



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO-METALÚRGICO DE MOA
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECÁNICA
DEPARTAMENTO METALURGIA-QUÍMICA
CARRERA METALURGIA Y MATERIALES

Trabajo de Diploma

En opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

*Optimización de las condiciones de obtención
del carbón activado de cascarillas de café y
cacao para la remoción de níquel (II)*

Autor: Ronmy Reyes Regueiro

*Moa /2018
"Año 59 del Triunfo de la Revolución"*





MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO-METALÚRGICO DE MOA
"Dr. Antonio Núñez Jiménez"
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO METALURGIA-QUÍMICA
CARRERA METALURGIA Y MATERIALES

Trabajo de Diploma

En opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

*Optimización de las condiciones de obtención
del carbón activado de cascarillas de café y
cacao para la remoción de níquel (II)*

Autor: Ronmy Reyes Regueiro

Firma:

Tutor: Ms.C Mónica Hernández Rodríguez

Firma:

Dr.C Alexis Otero Calvis

Firma:

Moa /2018



Declaración de autoridad

Con relación al contenido de la presente tesis, el autor es responsable y certifica la propiedad intelectual a favor del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa “Dr. Antonio Núñez Giménez” el cual podrá hacer el uso que estime pertinente con los resultados.

Para que así conste firmamos la presente a los ----- días del mes de julio del 2018

Autor: Ronmy Reyes Regueiro

Firma:

Tutor: Ms.C Mónica Hernández Rodríguez

Firma:

Dr.C Alexis Otero Calvis

Firma:

Pensamiento

Mi religión consiste en una humilde admiración del ilimitado Espíritu Superior que se revela en los más pequeños detalles que podemos percibir con nuestra frágil y débil mente (...) Dios se revela en la armonía de todo lo que existe (...) La más bella y profunda emoción que nos es dado sentir es la sensación de lo místico. Ella es la que genera toda verdadera ciencia. El hombre que desconoce esa emoción, que es incapaz de maravillarse y sentir el encanto y el asombro, está prácticamente muerto. Saber que aquello que para nosotros es impenetrable realmente existe, que se manifiesta como la más alta sabiduría y la más radiante belleza, sobre la cual nuestras embotadas facultades sólo pueden comprender en sus formas más primitivas. Ese conocimiento, esa sensación, es la verdadera religión.

Albert Einstein

Dedicatoria

A mi Dios, a quien le debo la dicha de haber comenzado y concluido los estudios superiores.

A mi amigo Alejandro Ramón Hernández Borges, que, aunque ya no está presente físicamente, su compañía me dio la bendición de una amistad y hermandad sincera de único aprecio.

A mi Abuela Erminia Benítez Leyva, por toda su dedicación y cariño en mi vida.

A mi madre Marilúz Regueiro Benítez, por su preocupación y amor.

A mi padre Mariano Reyes Pérez por su comprensión y apoyo todos estos años.

A quienes buscan con esmero el conocimiento de la verdad y hallándolo lo aman.

Agradecimientos

- ✓ *A Dios por haber estado conmigo en los momentos más solos y difíciles que haya pasado.*
- ✓ *A la Revolución cubana por darme el derecho de estudiar.*
- ✓ *A Fidel, por su obra universitaria.*
- ✓ *A mi amigo Danienkis Suárez Columbie, por su invaluable ayuda.*
- ✓ *A Ermelina Guilarte Hernández y Eduardo Palacio ..., por su ayuda y desinteresada amistad.*
- ✓ *A Santa y su familia, por ser buenos y cariñosos.*
- ✓ *A Miladis y su familia por su acogida.*
- ✓ *A mi Profesora y Tutora Mónica Hernández Rodríguez por su incalculable atención.*
- ✓ *A mis profesores, por su dedicación y enseñanza en los estudios.*
- ✓ *A mis amigos por ser amigos.*
- ✓ *A quienes debidamente lo merecen por ser dignos de reconocimiento.*

RESUMEN

En la investigación se determinaron las condiciones óptimas de operación para maximizar el rendimiento de carbón activado de cascarillas de café (HAC) y cacao (CAC) y la remoción de níquel (II). Mediante del diseño factorial 2^3 , la optimización de múltiples respuestas y el análisis de varianza (ANOVA) se determinaron las condiciones óptimas para el HAC: temperatura 850 °C, tiempo de activación 30,5 min y cantidad de agua 10 mL, siendo la deseabilidad 0,821 y las respuestas de sistema predichas 53,11 % y 50,58 mg/g; para el CAC: temperatura 850 °C, tiempo de activación 39,0 min y cantidad de agua 10 mL, siendo la deseabilidad 0,603 y las respuestas pronosticadas para el sistema 58,72 % y 53,40 mg/g respectivamente. Se conoció que la adsorción del níquel (II) en los carbones activados puede ocurrir formándose una monocapa o múltiples capas del adsorbato sobre el adsorbente, debido a la mejor correlación del modelo de Langmuir-Freundlich en la descripción del equilibrio de adsorción. Las capacidades máximas de adsorción q_{mLF} fueron más altas para el CAC que para el HAC y el análisis textural estableció áreas superficiales, 438 y 428 m²/g para el HAC y el CAC respectivamente. Los espectros ATR-FTIR fueron más intensos para el CAC que para el HAC. Para ambos casos se observó con gran intensidad la presencia de grupos hidroxilo (-OH).

Palabras claves: rendimiento del carbón activo, remoción de níquel (II), optimización de múltiples respuestas.

ABSTRACT

In the investigation, optimum operating conditions were determined to maximize the yield of activated carbon from coffee husks (HAC) and cocoa (CAC) and the removal of nickel (II). Through the factorial design 2^3 , the optimization of multiple responses and the analysis of variance (ANOVA), the optimal conditions for the HAC were determined: temperature 850 °C, activation time 30.5 min and water quantity 10 mL, the desirability being 0.821 and the predicted system responses 53.11 % and 50.58 mg/g; for the CAC: temperature 850 °C, activation time 39.0 min and water quantity 10 mL, the desirability being 0.603 and the predicted responses for the system 58.72 % and 53.40 mg / g respectively. It was known that the adsorption of nickel (II) in activated carbons can occur by forming a monolayer or multiple layers of the adsorbate on the adsorbent, due to the better correlation of the Langmuir-Freundlich model in the description of the adsorption equilibrium. The maximum adsorption capacities q_{mLF} were higher for the CAC than for the HAC and the textural analysis established surface areas, 438 and 428 m²/g for the HAC and the CAC respectively. The ATR-FTIR spectra were more intense for the CAC than for the HAC. For both cases the presence of hydroxyl groups (-OH) was observed with great intensity.

Keywords: active carbon performance, nickel (II) removal, optimization of multiple responses.

Índice

pág.

Introducción.....	1
I Marco Contextual y Teórico	4
1.1 Antecedentes de la investigación	4
1.1.1 Producción de carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos	5
1.1.2 Adsorción de especies metálicas en bioadsorbentes y carbones activados	7
1.2 Fundamentación teórica de la investigación	11
1.2.1 Preparación del carbón activado.	12
1.2.2 Procesos de adsorción y desorción	13
1.2.2.1 Isotermas de adsorción	14
1.2.2.1.1 Isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich.....	16
Conclusiones del capítulo I	17
II MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados.....	18
2.1.1 Materiales	18
2.1.2 Reactivos.....	19
2.1.3 Equipos y utensilios	19
2.1.4 Producción del carbón activado de cascarillas de café y cacao	20
2.2 Métodos experimentales.....	23
2.2.1 Diseño experimental	23
2.2.1.1 Diseño factorial 2k.....	23
2.2.1.2 Optimización de múltiples respuestas	24
2.2.1.3 Isotermas de adsorción	26
2.2.1.4 Análisis textural de los carbones activados	26
2.2.1.5 Análisis elemental e infrarrojo de los carbones activados.....	28
Conclusiones del capítulo II.....	29
III ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	30
3.1. Diseño de experimentos y evaluación del modelo estadístico	30
3.2. Análisis de varianza (ANOVA)	34

3.3 Optimización de múltiples respuestas	36
Conclusiones del capítulo III	44
Conclusiones.....	45
Recomendaciones	46
BIBLIOGRAFÍA	47

Índice de figuras

Figura 1.1 Los cinco tipos de isothermas que se han observado experimentalmente	16
Figura 2.1 Dispositivo Perkin Elmer Optima 3000 DV ICP-AES con configuración de plasma axial	18
Figura 2.2 Materias primas para producir carbón activado: (a) cáscaras de café, (b) cáscaras de semillas de cacao	19
Figura 2.3 Esquema del proceso de pirolisis	21
Figura 2.4 Manta calefactora especial	21
Figura 2.5 Tubo de cuarzo para la activación.....	22
Figura 2.6 Esquema del proceso de activación.....	22
Figura 2.7 Diagrama de obtención del carbón activo fabricado en la investigación.....	22
Figura 2.8 <i>Design Expert</i> Software versión 10.....	24
Figura 2.9 Autosorb iQ (Quantachrome Instruments).....	28
Figura 3.1 Probabilidad normal versus residuales externamente studentizados	33
Figura 3.2 Perturbación en las respuestas del sistema por el cambio de los niveles de los factores A, B y C	34
Figura 3.3 Diagrama de superficie de respuesta 3D de deseabilidad	37
Figura 3.4 Isothermas de adsorción para CAC y HAC	39
Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) y distribución del tamaño de poro QSDFT	40
Figura 3.6 Isothermas de adsorción de CO ₂ y distribución de tamaño de poro NLDFIT	41
Figura 3.7 Espectro ATR-FTIR para el HAC y el CAC	42

Índice de tablas

Tabla 1 Variables independientes y sus niveles codificados para diseño factorial	24
Tabla 2 Diseño experimental basado en diseños factoriales completos con una réplica para el HAC.....	30
Tabla 3 Diseño experimental basado en diseños factoriales completos con una réplica para CAC.....	31
Tabla 4 Resultados del análisis de la varianza (ANOVA)	35
Tabla 5 Parámetros de isothermas de adsorción.....	38
Tabla 6 Parámetros de textura para HAC y CAC.....	40
Tabla 7 Composición elemental	42
Table 8 Capacidades de adsorción de distintos adsorbentes	43

Glosario de Términos

Figura 2.3:

1. Archimedes' screw: tornillo de Arquímedes
2. Biomass: biomasa
3. Reactor: reactor
4. Ice cooled condensation unit: unidad de condensación enfriada por hielo
5. Water cooled glass vessel: recipiente de vidrio refrigerado por agua.

