometrica

T: Temperatura

X: Equilibrio

M: Masa

Kt: Constante Empíricas

N: Constante Empíricas

Ce: Concentración en equilibrio (mg/L)

q: Cantidad Absorbida (mg/g)

Co: Concentración Inicial

m: Cantidad de adsorbente (g²)

Kf: Constante Empírica

N: Constante Empírica

b: Constante que es tomadas como un indicador de la capacidad de adsorción de mono capa (mg/g)

°K: Grados Kelvin

V: Volumen (L)

W: peso (g)

IX. BIBLIOGRAFÍA.

1. Atkins, P. (1991). "Fisicoquímica". México D.F., México. Editorial Adición-Wesley Iberoamericana.151-160.
2. Basso, M.; Cerella, y Cukierman, A. (2001). "Remoción de Cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña". Programa de investigación de fuentes alternativas de materias primas. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Buenos Aires. Argentina.
3. Basso, M.; Cerella, y Cukierman, A. (2001). "Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenidos de un precursor renovable". Revista Argentina. Avanc. En Energ. Renov. y Med. Amb. 5, 1-6.
4. Castellan, G. (1998). "Fisicoquímica". Segunda edición. México D.F., México. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. 452-458. (19)
5. Chern, J.; Chien, Y. (2002). "Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves". Water Res. 36. 647-655.
6. VI Curso Taller Iberoamericano sobre Adsorbente para la Protección Ambiental. Managua, Nicaragua. 2005. (75)
7. Dąbrowski, A.; Podkościenly, P.; Hubicki Z.; Barczak, M. (2005). "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon". Chemosphere. 58. 1049-1070.
8. Gutiérrez pulido H.; De la vara Salazar R. 2003 Análisis y diseño de experimentos. Editorial Mc Graw Hill, México.

9. Gupta, S.K. and Chen. K.Y., J. Water Pollut. Control Fed., 50, 493, 1978.
10. Huang, C.P. and Fu, P.L.K., J. Water Pollut. Control Fed., 56, 233, 1984.
11. Huang, C.P. and Van, L.M., J. Water Pollut. Control Fed., 61, 1596, 1989.
12. Kamegawa, K., Yoshida, H., and Arita, S., Nippon Kagaku Kaishi, 1979, p. 1365.
13. Kitis, M., James, E., Wigton, A., & Kilduff. (1999). Role of granular Activated surface chemistry of organica compound 2. Natural Organic Matter. *Journal of Environmental Science and Technology*. 33, 3225-3233.
14. Levine, I. (1996). "Fisicoquímica". Cuarta edición. Vol. 1. Madrid, España. Editorial Mc Graw Hill. 393-398.
15. Lorenzen, L., Van Deventer, J., and Landi, W., Miner. Eng., 8, 557, 1995.
16. Liliana Giraldo I; Juan Carlos Moreno 25,120, 1995.(Liliana Giraldo,Juan Moreno, 1995)
17. Maron, S.; Prutton, C. (1968). "Fundamentos de fisicoquímica". Primera edición. México D.F., México. Editorial Limusa. 822-830.
18. Redesma. (2003). "Carbón activado. Magia negra para el tratamiento del agua". www.redesma.org. 15/01/2005.
19. Rodríguez, F.; Molina, S. (2001). "Carbón Activado". www.icp.csic.es/cyted/monografias/monografias_09/01/2015.

20. Perry, R.; Green, D.; Maloney, J. (1992). "Manual del Ingeniero Químico". Sexta Edición. México D.F., México. Editorial Mc Graw Hill. 148-151.
21. Rajakovic, L.V., Sep. Sci. Technol., 27, 1423, 1992.
22. Raji, C. and Anirudhan, T.S., J. Sci. Ind. Res., India, 57, 10, 1998
23. Sen, A.K. and De, A.K., Indian J. Technol., 25, 259, 1987. (James E. Kilduff and Andrew Wigton, 1999).
24. Treybal, R. (1996). "Operaciones de transferencia de masas". México D.F., México. Editorial Mc Graw Hill. 628-711. (73)
25. Water Depot Incorporation, grupo Adriana S.A de C.V
aguapurificada@gmail.com

X. ANEXOS

Método de análisis

10.1 Método espectrofotométrico de Directo (5530 D)

Principio: Destilación con vapor compuesto como reactivos de 4 amino-antipirina al pH 7.9 ± 0.1 en la presente de ferri cianuro de potasio hasta llegar al color de antipirina. El color solución y la observancia de la muestra a 500nm.