Figura 2.6:

1. Schott TR100 automatic burette: bureta automática Schott TR100
2. Quartz wool plugs: tapones de lana de cuarzo
3. Solid residue: residuo sólido
4. Electric tube furnace: horno de tubo eléctrico
5. Thermocouple: par termoeléctrico

Figura 3.1:

1. Normal % Probability: probabilidad normal en %
2. Externally Studentized Residuals: residuales externamente studentizados

Figura 3.2:

1. Yield: rendimiento
2. Adsorption capacity: capacidad de adsorción

Figura 3.3:

1. Desirability: deseabilidad
2. Water amount: agua añadida
3. Temperature: temperatura
4. Time of activation: tiempo de activación

Figura 3.5 y 3.6:

1. Pore width: ancho de poro

Figura 3.7:

Transmittance: transmitancia

Wavenumber: número de ondas

Introducción

En Cuba y en el mundo se producen cada año enormes cantidades de café y cacao (Veloz Placencia, 2018). Durante el procesamiento de estos cultivos se generan cascarillas que son vertidas muchas veces en ríos, lagos y zonas aledañas, que constituyen desechos del proceso y contaminan el medio ambiente. A su vez estos desechos son materiales lignocelulósicos que se pueden emplear en la obtención de carbón activado.

El carbón activado es un material carbonáceo, altamente cristalino, fabricado por el hombre, a partir de materiales lignocelulósicos, el cual presenta un alto grado de porosidad interna y tiene propiedades adsorbentes. Este material tiene aplicaciones en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Quintana M, *et al*, 2008), siendo utilizado así en múltiples esferas como la recuperación de metales pesados y la eliminación de hidrocarburos.

La contaminación debido al incremento de los contaminantes tóxicos provenientes de los efluentes generados por las actividades antropogénicas es uno de los mayores problemas ambientales que enfrenta el hombre actualmente. Algunos de los residuos más peligrosos son los iones de metales pesados como el níquel, cromo, cadmio, mercurio, entre otros, los cuales, aunque se presenten en bajas concentraciones tienen un gran impacto sobre la vida del ecosistema y la salud humana, puesto que causan problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte.

En Cuba, alrededor del 90 % de la producción de café y cacao se concentra en la región oriental, donde a su vez se encuentran ubicadas diversas empresas metalúrgicas. En esta región, en el municipio de Moa, situado en la provincia de Holguín, se encuentran las mayores empresas metalúrgicas de la zona, dedicadas a la producción de níquel y cobalto. Estas empresas vierten durante su funcionamiento residuos industriales hacia el ecosistema aledaño en los cuales se encuentran iones de metales pesados como el níquel.

En la empresa metalúrgica Comandante Pedro Soto Alba se obtiene el licor ácido residual (conocido como WL), que es vertido en el río Cabañas sin tratamiento. Este licor posee cantidades apreciables de níquel (II) e investigaciones previas han demostrado que el mismo puede ser removido de soluciones acuosas empleando carbón activado (Hernández

Rodríguez, Extracción de níquel (II) del licor ácido residual (WL) con carbón activado de conchas de coco químicamente modificado, 2015).

Situación problemática:

En la actualidad, las cascarillas del grano del café y el cacao constituyen desechos del proceso en las industrias agroalimenticias cubanas. Las mismas son vertidas en ríos y zonas aledañas, ocasionando la contaminación del ecosistema. Estos materiales pueden utilizarse para la producción de carbón activado, que a su vez puede emplearse en la remoción del níquel (II) contenido en el licor ácido residual de la industria del níquel que es vertido en el río Cabañas sin tratamiento previo originando la contaminación del ecosistema moense.

Problema de la investigación:

No se han determinado las condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y volumen de agente activante) para la obtención de los carbones activados de cascarilla de café y cacao que permitan maximizar tanto el rendimiento del producto final como la capacidad de adsorción de níquel (II), con vistas a su posterior utilización en el tratamiento del licor ácido residual de la industria del níquel.

Objetivo general:

Determinar las condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y volumen de agente activante) que permitan maximizar el rendimiento de carbón activado de café y cacao y la remoción de níquel (II) de soluciones acuosas.

Objetivos específicos:

- ✓ Obtener carbones activados a partir de las cascarillas de café y cacao a diferentes condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y cantidad de agente activante).
- ✓ Determinar las condiciones óptimas en la producción de carbón activado mediante el análisis de varianza (ANOVA) y la optimización de múltiples respuestas.
- ✓ Realizar los estudios de adsorción de níquel (II) en carbones activados obtenidos a partir de las cascarillas de café y cacao a diferentes condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y volumen de agente activante).
- ✓ Caracterizar química y texturalmente los materiales adsorbentes obtenidos a las mejores condiciones de operación.

Objeto de estudio:

Los procesos de obtención de carbones activados y de adsorción.

Campo de acción:

Condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y volumen de agente activante) para la obtención de los carbones activados.

Hipótesis:

Si se determinan las condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y volumen de agente activante) que permitan maximizar el rendimiento de carbón activado de café y cacao y la remoción de níquel (II) de soluciones acuosas, se podrá proponer un esquema tecnológico para la obtención de estos materiales adsorbentes.

I Marco Contextual y Teórico

En el acápite se relacionan los antecedentes de la investigación y los fundamentos teóricos relacionados con el tema. También se desarrollan las características fundamentales de los procesos de adsorción con carbón activo y las condiciones necesarias para la fabricación del mismo.

1.1 Antecedentes de la investigación

Para la preparación de carbones activados “se pueden utilizar una gran variedad de materiales orgánicos, denominados precursores, ricos en carbono. Los más comunes son del tipo celulósico o lignocelulósicos, utilizados tanto para aplicaciones en fase líquida como en fase gaseosa”, (Martínez de Yuso Ariza, 2012).

Son diversas las investigaciones que se han realizado sobre el uso de los materiales y desechos lignocelulósicos como materia prima útil para la industria y la sociedad en general. Estas se caracterizan por la facilidad de operación y bajo costo en comparación con otros materiales como el petróleo y que pueden perseguir fines parecidos o iguales como por ejemplo la construcción de inmuebles. Sin embargo es de esperar que debido a las exigencias medioambientalistas también se utilicen con el fin de crear nuevas tecnologías que sustituyan los métodos convencionales más costosos y contaminantes por unos más competitivos. En la actualidad el tema es ampliamente abordado por la comunidad científica y uno de sus principales objetivos es la fabricación de carbones activados para la recuperación de metales valiosos, la eliminación de contaminantes orgánicos, entre otras aplicaciones.

Martínez de Yuso Ariza, (2012) en su trabajo acerca del desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos (...) expone que:

La principal ventaja del uso de materiales lignocelulósicos como precursores radica en su bajo precio, ya que son considerados residuos en muchos casos que no tienen aplicación ninguna. Además, los materiales lignocelulósicos que se emplean para la preparación de carbones activados estarán generalmente producidos en la misma zona en la que se va a preparar el carbón, y de una forma periódica, por lo que se reduce en costes, produciendo un beneficio económico. (pág. 41)

Lo expresado anteriormente por el autor coincide con la tendencia actual del desarrollo económico y medioambiental sostenible, al valorizar el empleo de residuos lignocelulósicos en la producción de carbones activados como materia prima altamente provechosa para este

fin. Otros autores (L Gómez, *et al*; Alvarez Castillo, *et al*, 2012; Medina Álvarez & Villegas Aguilar; Solís Fuentes, *et al*, 2012) también apoyan esta tendencia al exponer sus investigaciones sobre el tema.

L Gómez, *et al*, (s.a) en su trabajo sobre el aprovechamiento de los recursos lignocelulosicos expresa que:

El uso de desechos agroindustriales para la generación de subproductos de alto valor agregado, contribuirá con el decrecimiento del costo en el mercado de artículos, que actualmente se fabrican mediante tecnologías sintéticas costosas. Materias primas baratas podrían disminuir apreciablemente este costo de producción y con ello, su precio de venta. Varios productos se pudieran fabricar a partir de desechos generados en los procesos productivos, ejemplos de ello, son: la xilosa, los oligosacáridos, el carbón activado, etanol celulósico, bakelita, ácido galacturónico y pectinas, entre otros. La producción a gran escala de los mismos, usando desechos industriales, requiere la creación de nuevas tecnologías. La monografía, mediante consulta de la bibliografía existente, muestra de forma amena como desechos de procesos industriales, pueden ser convertidos en productos de alto valor agregado. (pág. 2)

Ya de antemano, como enuncia el autor, se venía tratando sobre el tema a alta escala donde se corrobora la ventaja financiera del uso de los residuos lignocelulósicos y la amplitud de sus posibles usos.

1.1.1 Producción de carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos

En la actualidad se trabaja y se utilizan los materiales lignocelulósicos para la fabricación de carbón activado por su alto contenido en carbono como se explicó previamente. Sin embargo, ahora el enfoque se centra en la búsqueda de nuevos materiales que sirvan para obtener carbones activos con mejores propiedades adsorbentes.

“La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de las plantas, esta biomasa producida por la fotosíntesis es la fuente de carbono renovable más prometedora para solucionar los problemas actuales de energía y materias primas”, (Alvarez Castillo *et al*, 2012).

Tejeda Benítez, *et al*, 2014 en sus estudios sobre el efecto de las modificaciones a carbón activado y recubrimiento con quitosano de biomasa lignocelulósica obtenida de cáscaras de plátano y naranja, usadas en la adsorción de cromo (VI), demostró que la remoción de los iones de cromo (VI) fue de 66,6 y 93 % para las cáscaras de naranja y plátano respectivamente. También los carbones activados removieron el 85 y 95 %, mientras que las biomásas modificadas con quitosano presentaron una adsorción de 61,24 y 88,2 %.

Otros autores también abordan sobre el tema (Burgos Campuzano & Jaramillo Quiroz, 2015; Bastidas, *et al*, 2010; Plaza Recobert, 2015). Sin embargo, no estudian (con la excepción de Martínez de Yuso Ariza, 2012) las condiciones de operación necesarias (temperatura, tiempo de activación, atmósfera de activación y ratio de impregnación) para maximizar la obtención del material adsorbente.

No obstante, otros investigadores enfocaron más sus estudios en esta área al especificar las condiciones de obtención del carbón activado, teniendo en cuenta la materia prima y el fin para el cual se fabrica (López Chalarca, 2013; Díaz de León , 2014; Gómez, Rincón & Klose, 2010).

Uribe, *et al*, (2013) realizó su investigación con la intención de otorgar valor agregado a un carbón mineral tipo ripio (diámetro de abertura del tamiz 9,5 mm), de bajo precio en el mercado, procedente del suroeste de Antioquia. En el mismo pretendió determinar a nivel de laboratorio las condiciones favorables para lograr la activación de las partículas de carbón, mediante un proceso térmico y vapor de agua. Las muestras se sometieron a diferentes condiciones: tiempo de carbonización (60 y 90 min) y temperatura de activación (800, 900 y 950 °C), para posteriormente analizar y comparar las características físicas, térmicas y texturales desarrolladas, en relación a los rangos de los carbones activados comerciales. Mediante las técnicas de caracterización empleadas: adsorción de soluciones, isotermas de adsorción de nitrógeno (modelo BET), análisis termogravimétricos y diferencial (TGA y DTA), entre otras, logró observar que las condiciones tiempo de carbonización y temperatura de activación resultaron ser favorables para la obtención de carbón activado, siendo la más influyente la temperatura, dado que a medida que ésta aumentaba las características mejoraban.

Martínez de Yuso Ariza, 2012 enuncia en su trabajo doctoral que “los parámetros que controlan el proceso de carbonización-activación son el ratio de impregnación (relación en peso entre el agente activante y el precursor), la temperatura de activación, el tiempo de activación y la atmósfera de activación, (págs. 43-44). ”

También Prías Barragán, *et al*, 2011, en el informe de su investigación sobre identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor *Guadua Angustifolia* Kunth, explica que los párametros anteriores garantizan las condiciones

óptimas para obtener la mayor capacidad de adsorción en el proceso de adsorción de azul de metileno.

A pesar de que estos parámetros a controlar son generales en todos los procesos de obtención del carbón activado, también son los más necesarios y determinantes pues de ellos depende la calidad del producto que se elabora. A su vez, lograr una alta eficiencia de recuperación depende en gran medida de las características del carbón activado y en otra de las características del medio en cual se adsorbe. El segundo caso es inédito al proceso, para lo cual solo se varía si cambia alguna variable en el medio. El primer caso (características del carbón activado) se adapta a los requerimientos que se desean para su utilización y es conformado teniendo en cuenta los parámetros anteriores.

Cruz , *et al*, (2012) obtuvo en sus investigaciones carbones activados de la cáscara del cacao usando dos tamaños de partícula iniciales diferentes (rangos de 0,25 - 0,50 mm y 0,50 - 1,00 mm), tres agentes de activación química (K_2CO_3 , KOH y $ZnCl_2$) y la carbonización bajo atmósfera de nitrógeno durante dos horas a tres temperaturas diferentes (500 °C, 650 °C y 800 °C). Los cinco mejores carbones activados lo seleccionó para experimentos adicionales de acuerdo con el agente de activación química utilizado, área superficial BET alta, alto volumen de poro y bajo contenido de ceniza. Como las pruebas de adsorción también se llevaron a cabo con estas muestras. Los resultados de los experimentos mostraron que la cáscara de la vaina de cacao es un material que puede usarse para producir carbón activado mediante activación química y el cloruro de zinc (II) mostró ser el mejor agente de activación química basado en el área de superficie BET más alta (780 m²/g en el mejor de los casos) y volumen de poro (0,58 m³ /g en el mejor de los casos), el contenido de ceniza más bajo (6,14 % en el mejor caso), y el mayor contenido de carbono (86,1 % en el mejor de los casos), en comparación con los otros productos químicos.

1.1.2 Adsorción de especies metálicas en bioadsorbentes y carbones activados

Si bien “se han implementado métodos convencionales para remover metales pesados de las aguas industriales, como lo son: precipitación, tratamiento electroquímico, separación por membrana, evaporación y coagulación, entre otros” (Lara, *et al* , 2016); al poseer altos costos, alta producción de lodos y remoción incompleta, resultan inefectivos y desfavorables. Por tal razón, se han experimentado nuevas tecnologías sostenibles para la

remoción de metales, de manera que reemplacen los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales por medio del uso de residuos agrícolas como bioadsorbentes de bajo costo, eficientes y reutilizables, (Lara, *et al* , 2016).

Esta técnica de separación “ha sido estudiada en las últimas décadas como una alternativa promisorio para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, al lograr remover altos porcentajes de iones metálicos y poseer bajos costos”, (Lara, *et al*, 2016).

Como el autor anterior expresa, constituye una alternativa de alta demanda en la actualidad el uso de carbones activados como sustitutos de métodos convencionales que operan con altos costos puesto que logra remover altos porcentajes de iones metálicos a un menor coste de operación.

Varios autores coinciden en que el proceso de adsorción con carbón activado es competitivo y a su vez selectivo, por lo que al ser un excelente adsorbente la selectividad hacia determinados contaminantes ha sido estudiado por varios investigadores (Sevillano & Torres, 2013; Ecured.cu, s.f.; Rodríguez Reinoso & Molina Sabio, s.f.; Reyes Toriz, *et al*, 2006; Estupiñán, *et al*, 2005).

Sevillano & Torres, (2013) especifican que para la remoción del oro:

la selectividad del carbón activado por el oro es mayor que por la plata, debido a problemas de tamaños relativos de estos átomos y densidad de carga. La cantidad de oro adsorbido varía con la calidad del carbón activado y también con las características de la solución a tratar, (pág. 151).

Lo expresado anteriormente por los autores explica la selectividad del carbón activado hacia especies iónicas de oro en los procesos de recuperación de este metal. Las características de tamaño y densidad influyen, no solo en la recuperación de los iones de oro por adsorción con carbón activo sino de las distintas especies metálicas (Lenntech, s.f.) aunque existen otros factores que influyen también en la adsorción.

Tejada Tovar & Villabona Ortiz, (2015) en su trabajo para la eliminación de metales pesados en agua residuales usando biomasas, identifican los factores que influyen en los procesos de adsorción: pH de la solución, tamaño de partícula, temperatura y concentración del metal. También justifica en el mismo el empleo de las biomasas residuales para la remoción de los metales pesados como iones de níquel, cromo, cadmio, plomo y mercurio, usando un gran número de materiales orgánicos como las cascaras de tamarindo, naranja, plátano y otras.

Diversos materiales han sido utilizados para remover níquel, cromo VI y III, cobre y mercurio, tales como hojas de olivo, cáscara de almendras y naranja, residuos de zanahoria y cortezas de pino. La cáscara de cacao ha sido validada como un buen bioadsorbente para la eliminación de plomo (II) y cobre (II), (Lara, *et al* , 2016).

A pesar de que el autor anterior no aborda en su trabajo sobre la adsorción de los iones níquel, si realiza una introducción acerca de algunas de las materias primas que se emplean en la adsorción del mismo. Otros ponentes, sin embargo, abarcan en su investigación sobre la bioadsorción de las especies metálicas tales como el níquel (II) y el plomo (II) enfocándose sus estudios en la selectividad de algunos bioadsorbentes como la cáscara de caña y el bagazo de palma, (Tejada, *et al*, 2016).

Caviedes Rubio, *et al*, 2015 presenta en su trabajo, sobre el tratamiento de agua residuales, la diversidad de técnicas empleadas para remover metales pesados y el empleo de carbón activo para remover níquel (II) de las aguas residuales.

Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Ruiz Paternina, (2016) investigaron las cáscaras de ñame y bagazo de palma, ambas biomasas tratadas con ácido cítrico para la remoción del níquel (II). En su investigación estos científicos realizaron los experimentos en sistema batch en una solución acuosa de níquel con una concentración inicial de 100 ppm. La concentración residual de la solución fue medida mediante espectroscopía de absorción atómica. El proceso de adsorción fue altamente dependiente del pH, alcanzándose los mayores valores de remoción a un valor óptimo de 6. Por otra parte, se determinó que el níquel (II) presentó una adsorción muy rápida en los primeros 50 minutos. La capacidad máxima de adsorción según la isoterma de Langmuir fue de 68,14; 47,93; 103,3 y 58,7 mg/g para las cáscaras de ñame y el bagazo de palma sin modificar y modificados químicamente, respectivamente. La investigación demuestra el valor potencial del uso de estos biomateriales en la remoción de níquel (II) presente en soluciones acuosas.

Penedo Medina, *et al*, (s.a) en sus investigaciones exploró la capacidad del carbón activado de cáscara de coco para la extracción de níquel (II) y cobalto (II), bajo diferentes condiciones experimentales desde soluciones modeladas de sulfatos. El experimento lo realizó con el objetivo de obtener la capacidad de adsorción y el porcentaje de adsorción, aplicando un diseño factorial, considerando como efectos principales la concentración inicial de la solución, pH y dosis de adsorbente. La capacidad de adsorción de cobalto (II)

alcanzó valores entre 0,70 y 9,94 mg/g y para el níquel (II) alcanzó valores entre 2,62 y 98,21 mg/g. La capacidad de adsorción se favoreció en el nivel superior de concentración inicial y nivel inferior de dosis de adsorbente, a pH 5; siendo el porcentaje de adsorción elevado (99,6 % de cobalto (II) y 98,21 % de níquel (II)).

Otros investigadores realizaron un estudio sobre el efecto del pH en la adsorción de níquel y cadmio a partir del carbón granular, (Rodríguez Estupiñán , *et al*, 2010). En el mismo se mostraron los resultados obtenidos para la adsorción de iones níquel y cadmio sobre carbón activado granular comercial (CAG) fabricado a partir de la cáscara de coco, para ello determinaron las isotermas de adsorción a diferentes valores de pH en un rango de 2-8, con dos tipos de ensayo, el primero realizando un ajuste inicial de pH (pH₀) y el segundo con un ajuste esporádico durante el proceso de adsorción (pH_a). Además realizaron un ensayo de adsorción competitiva. Los resultados obtenidos manifestaron que la capacidad de remoción del carbón fue siempre mayor para el níquel a diferentes valores de pH.

En la investigación realizada por Manals Cutiño, *et al*, (2016) se demostró la capacidad de adsorción del carbón activado de cáscara de coco (CAG) para adsorber iones metálicos presentes en el licor ácido residual. Los experimentos lo realizaron a escala de laboratorio en reactores en batch con agitación magnética a las condiciones siguientes: velocidad de agitación de 200 rpm, temperatura 21 °C, tiempo de contacto 20, 40 y 60 min. Se alcanzaron porcentajes de remoción y capacidad de adsorción de níquel (II) de 39,5 % y 1,125 mg/g. Para el cobalto (II) la remoción fue de un 48,9 % y la capacidad de adsorción de 0,24 mg/g. En los experimentos desarrollados variando la dosis de adsorbente entre 20 y 200 g_{CAG}/L_{licor}, para analizar la influencia de la masa de adsorbente en la capacidad, porcentaje de adsorción y modificación del pH del licor, se obtuvo como aspecto más significativo la reducción de la alta acidez del licor desde 1,23 hasta valores que oscilaron entre 7,22 y 7,35.