De vapor de compuestos fenólicos destilable reaccionan con 4 amino-antipirina en 7.9 en presencia de ferricianuro de potasio para formar un colorante de color antipirina. Este colorante se mantiene en solución acuosa y la absorbancia se mide a 500 nm.

Interferencia: Interferencias se eliminan o reducen a un mínimo mediante el destilado de la destilación de procedimiento preliminar.

Mínimo detectable cuantificar: Este método tiene menos sensibilidad que el método C. La cantidad mínima detectable es de 10 ug de fenol cuando se utilizan destilado a 5 cm de células y 100 ml.

Aparatos:

- a. Espectrofotómetro equipado con pilas que facilite una vía de absorción de luz de 1 a 5 cm para su utilización en 500 nm.
- b. pH meter.

Reactivos

- 100ml lugar de destilados, o una parte que no contenga más de 0,5 mg de fenol diluido a 100 ml, en un vaso de 250 ml.
- preparar un blanco 100 ml de agua destilada y una serie de estándares de 100 ml que contiene fenol 0.1,0.2,0.3,0.4 y 0,5 mg de fenol. el tratamiento de la muestra, blanco, y estándares de la siguiente manera: 25 ml 0.5N.
- Amino-antipirina solución: disolver 2.0 g de amino-antipirina en 100 ml de agua destilada. Esta solución se prepara diario.

- Hidróxido de Amonio NH_4OH 0,5 N: diluir 35 ml de NH_4OH fresco, concentrado en 1 L de agua destilada.
- Ferricianuro de potasio: Se disuelven 8.0 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 100 ml de agua destilada y agitar. Filtre si es necesario. guardar en un frasco de vidrio marrón. preparar frescos cada semana.
- solución amortiguadora de fosfato: disolver 104,5 g K_2HPO_4 y 72,3 g KH_2PO_4 en agua y diluir a 1 L., el pH debe ser 6,8.

Procedimiento

Colocar 100 ml del destilado, o una parte que o contenga más de 0.5 mg a 100 ml de fenol diluidos a 100 ml en un vaso de 250 ml.

Preparar un blanco de 100 ml de agua destilada y una serie de 100 ml normas que contienen fenol 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, mg de fenol. Tratar la muestra en blanco, y las normas de la siguiente manera: añadir 2.5 ml de solución 0.5 N de NH_4OH e inmediatamente ajustar el Ph a 7.9 ± 0.1 buffer con fosfato. Añadir 1.0 ml de solución $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Después de 15 minutos, la transferencia a las células y leer adsorbancia de muestra y los patrones de la muestra y las normas contra el blanco a 500 nm.

Cálculo

$$\text{Fenol} \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \left(\frac{A}{B} \right) * 100 \quad (10.1)$$

A = mg de fenol en la muestra, la forma curva de calibración,

B = ml de la muestra original

b. uso de la única solución de fenol

$$\text{Fenol} \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{C * D * 100}{E * B} \quad (10.2)$$

C = mg de solución de fenol estándar

D= Adsorbancia de la muestra, y

E = adsorbancia de la solución estándar de fenol

Precisión y sesgo

precisión y sesgo de los datos no están disponibles

10.2 Procedimiento de destilación

- a. Medida de 500 ml de muestra en un vaso de precipitado, a pH aproximadamente 4.0 ajustar H_3PO_4 solución utilizando el indicador de metilo rosado o un medidor de pH, y la transferencia a los aparatos de destilación. usar un cilindro graduado de 500 ml como receptor. Omitir añadiendo H_3PO_4 y ajuste pH a 4.0 con NaOH 2.5N si la muestra se ha conservado como se describe en 5530 A.4.
- b. Destilar 450 ml, deje de destilación y al hervir cesa, añadir 50 ml de agua tibia en el matraz de destilación. Continuar la destilación hasta un total de 500 ml que se ha recogido.