Castellar Ortega, *et al*, (2017) preparó carbón activado a partir de la borra del café y evaluó su capacidad de adsorción en la remoción del colorante azul marino directo (AMD) a temperatura y velocidad de agitación fijas. El carbón activado se preparó por activación química con H₃PO₄ a diferentes concentraciones: 20 %, 40 % y 60 %. La impregnación se realizó a 65 °C y posteriormente el material se calcinó en una mufla a 550 °C por 1 h. La borra de café sin ningún tipo de tratamiento logró remover hasta un 80 % del colorante a

una concentración inicial de 2 mg/dm^3 , en la medida que la concentración inicial se aumentó se redujo el porcentaje de remoción. Igual tendencia se presentó con los diferentes carbones activados, pero a diferencia de la borra de café los porcentajes fueron mayores, llegando a remover hasta el 100 % del colorante a 75 mg/dm^3 . Castellar, *et al*, (2017) también ajustó los resultados de equilibrio de adsorción a dos modelos de isothermas de adsorción: Langmuir y Freundlich. El carbón activado preparado a partir de borra de café con un 20 % de H_3PO_4 registró la mayor capacidad de adsorción con un valor de $25,8 \text{ mg/g}$. Lara, *et al*, (2016) evaluó el desempeño de la cáscara de cacao como material residual adsorbente de iones de metales pesados (plomo y cadmio) en soluciones acuosas sintéticas, mediante un sistema continuo en lecho fijo. El trabajo experimental consistió en determinar el efecto de la altura del lecho en la remoción de estos contaminantes, manteniendo constantes parámetros como el pH, velocidad de flujo y concentración inicial de los metales. Las pruebas de adsorción presentaron una remoción del 91,32 y 87,80 % respectivamente para los iones de plomo y cadmio después de transcurridos 4,5 h. La medición de las concentraciones en solución acuosa de los iones metálicos se hizo por absorción atómica. Los resultados presentados en el estudio indicaron que los residuos de cacao pueden ser usados para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales satisfactoriamente.

Quintana M, *et al*, (2008) investigó el empleo de la cascarilla del café como adsorbente de níquel (II) en tres formas, cascarilla de café sin pretratamiento, con pretratamiento de vapor (*steam explosion*) y carbón activado de la cascarilla. El carbón fue elaborado mediante activación química con H_3PO_4 durante 48 horas y un tiempo de carbonización de 3 h. El pretratamiento favoreció la formación de mesoporos. El análisis de BET estableció que el área superficial del carbón activado es de $1263 \text{ m}^2/\text{g}$. El carbón activado presentó una mayor capacidad de remoción hacia el níquel (II) seguido de la cascarilla sin pretratamiento y la cascarilla pretratada.

1.2 Fundamentación teórica de la investigación

El carbón activado es un material carbonoso, microcristalino, preparado por carbonización de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, que se ha sometido a un proceso de activación con gases oxidantes, o bien a un tratamiento con adición de productos químicos, con el objeto de aumentar su porosidad y desarrollar su superficie interna, lo que

confiere a los carbones activados una alta capacidad adsorbente, (Martínez de Yuso Ariza, 2012).

1.2.1 Preparación del carbón activado.

Para obtener el carbón activado se pueden usar diversos materiales orgánicos como carbón vegetal, madera, lignita, huesos, etcétera.

Para preparar un carbón activado el precursor se debe someter a un proceso de carbonización, eliminando elementos como el oxígeno y el nitrógeno por descomposición pirolítica en atmósfera inerte para deshidratar el material y eliminar sustancias volátiles. Se obtiene un material en el que el carbono se agrupa en forma de microcristales grafiticos elementales, organizado entre sí irregularmente lo que produce huecos intersticiales libres que pueden quedar taponados por alquitranes y residuos de carbonización, presentando por lo tanto una baja capacidad de adsorción.

Para mejorar la capacidad de adsorción del producto de carbonización se debe someter a un proceso de activación, que va a permitir eliminar los alquitranes y desbloquear los poros. El proceso de activación aumenta la superficie interna, el volumen de poro y de microporos de los carbones, aumentando la capacidad de adsorción del carbón activado. En función del agente activante empleado en el proceso, así como en el rendimiento que se obtiene, se pueden distinguir dos tipos de activaciones: física y química, (Martínez de Yuso Ariza, 2012; Uribe, López, & González, 2013).

Ambos procesos incluyen carbonización y activación. La carbonización es la transformación de la materia prima a carbón. La activación es el proceso de oxidación lenta del carbón resultante por medio del cual se forman millones de poros microscópicos en la superficie del carbón.

En la activación física, el precursor es previamente carbonizado en atmósfera inerte (generalmente de nitrógeno) a una temperatura entre 300 °C y 900 °C durante un tiempo entre 10 minutos y varias horas, para deshidratar el material y eliminar las sustancias volátiles. Posteriormente, es activado mediante un agente oxidante, los agentes más utilizados en la activación física son el vapor de agua, seguido del dióxido de carbono y el aire, a una temperatura del orden entre 700 °C y 900 °C, generalmente superior a la alcanzada en la etapa de carbonización, durante tiempos entre 30 minutos y varias horas. Durante la activación se produce una reacción entre el gas y los átomos de carbono más

reactivos, es decir, los más insaturados, eliminándose como monóxido de carbono. La pérdida selectiva de átomos de carbono produce un ensanchamiento de la porosidad, de forma que los microporos del carbonizado se hacen accesibles a las sustancias, y aumenta el volumen de poros a medida que se prolonga la activación.

También es posible preparar un carbón activado en una sola etapa de carbonización-activación. Es lo que se conoce como activación química. Este tipo de activación consiste en adicionar un agente activante al precursor antes de realizar la carbonización, con el fin de reducir la formación de materia volátil y alquitranes para evitar la obstrucción de los poros consiguiendo también un aumento en el rendimiento en carbono sólido. En primer lugar, se mezcla el precursor con el agente activante durante varias horas generalmente con agitación.

Las temperaturas de activación empleadas varían en función del agente activante empleado, y suelen ir desde 200 °C a 900 °C, en el caso del H_3PO_4 se emplean temperaturas de activación más bajas que para otros agentes activantes. En la mayoría de los casos la activación química de los carbones se realiza bajo atmósfera inerte, haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través de la mezcla, pero puede utilizarse una atmósfera oxidante. En este tipo de activación es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón para eliminar los restos de agente activante, esta etapa se puede realizar con agua destilada o mediante un soxhlet. La activación química es el tipo de activación más utilizado cuando el precursor es un material lignocelulósico debido a las altas áreas superficiales que se obtienen generalmente. Sin embargo, la activación física de materiales lignocelulósicos se sigue empleando a escala industrial para la preparación de carbones activados debido a que, al no requerir agentes químicos para la activación, está resulta más económica y menos contaminante (Martínez de Yuso Ariza, 2012)

1.2.2 Procesos de adsorción y desorción

En términos generales el proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles presentes en la interfase de una disolución a través de una superficie líquida o sólida. Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido o del líquido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. El sólido se denomina adsorbente y el soluto a adsorber se denomina adsorbato.

La adsorción es un fenómeno de superficie: Las moléculas, átomos o iones adsorbidos están confinados en la superficie de los poros del sólido, unidos por fuerzas de Van der Waals, o por verdaderos enlaces químicos. Solamente los sólidos que posean una superficie específica elevada serán adsorbentes de interés (el carbón activo es uno de ellos, ya que por ejemplo 1 gramo de este dispone de una superficie de adsorción de más de 1000 m²).

La operación contraria a la adsorción se llama desorción. Esta operación se realiza comúnmente para la regeneración del lecho sólido colmatado de soluto (y para la recuperación del soluto adsorbido en caso de que este sea de interés económico), (Francés Pérez, 2013).

La adsorción puede ser de dos tipos:

- a. Física (denominada fisiadsorción o de van der Waals).
- b. Química (denominada quimiadsorción o adsorción activada).

La adsorción física se caracteriza por estar asociada a bajos calores de adsorción, del orden de 5 a 10 kcal/mol de sustancia adsorbida y, además, por el hecho de que el equilibrio de adsorción es reversible y se establece rápidamente.

El caso de la quimiadsorción se presenta cuando existe una unión química verdadera o enlace entre las moléculas del adsorbato y los centros activos del adsorbente. En este caso el adsorbato está más fuertemente unido que en la adsorción física y los valores de los calores de adsorción varían entre 10 y 100 kcal/mol de adsorbato. A medida que aumenta la temperatura, la adsorción física entre un gas y un sólido puede convertirse en química. La quimiadsorción no es reversible y es necesario elevar bastante la temperatura para que ocurra la desorción, (Matos Tamayo & Hing Cortón, 2010).

1.2.2.1 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el sorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución. Existen distintos tipos de isotermas entre las cuales las de uso más frecuente se encuentran las isotermas de Langmuir y Freundlich, (Valencia, s.a).

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con Matos Tamayo & Hing Cortón, (2010) como se muestra en la figura 1.1:

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimiadsorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Supongamos un capilar según la figura siguiente con un diámetro variable. El sitio donde primeramente aparece la condensación capilar será donde, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, el radio sea menor, es decir en a. El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación en a y en aquellos otros puntos que les corresponda según la ecuación de Kelvin. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este lleno. En cambio, para la desorción el proceso es completamente diferente. Supongamos que el capilar se ha vaciado hasta a y tenemos una P de equilibrio según la ecuación de Kelvin. A esta presión debería haberse ya evaporado el líquido situado en el punto b, ya que el radio es mayor. Sin embargo, el sitio por donde puede evaporarse el líquido es por a. Pero en a la presión de vapor es menor ($r_a < r_b$) y, por consiguiente, no habrá evaporación. Así, hasta que la presión exterior disminuya al valor apropiado no se producirá el vaciado de golpe de todo el capilar. El proceso de desorción no es de equilibrio mientras que el de adsorción si, de ahí la histéresis.

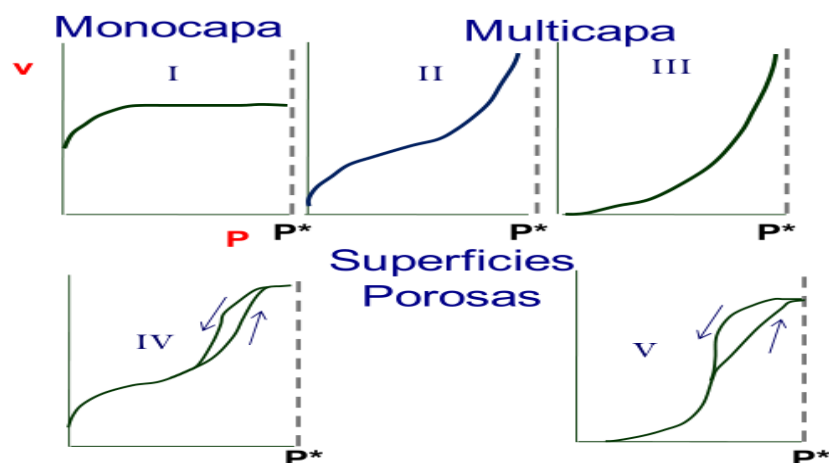


Figura 1.1 Los cinco tipos de isothermas que se han observado experimentalmente

1.2.2.1.1 Isothermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich.

Los modelos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich se ajustan a los datos de isothermas de adsorción para la descripción del equilibrio. La isoterma Freundlich es un modelo empírico y se basa en una adsorción multicapa, con distribución no uniforme de adsorción, calor y afinidades sobre la superficie heterogénea y en forma lineal está dada por:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (1.1)$$

Donde K_F está relacionado con la capacidad de adsorción y n está relacionado con la intensidad de adsorción.

La isoterma de Langmuir se basa en un modelo teórico y supone una adsorción en monocapa sobre una superficie adsorbente energéticamente homogénea que contiene un número finito de sitios de adsorción. No tiene en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas. Puede ser representado por la siguiente ecuación lineal:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{c_e} \quad (1.2)$$

Donde q_m y K_L son constantes relacionadas con la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y la energía de adsorción (L/mg), respectivamente.

La ecuación de la isoterma Langmuir-Freundlich representa la combinación del comportamiento de Langmuir y Freundlich a través de:

$$q_e = \frac{q_{mLF} (K_{LF} c_e)^{n_{LF}}}{(K_{LF} c_e)^{n_{LF}} + 1} \quad (1.3)$$

Donde q_m , K_{LF} y n_{LF} son la capacidad máxima de adsorción (mg/g), la energía de adsorción (L/mg) y la intensidad de adsorción para el modelo de Langmuir-Freundlich.

Conclusiones del capítulo I

El análisis del estado del arte sobre el uso de los materiales lignocelulósicos para la producción de carbones activados (entre ellos las cascavas de café y cacao) y el empleo de adsorbentes en la remoción de iones metálicos permitió establecer los siguientes aspectos:

- La remoción del adsorbato está determinada por tres factores fundamentales: características de adsorbente, características del medio sobre el cual se absorbe y las condiciones de operación.
- Resulta favorable desde el punto de vista ecológico y económico el uso de los desechos agroindustriales como materia prima altamente provechosa para la producción de carbón activo.
- No se han determinado las condiciones de operación (temperatura, tiempo de activación y volumen de agente activante) que permitan maximizar el rendimiento de carbón activado (a partir de biomasa de café y cacao) y la remoción de níquel (II) de soluciones acuosas.

II MATERIALES Y MÉTODOS

En el capítulo se muestran los principales materiales, métodos y técnicas analíticas empleadas durante la investigación, se describen también los procedimientos experimentales y metodologías para el análisis de los resultados.

2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados

En el epígrafe se relacionan los materiales, reactivos, utensilios y equipos utilizados durante la investigación.

2.1.1 Materiales

Soluciones de sulfato de níquel (II)

La solución de metal se preparó disolviendo 22,39 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 1 L de agua *Milli-Q* para obtener una solución madre de níquel de 5000 mg/L. Todas las demás soluciones se prepararon diluyendo esta solución madre. El pH de la solución se ajustó con solución de NaOH 0,1 mol/L o HCl 0,1 mol/L. La concentración de iones de níquel se determinó usando un espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente empleando un dispositivo Perkin Elmer Optima 3000 DV ICP-AES con una configuración de plasma axial (figura 2.1).



Figura 2.1 Dispositivo Perkin Elmer Optima 3000 DV ICP-AES con configuración de plasma axial

Cascarillas de café y cacao

Las cascarillas de café y cacao fueron adquiridas de la región Oriental de Cuba. Las cascarillas de café fueron recolectadas de 3 despulpadoras localizadas entre Segundo Frente y la zona montañosa de Nipe-Sagua-Baracoa (alrededor de 1000 g en cada despulpadora) durante el procesamiento del grano. Para las cascarillas de cacao 6 muestras (alrededor de 500 g cada una) fueron recogidas de la fábrica de chocolate ubicada en Baracoa durante días normales de operación. Cada muestra fue recogida con un tiempo de separación de 15 días una de la otra. Para obtener una muestra homogénea y representativa las cascarillas recolectadas fueron homogenizadas utilizando el método cuarteo de cono y anillo, en correspondencia con la norma AASHTO T 248 (Standard Method of Test for Reducing Samples of Aggregate to Testing Size, 2014) hasta alcanzar un cantidad final de 600 g para cada material. Las muestras de cascarillas de café y cacao se muestran en la figura 2.2.



(a)



(b)

Figura 2.2 Materias primas para producir carbón activado: (a) cáscaras de café, (b) cáscaras de semillas de cacao

2.1.2 Reactivos

A continuación, se muestran los reactivos utilizados durante las pruebas experimentales:

- ❖ Sulfato de níquel heptahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
- ❖ Ácido clorhídrico concentrado (65 %).
- ❖ Hidróxido de sodio (NaOH).
- ❖ Solución de ácido clorhídrico (0,1 mol/L).
- ❖ Solución de hidróxido de sodio (0,1 mol/L).

2.1.3 Equipos y utensilios

Los equipos y utensilios empleados durante la investigación fueron los siguientes:

- ❖ Balanza analítica Sartorius. BP 221S, d=0,1 mg.
- ❖ Estufa de calefacción eléctrica. Modelo DHG - 9146A. 220V. Rango de temperatura: 0 – 400 °C.
- ❖ Agitador magnético con calefacción MC - 8, Bunsen. 230V. 50 Hz.
- ❖ pH-metro Nahita. Modelo No. 903.
- ❖ Espectrofotómetro por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).
- ❖ Reactor de pirólisis.
- ❖ Reactor de activación.
- ❖ Papel de filtro. Filtración lenta. No. 390 Ø 12,5 cm.
- ❖ Equipamiento común de laboratorio.

2.1.4 Producción del carbón activado de cascarillas de café y cacao

Para la producción de carbón activado de cascarillas de café y cacao, las muestras fueron pirolizadas primeramente en una atmósfera libre de oxígeno (N₂) en un reactor a escala de laboratorio (figura 2.3). Para cada experimento, se introduce una cantidad conocida de muestra en el reactor (300 g). Después de que el reactor se sella y se coloca bajo una corriente de nitrógeno (2 x 70 ml/min), el reactor se calienta con una velocidad de 10 °C/min a 450 ° C y luego se mantiene durante un período isotérmico de una hora para completar el proceso de pirólisis. La muestra se mantiene continuamente en movimiento con un tornillo sinfín o de Arquímedes para lograr una distribución de calor uniforme. El reactor se calienta con una manta calefactora adaptada especial (figura 2.4), y la temperatura se comprueba usando un termopar ubicado dentro del reactor. Durante el tratamiento térmico, la muestra se somete a un craqueo térmico y volatilización. Los gases que se forman salen del reactor y se recogen en el paso de una unidad de condensación. La fracción condensada es aceite pirolítico. El carbón formado permanece en el reactor y los gases no condensables abandonan el sistema. El carbón se activa por activación física mediante vapor en un segundo paso.

Las figuras que en lo adelante presenten el texto en idioma inglés son de origen bibliográfico de dicho idioma. Las figuras restantes que tengan la misma característica es porque los equipos con los que se trabajó en la investigación son de software que arrojan los resultados en inglés. Para cada caso se establece un glosario terminológico (al inicio del trabajo) con el equivalente en español y el número de la figura a la que corresponde.

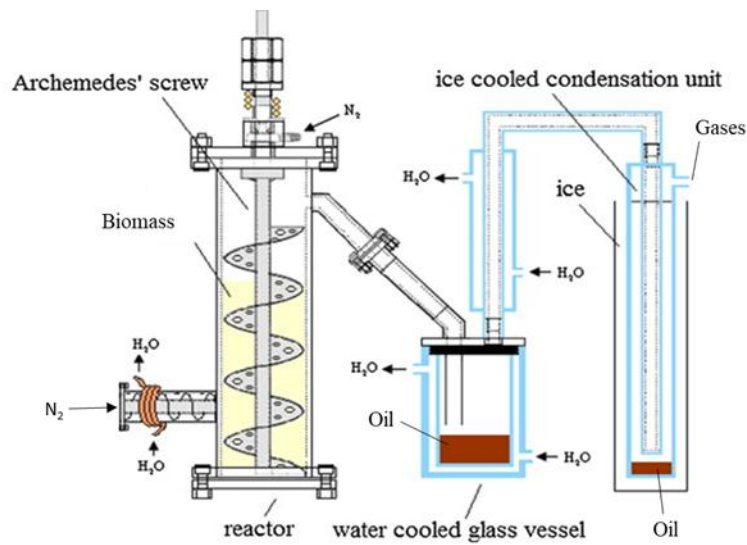


Figura 2.3 Esquema del proceso de pirólisis



Figura 2.4 Manta calefactora especial

Para la activación, se introducen 8 g de carbón en un reactor que contiene un tubo de cuarzo horizontal (figura 2.5) y se fija con dos tapones de lana de vidrio. El carbón se calienta bajo una atmósfera de N_2 a una temperatura de activación preseleccionada a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (figura 2.6). A una temperatura de activación fija, la atmósfera cambia de N_2 a vapor de agua para completar el proceso de activación para un tiempo de activación dado (figura 2.7).