La siguiente tabla muestra la cantidad de fenol adsorbida en el tiempo

TIEMPO (min)	PORCENTAJE (%)
0	0
1	26.5
5	48.9
10	67.1
15	78.7
20	88.8
30	91.6
40	91.9
50	92.2
60	92.3
70	92.4
80	92.5
90	92.6
100	92.7
120	92.8

Tabla 10.1 Cantidad de fenol adsorbida.

Porcentajes de Remoción

$$\% \text{Adsorción} = (C_o - C_e) \cdot 100 / C_o \quad \text{Ec 10.3}$$

%R: porcentaje de remoción

Co: concentración inicial de fenol.

Ci: concentración final después del tratamiento con carbón Industrial.

Con los datos obtenidos en la tabla 5.1 se grafica log C vrs log (x/m) obteniéndose una gráfica que se ajusta mucho a una línea recta, utilizando la ecuación de Langmuir linealizada.

La figura siguiente muestra la curva de calibración para adsorción de fenol

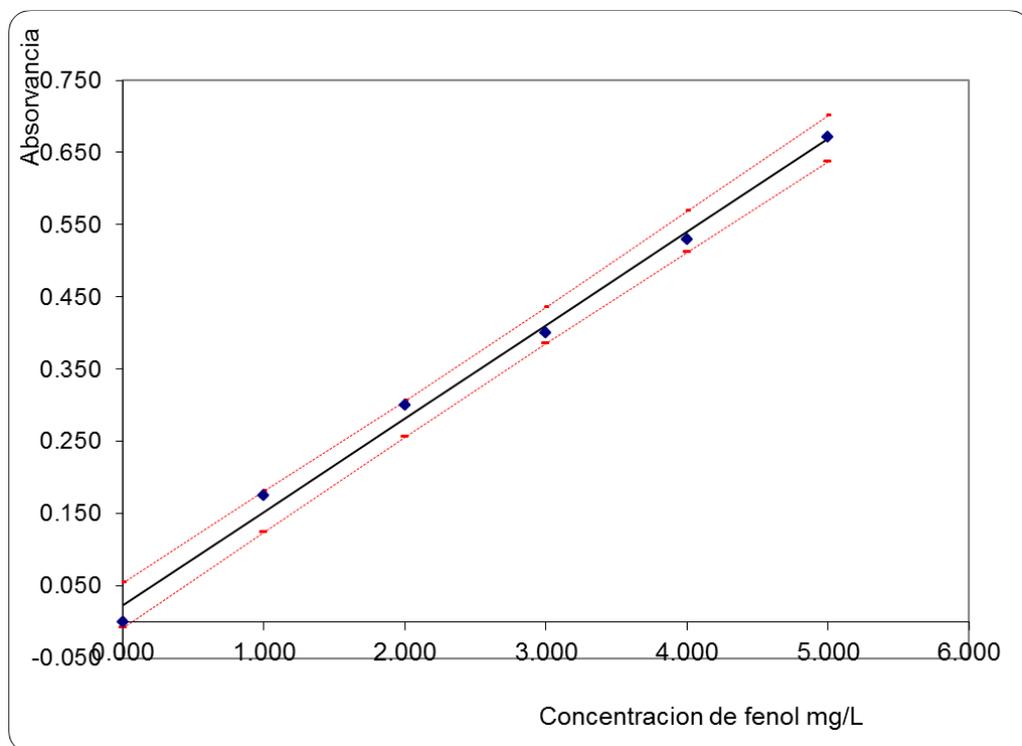


Figura 10.1 Concentración de fenol de una curva de calibración

Diagrama de Bloque

Obtención del Carbón Activado de Vaina de Malinche (CAP).

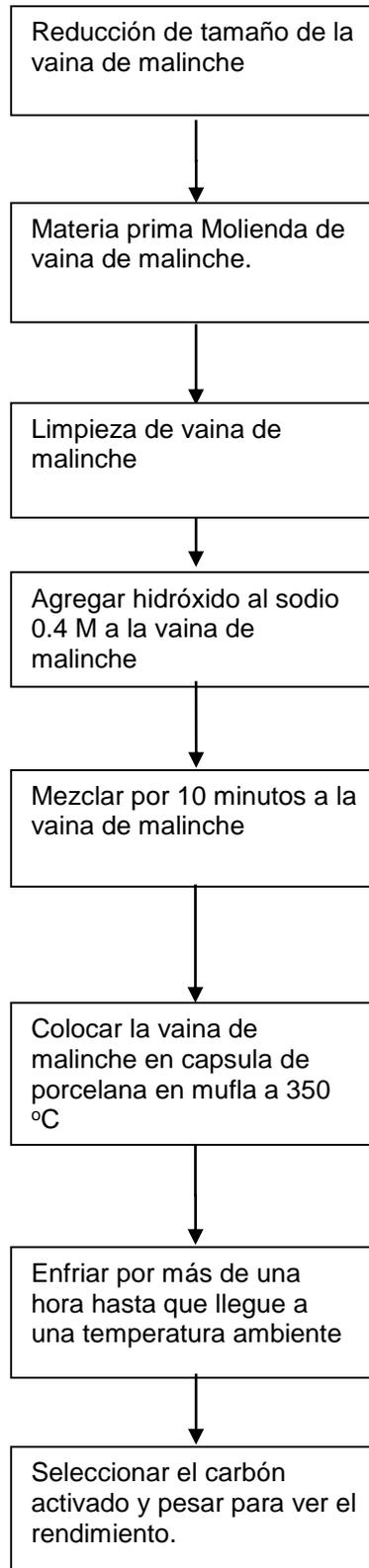


Figura 10.2 Diagrama de proceso de obtención del carbón activado (CAP)

Las siguientes tablas muestran el porcentaje de remoción de fenol, para los distintos días de prueba.

Tiempo min	Concentración	pH med	mg/L	Peso de carbón	% Remoción
15	3500,0	5,967	2800	2,0138	20
30	3500,0	2,827	1820	2,0128	48
15	3500,0	2,763	1855	2,0144	47
30	3500,0	5,717	1925	2,116	45
30	6,0	0,000	0,000	2,000	
15	6,0	0,000	0,000	2,000	

Tabla 10.2 Porcentaje de remoción de fenol para el primer día.

Tiempo min	Concentración	pH med	mg/L	Peso de carbón	% Remoción
15	3500,0	6,093	2520	2,0385	28
30	3500,0	3,090	1505	2,0085	57
15	3500,0	3,000	2345	2,0034	33
30	3500,0	6,000	2415	2,0044	31
30	3,0	0,000	0,000	2,000	
15	6,0	0,000	0,000	2,000	

Tabla 10.3 Porcentaje de remoción de fenol para el segundo día.

Tiempo min	Concentración	pH med	mg/L	Peso de carbón	% Remoción
15	1600,0	6,110	640	2,0074	60
30	1600,0	3,412	128	2,074	92
15	1600,0	3,382	176	2,0115	89
30	1600,0	6,102	1440	2,002	10
30	3,0	0,000	6,215	2,011	
15	6,0	0,000	3,387	2,005	

Tabla 10.4 Porcentaje de remoción de fenol para el tercer día.

Tiempo min	Concentración	pH med	mg/L	Peso de carbón	% Remoción
30	1600,0	6,275	912	2,0039	43
15	1600,0	6,435	960	2,0105	40
30	1600,0	3,460	336	2,0002	79
15	1600,0	3,161	848	2,0091	47
30	3,0	0	0	2,0128	
15	6,000	0	0	2,0228	

TABLA 10.5 Porcentaje de remoción de fenol para el cuarto día.

Tiempo min	Concentración	pH med	mg/L	Peso de carbón	% Remoción
30	1600,0	3,518	240	2,0005	85
30	1600,0	6,126	720	2,0056	55
15	1600,0	3,444	528	2,0057	67
15	1600,0	5,902	608	2,0054	62
30	3,0	0	0	2,0059	
15	6,000	0	0	2,0058	

TABLA 10.6 Porcentaje de remoción de fenol para el quinto día.

ADSORCION DE FENOL EN FUNCION DEL pH A DIFERENTES CONCENTRACIONES

Se prepararon a partir de agua destilada cinco concentraciones estándares de fenol de Blanco, 0.1mg/l, 0.2 mg/l, 0.3mg/l, 0.4 mg/l y 0.5mg/l, con ayuda del estándar de fenol de 100mg/l, seguidamente, de cada una de las concentraciones se prepararon 5 soluciones con pH de 3.0 agregando ácido sulfúrico para bajar el pH.