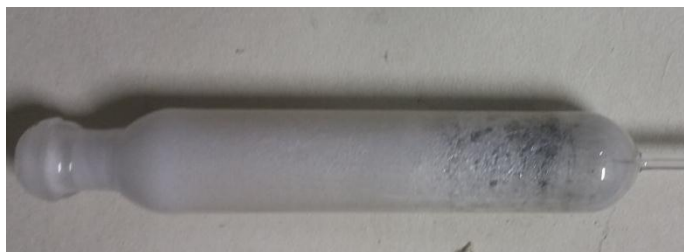


Figura 2.5 Tubo de cuarzo para la activación

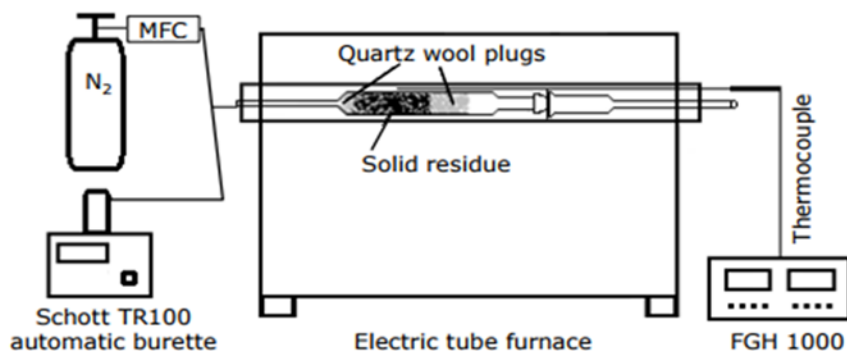


Figura 2.6 Esquema del proceso de activación



Figura 2.7 Diagrama de obtención del carbón activo fabricado en la investigación

El rendimiento (%) de las cáscaras de café de carbón activado (HAC) y el carbón activado de las cáscaras de semilla de cacao (CAC) se calcula en base a la siguiente ecuación:

$$Y = \frac{m_{AC}}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Donde m_{AC} (g) es el peso seco del carbón activado y m_0 (g) es el peso seco del carbón.

2.2 Métodos experimentales

En el epígrafe se presentan los métodos experimentales empleados en la investigación.

2.2.1 Diseño experimental

Los métodos experimentales utilizados en el diseño experimental son:

2.2.1.1 Diseño factorial 2k

El diseño factorial es ampliamente utilizado en experimentos que involucran varios factores donde es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores en una respuesta. El diseño 2k proporciona el menor número de ensayos con los que se pueden estudiar k factores en un diseño factorial completo.

El programa *Design Expert Software* versión 10 fue utilizado para elaborar el diseño experimental y el análisis de los datos obtenidos experimentalmente (figura 2.8). En esta investigación se utilizó un diseño factorial completo de tres factores y dos niveles (alto y bajo +1 y - 1) (2^3 ensayos). Dos respuestas (el rendimiento y el promedio de capacidad de adsorción) se optimizaron simultáneamente mediante el estudio de los factores: la temperatura de activación, el tiempo de activación y la cantidad de agua añadida (para producir vapor) en los niveles que se muestran en la Tabla 1. El análisis de varianza (ANOVA) fue utilizado para medir la magnitud de los efectos de los factores estudiados en las respuestas del sistema.

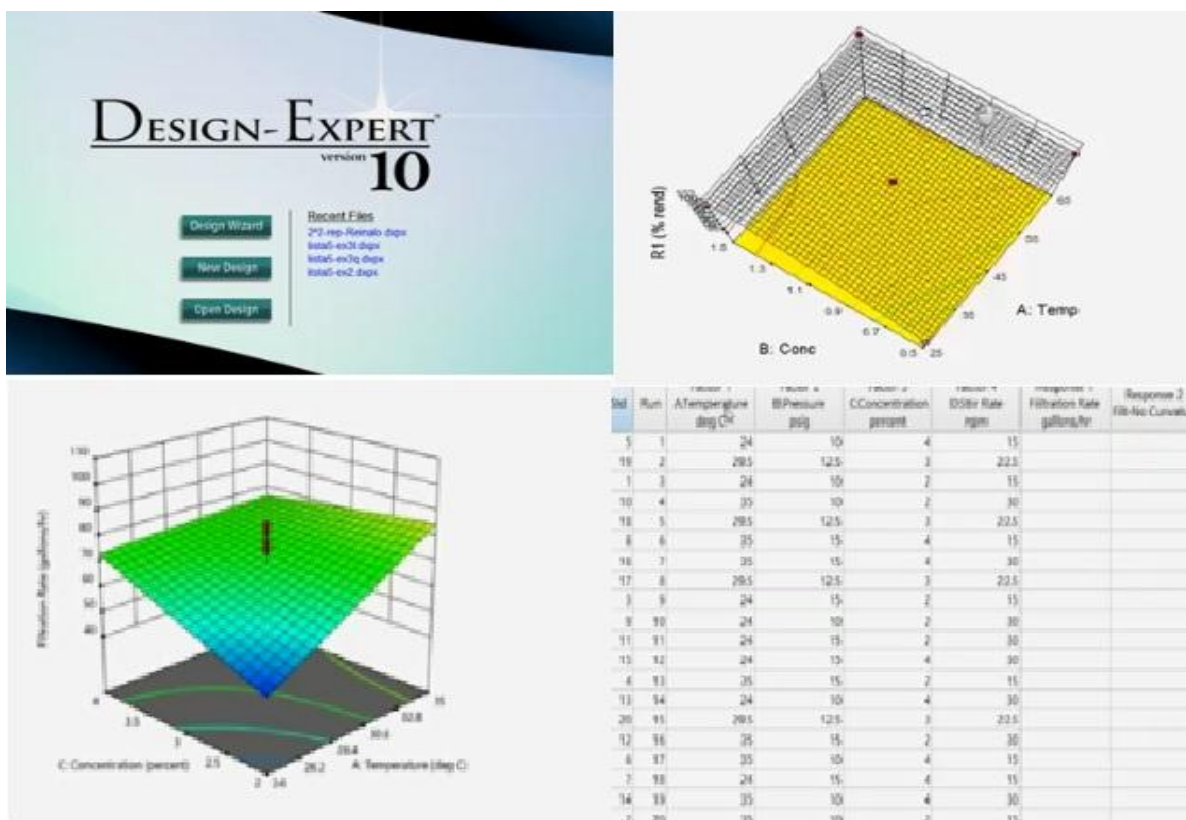


Figura 2.8 Design Expert Software versión 10

Tabla 1 Variables independientes y sus niveles codificados para diseño factorial (Vanreppelen, *et al*, 2013)

Variables	Notación	Unidad	Rango y Niveles		Código de respuesta	
			-1	+1	Rendimiento (%)	Q _{exp}
Temperatura	A	° C	850	900	R1	R2
Tiempo de Activación	B	Min	30	45		
Agua añadida	C	ML	10	15		

2.2.1.2 Optimización de múltiples respuestas

Se utilizó la optimización de respuestas múltiples usando la función de deseabilidad (propuesta por Harrington, y posteriormente optimizada por Derringer y Suich en 1980), la cual es una técnica de optimización para una o múltiples respuestas y ha sido utilizada por muchos investigadores. El proceso de deseabilidad contiene tres etapas: (1) predicción de respuestas sobre la variable dependiente ajustando las respuestas observadas usando una

ecuación basada en los niveles de las variables independientes, (2) encontrar los niveles de las variables independientes que producen simultáneamente el pronóstico más deseable respuestas sobre las variables dependientes y (3) maximizar la deseabilidad general con respecto a las variables controlables (Roosta, Ghaedi, Daneshfar, & Sahraei, 2014).

Para combinar las respuestas múltiples en una única función que se puede maximizar, se define primero una función de deseabilidad para cada respuesta $d_i(\hat{y}_i)$. La función de deseabilidad $d_i(\hat{y}_i)$ muestra el valor de deseabilidad en una escala de 0 a 1 (menor deseabilidad a la más alta deseabilidad). Cuando las n variables se convierten en funciones de deseabilidad, se combinan en una función de deseabilidad general conocida como Deseabilidad global (D), usando la siguiente ecuación:

$$D = (d_1^{r_1} \times d_2^{r_2} \times \dots \times d_n^{r_n})^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad (2.2)$$

Donde r_i es la importancia relativa entre las n variables y las respuestas con el objetivo $i = 1, 2, \dots, n$.

La función de deseabilidad $d_i(\hat{y}_i)$ toma algunas de las tres formas siguientes, en dependencia de si la respuesta debe maximizarse, minimizarse o alcanzar un valor objetivo, dentro de un rango adecuado de valores de respuesta por $(U_i - L_i)$. Donde U_i es el valor superior aceptable para la respuesta y L_i es el más bajo. Además, si la respuesta tiene que maximizarse, $d_i(\hat{y}_i)$ se describe mediante la ecuación (2.3) y para minimizarse se emplea la ecuación (2.4).

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{U_i - L_i} \right)^s & \text{if } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 1 & \text{if } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (2.3)$$

Donde s define la forma de la función y es un valor de potencia llamado "peso", establecido por el analista para determinar qué tan significativo es para $\hat{y}_i$ estar cerca del máximo.

La ecuación para minimizar $d_i(\hat{y}_i)$ es:

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 1 & \text{if } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{U_i - \hat{y}_i(x)}{U_i - L_i} \right)^t & \text{if } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (2.4)$$

Donde t es el peso para determinar qué tan significativo es para $\hat{y}_i$ estar cerca del mínimo.

Cuando un valor objetivo T_i es la mejor respuesta deseable, la configuración de la función es:

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{bmatrix} 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x)-L_i}{T_i-L_i}\right)^s & \text{if } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq T_i \\ 1 & \hat{y}_i(x) = T_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x)-U_i}{T_i-U_i}\right)^t & \text{if } T_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{if } \hat{y}_i(x) > U_i \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

2.2.1.3 Isotermas de adsorción

Las pruebas de isotermas de adsorción se realizaron utilizando 25 mg de dosis de adsorbente y 50 ml de solución de níquel (II) (10, 20, 30, 40 y 50 mg/L de concentración inicial) en un Erlenmeyer de 250 mL. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 ± 1 °C, pH de la solución de 6 y velocidad de agitación 50 rpm, durante 24 h de tiempo de contacto, en base a unos estudios previos (Hernández Rodríguez, *et al*, 2018). Después de cada experimento, la solución se filtra y se determina la concentración de níquel (II).

La cantidad de níquel (II) adsorbido q_e (mg/g) en equilibrio, se calcula usando la ecuación siguiente:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2.6)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g), m es la masa de adsorbente utilizado (g), V es el volumen de solución (L), c_0 y c_e son las concentraciones iniciales y de equilibrio del níquel (II) (mg/L). El promedio de capacidad de adsorción (q_{exp}) determinado fue utilizado como respuesta del sistema (Tabla 1).

Para determinar los parámetros de los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich se emplearon las ecuaciones 1.1 – 1.3 y el programa Origen 6.1.

A continuación, se realiza la caracterización de los adsorbentes preparados en condiciones óptimas.

2.2.1.4 Análisis textural de los carbones activados

El análisis textural de los materiales adsorbente se realizó mediante adsorción de N₂ y CO₂, en un aparato *Autosorb iQ* (*Quantachrome Instruments*) (figura 2.9). Las muestras se desgasificaron durante la noche a 300 °C antes de la adsorción de N₂ y durante 5 h a 300 °C antes de la adsorción de CO₂ a alto vacío. El área superficial (S_{BET}) se calculó a partir de los datos de isoterma de adsorción de N₂ usando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). La cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de $p/p_0 = 0,968$ se usó para determinar el volumen total de poro (V_T). Las isotermas N₂ en el rango p/p_0 de 0,0005 a

0,96 reflejan la adsorción que tiene lugar en los mesoporos (poros con un ancho de 2-50 nm) y en los microporos mayores de 0,7 nm. El volumen de microporos (V_{DR, N_2}) y el tamaño promedio de microporos (L_{0, N_2}) se estimaron aplicando las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Stoeckli, respectivamente, a datos recolectados a bajas presiones ($p/p_0 < 0,015$). La relación $V_{DR, N_2} / V_T$ se usó para evaluar la contribución de los microporos al volumen total de poro. El análisis de Teoría de Densidad Funcional de Quenched (QSDFT por sus siglas en inglés) se aplicó a las isothermas de adsorción de N_2 para determinar la distribución del tamaño de poro (PSD por sus siglas en inglés).

Las isothermas de CO_2 a presión relativa baja $p/p_0 < 0,1$ corresponden a la adsorción que tiene lugar en los microporos estrechos en el intervalo de 0,4 a 0,8 nm (ultramicroporos). Estos datos de isothermas se utilizan para calcular el volumen de ultramicroporos (V_{DR, CO_2}) y el tamaño de ultramicroporos (L_{0, CO_2}) mediante las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Stoeckli, respectivamente. Asumiendo la presencia de ultramicroporos en forma de hendidura, la superficie de sus paredes se determinó a partir de la siguiente ecuación: $S_{CO_2} (m^2/g) = 2000 V_{DR, CO_2} / L_{0, CO_2}$. El PSD también se calcula a partir de los datos de la isoterma de CO_2 mediante la aplicación de la Teoría de Densidad Funcional No-Local (NLDFT por sus siglas en inglés) para caracterizar los ultramicroporos.

Ecuaciones de BET (Brunauer, Emmett y Teller) y Dubinin-Radushkevich empleadas para el análisis textural

La isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller) permite determinar el área de superficie específica (S_{BET}) a partir de datos de isoterma de adsorción de una sustancia determinada. En la teoría de BET se amplía la teoría del modelo de monocapa de Langmuir mediante la introducción de ciertas suposiciones, que incluyen adsorción en multicapa y la condensación capilar (ecuación 2.7).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.7)$$

Donde V es la cantidad de soluto adsorbida en cm^3 , P_0 es la presión de vapor de líquido puro en mmHg, V_m es la adsorción máxima, cuando se forma la monocapa en cm^3 , C es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las multicapas y p/p_0 es la presión relativa.

La teoría de Dubinin-Radushkevich se basa en una serie de suposiciones ya fundamentadas con anterioridad por el científico Polanyi. La misma considera que "los microporos se

caracterizan por el llenado del volumen de los mismos con adsorbato como líquido en un proceso de adsorción física, por lo que se desecha el concepto de superficie específica por carecer de sentido físico”. La ecuación conocida como ecuación de Dubinin-Radushkevich es:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \frac{p_0}{p} \quad (2.8)$$

Donde V es el espacio de adsorción, V_0 es el volumen total de microporos en el sólido, p_0/p es la presión relativa durante la adsorción y D es una constante de valor:

$$D = 2,303 \frac{K}{\beta^2} (RT)^2 = 0,43B \frac{T^2}{\beta^2} \quad (2.9)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad, K es una constante que caracteriza la distribución gaussiana de tamaños de poros, T es la temperatura de adsorción, R la constante universal de los gases ideales ($62,363 \text{ mmHg} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$) y B es una constante cuyo valor es $B = 2,303^2 R^2 K$.

2.2.1.5 Análisis elemental e infrarrojo de los carbones activados

El análisis elemental de carbono (C), nitrógeno (N), hidrógeno (H), azufre (S) y oxígeno (O) (por diferencia) se llevó a cabo utilizando un analizador de elementos *Thermo Electron Flash EA1113 con BBOT (2,5-bis (5-terc-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno* con la fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) como estándar para la calibración. Las mediciones del espectro infrarrojo por reflectancia atenuada (ATR-FTIR por sus siglas en inglés) se llevaron a cabo con un *Bruker Vertex 70* equipado con un detector DTGS. Las muestras secas se miden directamente en el rango de número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} utilizando un accesorio *PIKE*.



Figura 2.9 Autosorb iQ (Quantachrome Instruments)

Conclusiones del capítulo II

- ✧ El diseño 2^k proporciona el menor número de ensayos con los que se pueden estudiar k factores en un diseño factorial completo.
- ✧ El programa computacional *Design Expert* permite evaluar el efecto de las variables independientes (temperatura, tiempo de activación y cantidad de agua añadida) en las respuestas del sistema (rendimiento y capacidad de adsorción), además de proporcionar la optimización múltiple de las mismas.
- ✧ El análisis de varianza permite identificar cuales variables y sus interacciones tienen efectos significativos sobre el sistema y reducir los términos insignificantes del modelo proporcionando durante la optimización de las respuestas del sistema.

III ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En el acápite se presentan y analizan los resultados de la investigación mediante fundamentos científicos que permiten dar solución al problema planteado.

3.1. Diseño de experimentos y evaluación del modelo estadístico

Las tablas 2-3 muestran los resultados experimentales basados en el diseño factorial completo para HAC y CAC. Las 16 corridas representan la posible combinación de factores codificados de forma aleatoria con una réplica. Se muestran las respuestas observadas y predichas para la capacidad de adsorción y el rendimiento para el carbón activado de cascarilla de café (HAC) y el de cascarilla de cacao (CAC).

Tabla 2 Diseño experimental basado en diseños factoriales completos con una réplica para el HAC.

No.	Variables Independientes			Respuestas					
	A	B	C	R1(rendimiento, %)			R2 (qe, mg/g)		
				Observado	Predicho	Residual	Observado	Predicho	Residual
1	-1	1	-1	49,44	49,19	0,25	51,13	51,34	-0,21
2	-1	-1	-1	53,98	53,28	0,70	50,55	50,55	0,00
3(*,1)	-1	1	-1	48,95	49,19	-0,24	51,56	51,34	0,22
4	1	1	-1	37,28	37,66	-0,38	50,95	51,27	-0,32
5	1	-1	1	34,28	34,91	-0,63	50,39	50,22	0,17
6	1	1	1	28,39	28,30	0,0	51,11	51,13	-0,02
7	-1	-1	1	55,93	55,05	0,88	49,00	48,82	0,18
8	1	-1	-1	42,76	42,50	0,26	50,55	50,55	0,00
9(*,4)	1	1	-1	38,04	37,66	0,38	51,60	51,27	0,33
10	-1	1	1	43,18	42,43	0,75	50,27	50,28	0,01
11(*,6)	1	1	1	28,20	28,30	-0,0	51,16	51,13	0,02
12	-1	1	1	41,67	42,43	-0,76	50,28	50,28	0,01
13(*,8)	1	-1	-1	42,24	42,50	-0,26	50,55	50,55	0,00
14(*,7)	-1	-1	1	54,17	55,05	-0,88	48,64	48,82	-0,18
15(*,5)	1	-1	1	35,53	34,91	0,63	50,05	50,22	-0,17
16(*,2)	-1	-1	-1	52,58	53,28	-0,70	50,55	50,55	0,00

(*,#) réplica de la corrida #, ejemplo: (*,1) réplica de la corrida 1

Tabla 3 Diseño experimental basado en diseños factoriales completos con una réplica para CAC.

No.	Variables			Respuestas					
	Independientes			R1 (rendimiento %)			R2 (q _e mg/g)		
	A	B	C	Observado	Predicho	Residual	Observado	Predicho	Residual
1	1	1	-1	41,89	41,46	0,43	57,71	57,34	0,37
2(*,1)	1	1	-1	41,03	41,46	-0,43	56,97	57,34	-0,37
3	1	1	1	40,10	39,66	0,44	58,82	58,88	-0,06
4	1	-1	-1	53,72	54,27	-0,55	51,81	52,20	-0,39
5	-1	-1	-1	66,12	66,05	0,07	50,00	50,21	-0,21
6(*,5)	-1	-1	-1	65,98	66,05	-0,07	50,42	50,21	0,21
7	-1	-1	1	52,28	53,34	-1,06	53,37	53,13	0,24
8	-1	1	1	47,60	47,00	0,60	57,54	57,27	0,27
9(*,7)	-1	-1	1	54,40	53,34	1,06	52,89	53,13	-0,24
10(*,8)	-1	1	1	46,39	47,00	-0,61	57,01	57,27	-0,26
11(*,4)	1	-1	-1	54,83	54,27	0,56	52,60	52,20	0,40
12	-1	1	-1	53,48	53,78	-0,30	55,35	55,55	-0,20
13(*,12)	-1	1	-1	54,07	53,78	0,29	55,75	55,55	0,20
14(*,3)	1	1	1	39,23	39,66	-0,43	58,95	58,88	0,06
15	1	-1	1	43,49	44,33	-0,84	57,17	57,09	0,0
16(*,15)	1	-1	1	45,16	44,33	0,83	57,02	57,09	-0,0

(*,#) réplica de la corrida #, ejemplo: (*,1) réplica de la corrida 1

El efecto de los factores (variables independientes) y sus interacciones en ambas respuestas se puede representar por una relación empírica expresada a través de una ecuación lineal. Los modelos matemáticos codificados obtenidos a partir del diseño experimental factorial completo 2^3 se expresan mediante las ecuaciones (3.1-3.4):

$$R1_{HAC} = 42,91 - 7,07A - 3,52B - 2,74C + 0,66AB - 1,50AC - 1,29BC + 0,85ABC \quad (3.1)$$

Pronosticado $R^2=0,9958$ y ajustado $R^2=0,9922$

$$R2_{HAC} = 50,52 + 0,27A + 0,49B - 0,41C - 0,076AB + 0,29AC + 0,11BC - 0,059ABC \quad (3.2)$$

Pronosticado $R^2=0,9562$ y ajustado $R^2=0,9179$

$$R1_{CAC} = 49,99 - 5,05A - 4,51B - 3,90C + 0,14AB + 0,97AC + 1,76BC + 0,28ABC \quad (3.3)$$

Pronosticado $R^2=0,9944$ y ajustado $R^2=0,9894$

$$R2_{CAC} = 55,21 + 1,17A + 2,05B + 1,38C - 0,32AB + 0,22AC - 0,57BC - 0,27ABC \quad (3.4)$$

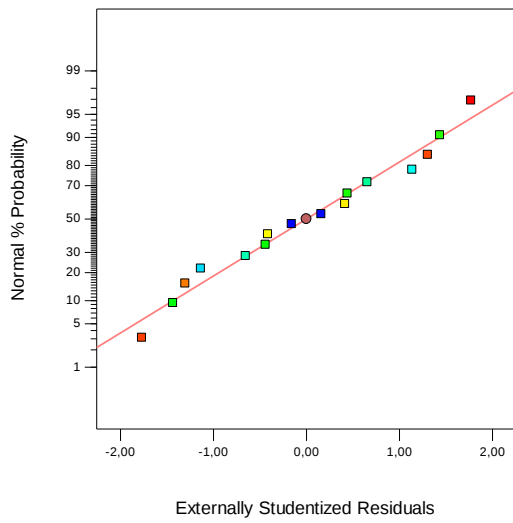
Pronosticado $R^2=0,9921$ y ajustado $R^2=0,9851$

El coeficiente de correlación R^2 es una medida de la calidad de los modelos desarrollados para predecir la respuesta del sistema. La diferencia en R^2 ajustado (una medida de la cantidad de variación en la media explicada por el modelo) y R^2 pronosticado (una medida de la variación de la data explicada por el modelo) debe ser de aproximadamente 0,20 el uno del otro. En el estudio, todos los R^2 pronosticados están en acuerdo razonable con R^2 ajustado. Los modelos se pueden usar para navegar por el espacio de diseño.