Cada una de las soluciones de 100ml se sometió a un tiempo de contacto de una hora y con una cantidad de 2g de carbón activado de vaina de malinche bajo agitación constante y temperatura ambiente, luego la muestra fue filtrada para retener el carbón, con la muestra filtrada se procedió a analizar la concentración final de fenol por medio del espectrómetro UV visible, los resultados de estos análisis se muestran en las tablas y gráficos siguientes.

DATOS PARA ESTÁNDARES	
mg fenol	Abs
0.000	0.000
1.000	0.176
2.000	0.300
3.000	0.400
4.000	0.530
5.000	0.671

Tabla 10.7 Concentración de los estándares de fenol y su absorbancia el tiempo de contacto fue de dos horas con carbón de vaina de malinche.

a (Intercepto)	0.02352	r	0.99718
b (pendiente)	0.12906		

Tabla 10.8 Resultados de curva de calibración de fenol así mismo se toma en cuenta la información de esta tabla para el cálculo de la concentración de fenol.

Caracterización de la muestra de fenol en una semana.

Código	mg/L	ml muestra concentrada	Abs	Capacidad de adsorción (mg/L)
1	3500	1.0	1.955	191.870
2	1600.07	0.5	0.167	914.320

Tabla 10.9 Diluciones de la muestra de fenol

No	Abs	Concentración
1	0.126	1588.09
2	0.129	1634.58
3	0.128	1619.09
4	0.127	1603.59
5	0.127	1603.59
6	0.127	1603.59
7	0.127	1603.59
8	0.127	1603.59
9	0.125	1572.60
10	0.127	1603.59
11	0.129	1634.58
promedio	0.127	1606.41
s	0.0011	18.09

Tabla 10.10 Presenta los datos de concentración del código 2 de la tabla 10.12 para el experimento uno (primer día)

Los datos obtenidos fueron réplicas de la misma concentración, para determinar la variación de la concentración de trabajo de fenol en el tiempo, se calculó el promedio y la desviación estándar para indicadores estadísticos.

No	Abs	Concentración
1	0.130	1650.08
2	0.132	1681.07
3	0.128	1619.09
4	0.132	1681.07
5	0.131	1665.58
6	0.13	1650.08
7	0.132	1681.07
8	0.127	1603.59
promedio	0.130	1653.95
s	0.0019	29.57

Tabla 10.11 Presenta los datos de concentración del código 2 de la tabla 10.12 para el experimento uno (Segundo día)

Los datos obtenidos fueron réplicas de la misma concentración, para determinar la variación de la concentración de trabajo de fenol en el tiempo, se calculó el promedio y la desviación estándar para indicadores estadísticos.

No	Abs	Concentración
1	0.125	1572.60
2	0.126	1588.10
3	0.128	1619.09
4	0.133	1696.58
5	0.134	1712.07
6	0.139	1789.56
7	0.129	1634.59
8	0.129	1634.59
promedio	0.130	1655.90
s	0.0046	72.18

Tabla 10.12 Presenta los datos de concentración del código 2 de la tabla 10.12 para el experimento uno (Tercer día)

Los datos obtenidos fueron réplicas de la misma concentración, para determinar la variación de la concentración de trabajo de fenol en el tiempo, se calculó el promedio y la desviación estándar para indicadores estadísticos.

No	Abs	Concentración
1	0.130	1650.09
2	0.125	1572.60
3	0.136	1743.07
4	0.129	1634.59
5	0.128	1619.09
6	0.131	1665.58
7	0.132	1681.08
8	0.133	1696.58
promedio	0.1305	1657.83
s	0.0033	51.73

Tabla 10.13 Presenta los datos de concentración del código 2 de la tabla 10.12 para el experimento uno (Cuarto día)

Los datos obtenidos fueron réplicas de la misma concentración, para determinar la variación de la concentración de trabajo de fenol en el tiempo, se calculó el promedio y la desviación estándar para indicadores estadísticos.

Ensayos para la adsorción de fenol

En este capítulo se harán los cálculos previos para la obtención de la solución de hidróxido de sodio 0.4M.

Cálculos previos

Preparación de la solución de Hidróxido de sodio 0.4M.

$$[\text{NaOH}] = n_{\text{NaOH}}/V_{\text{sln}}$$

Donde:

$$V_{\text{sln}} = 1\text{L, despejando } n_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] * V_{\text{sln}} = 0.4 \text{ mol/L} * 1\text{L} = 0.4\text{mol}$$

Entonces

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} * PM_{\text{NaOH}} = 0.4\text{mol} * 39.966\text{gr/mol} = 15.9984 = 16\text{gr.}$$

Esto significa que para obtener una solución de hidróxido de sodio 0.4M es necesario diluir 16g del mismo en un litro de agua destilada

Datos	Co mg/l	Ce mg/l	g CAP teórico	g CAP real	q mg/g	KF	log 10 q	Q	qe
1	3330	17.97	5	5.003	66.23	0.06784114	-0.85485491	0.41656953	0.394613
2	3330	18.30	8	8.0002	41.37	0.11061623	-0.64054003	0.66612823	0.63162235
3	3330	19.30	12	11.9998	27.58	0.17498889	-0.43557334	0.99915071	0.94994303
4	3330	20.30	15	15.0003	22.064	0.23006679	-0.31124653	1.24898418	1.19035957
B			2	2					

Tabla 10.14 Datos experimentales ecuación de Freundlich.

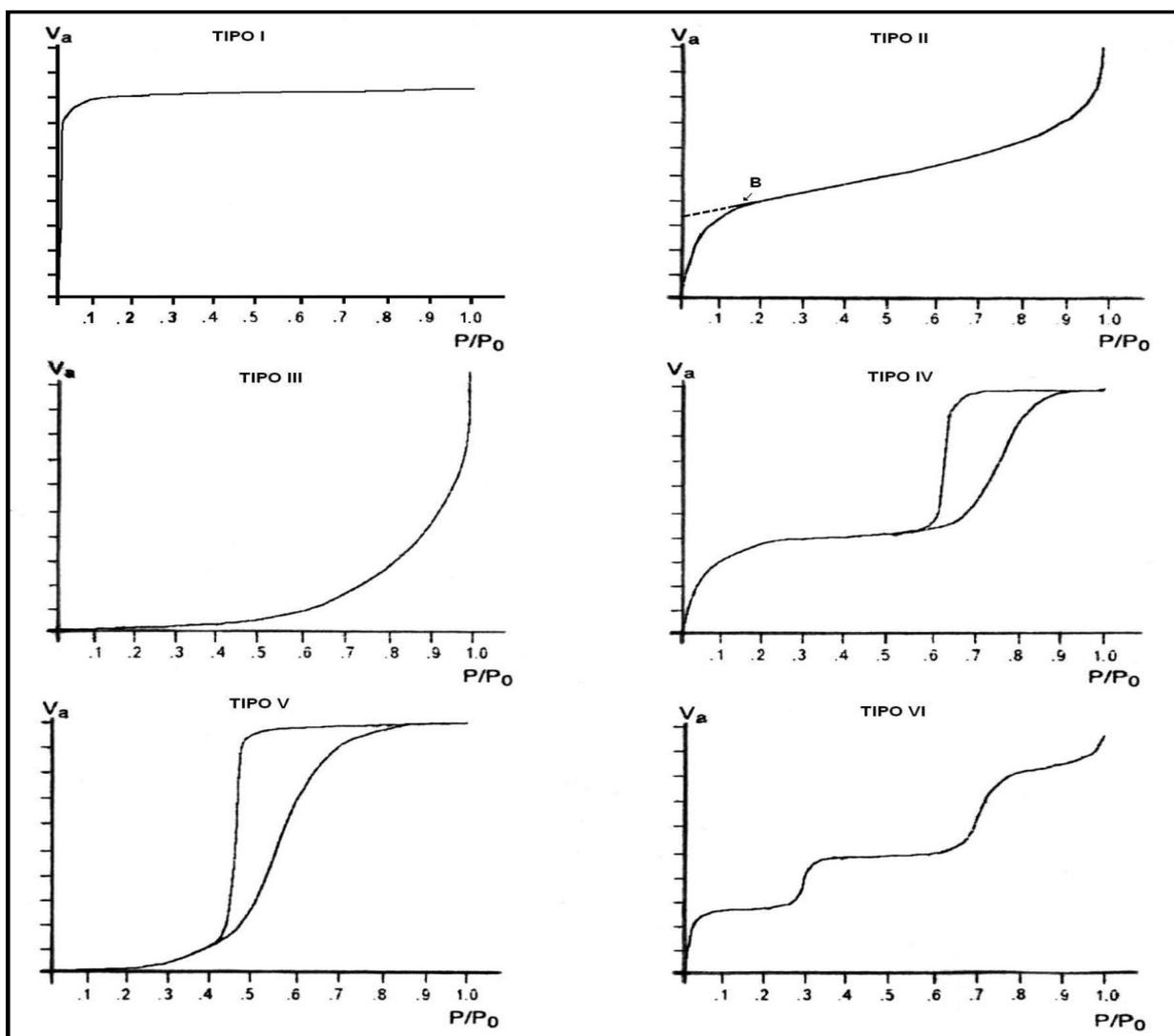


FIGURA 10.3. Isothermas de adsorción: (a) y (b) para líquidos completamente miscibles (c) y (d) para soluciones de sólidos y líquidos.

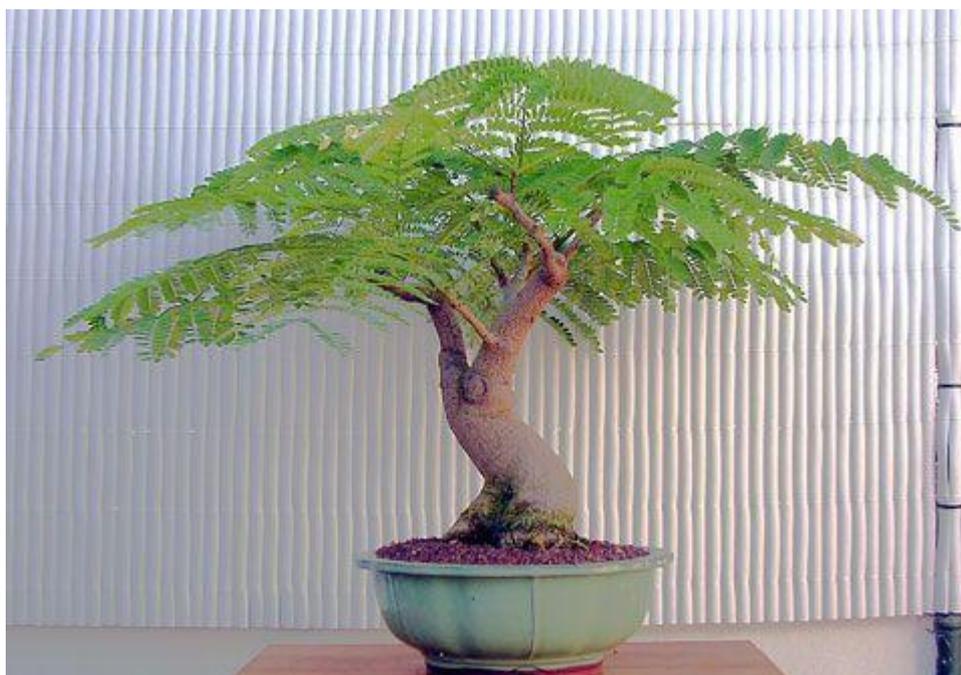


Figura 10.4 Árbol de malinche (2015)



Figura 10.5 Molino



Figura 10.6 Mufla



Figura 10.7 Proceso de reducción de tamaño



Figura 10.8. Molienda de la vaina de malinche



Figura. 10.9 Proceso de refinado de vaina de malinche



Figura 10.10 ESPECTRONIC génesis 20



Figura 10.11 Sistema de destilación



Figura 10.12 Ajustando la probeta de salida en el sistema de destilación



Figura 10.13 Vaina de malinche molida



Figura 10.14 En el proceso de molienda con sumo cuidado por las estillas que pueden saltar de la molienda.



Figura 10.15 Carbón activado de vaina de malinche (CAP).



Figura 10.16 Vaina de malinche molida



Figura 10.17 Vaina de malinche en reducción de tamaño.