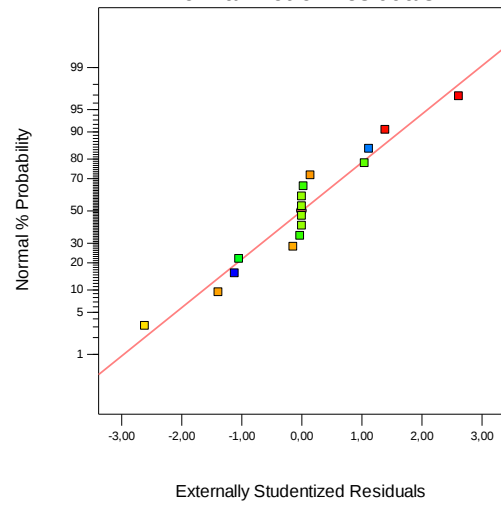
La normalidad de los datos se comprueba graficando la probabilidad normal frente a residuales externamente studentizados (figura 3.1). Como los puntos de datos en el diagrama son aproximados a una línea recta, los datos se distribuyen normalmente.

Los signos negativos en las ecuaciones (3.1-3.4) muestran efectos antagónicos, mientras que los signos positivos muestran efectos sinérgicos. La figura 3.2 ilustra la perturbación en las respuestas del sistema con el cambio en los niveles de los factores codificados desde el punto de referencia. Para el rendimiento (R1) el incremento en los factores estudiados tiene un efecto negativo para ambos adsorbentes, mientras que para la capacidad de adsorción (R2) el aumento de los factores A (temperatura) y B (tiempo de activación) tiene un efecto positivo. La influencia de C (cantidad de agua) depende de la materia prima utilizada para la producción de carbones activados. Su aumento tiene una consecuencia negativa para la capacidad de adsorción de HAC y lo contrario para CAC.

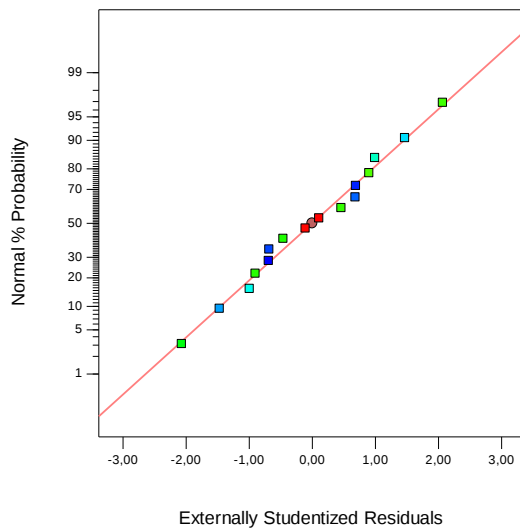
El efecto de la temperatura y el tiempo de activación en las respuestas del sistema puede explicarse de la siguiente manera: a medida que aumentan la temperatura y el tiempo de activación, se desarrollan nuevos poros como resultado de la liberación de la materia volátil y la ampliación de los poros existentes permite aumentar la capacidad de adsorción hasta alcanzarse condiciones óptimas. Sin embargo, esto causa una disminución en el rendimiento. El incremento de la cantidad de agua agregada (como vapor) produce la apertura de nuevos poros en la estructura de carbono, pero los flujos más altos pueden dañar o destruir parte de la matriz de los carbones activados.



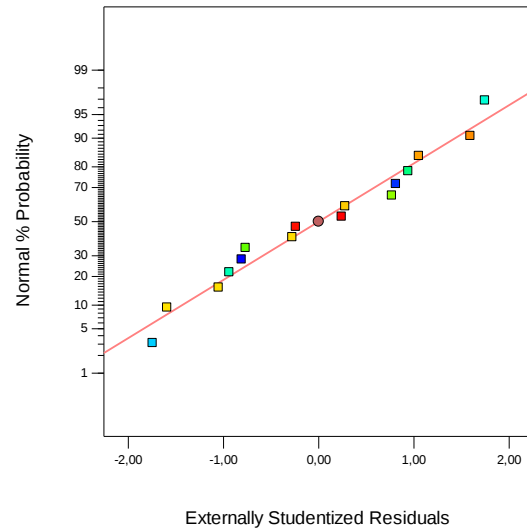
a)



b)



c)



d)

Figura 3.1 Probabilidad normal versus residuales externamente studentizados: a) R1 de HAC, b) R2 de HAC, c) R1 de CAC, d) R2 de CAC

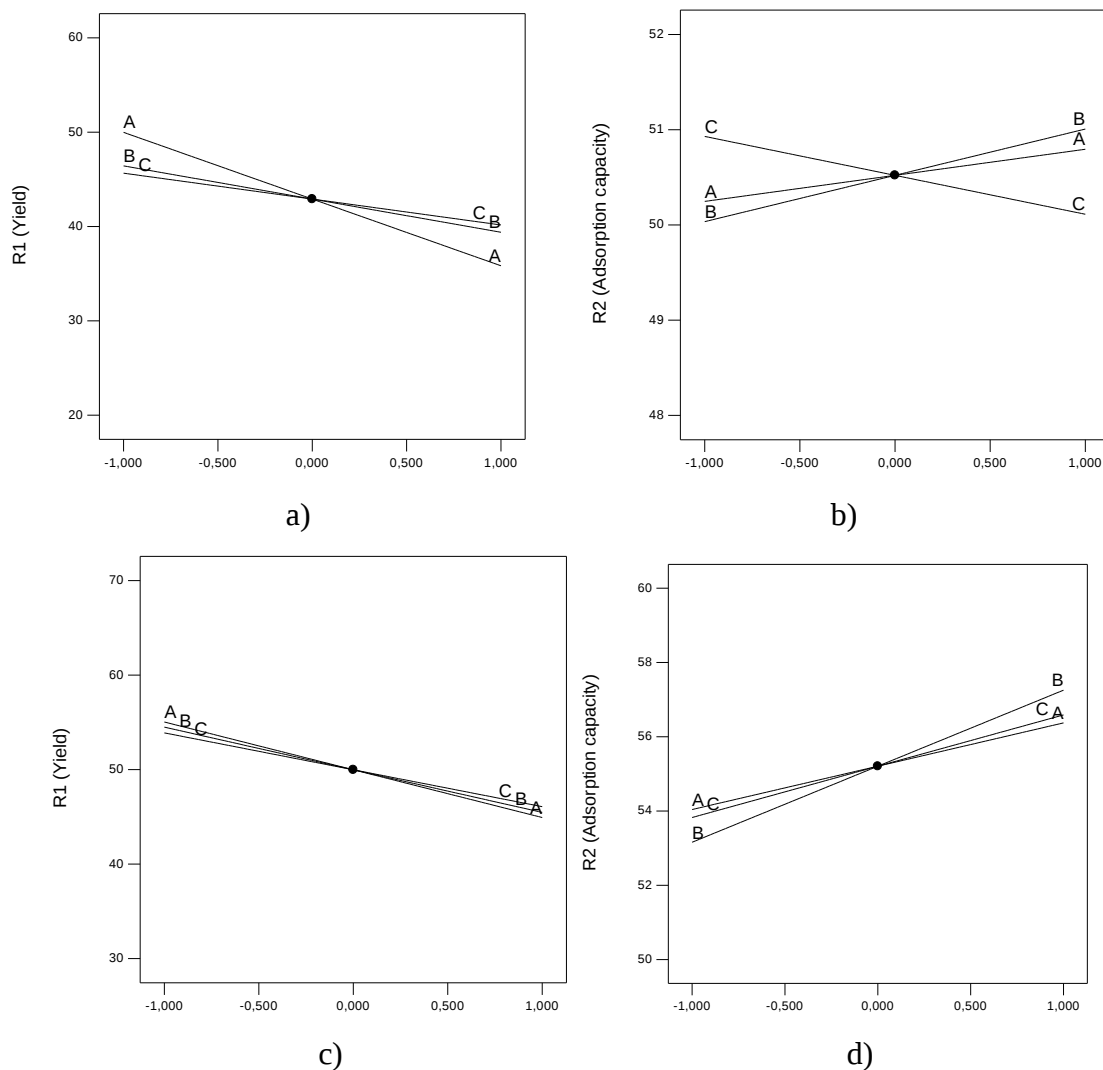


Figura 3.2 Perturbación en las respuestas del sistema por el cambio de los niveles de los factores A, B y C: a) y b) HAC, c) y d) CAC

3.2. Análisis de varianza (ANOVA)

La importancia de los efectos del modelo y sus interacciones en las respuestas del sistema se estudiaron mediante el análisis de varianza (ANOVA). ANOVA es una técnica estadística que subdivide la variación total de los datos en módulos relacionados con fuentes definidas de variación, con el objetivo de probar hipótesis sobre los parámetros del modelo. La suma de cuadrados (SS) cuantifica su importancia en el proceso y los valores probabilidad $P < 0,05$ indican que los términos del modelo son significativos. Como muestra la tabla 4, los efectos principales y sus interacciones tienen un mayor impacto en R1 que en R2 para ambos adsorbentes. Los modelos, los efectos principales y sus

interacciones son significativos, a excepción de los efectos AB y ABC para $R1_{CAC}$ y $R2_{HAC}$. Entre todas las variables significativas, la temperatura (A) tiene el mayor efecto sobre la respuesta R1 para HAC y CAC (figura 3.2a, 3.2c). Mientras que para la respuesta R2, el tiempo de activación (B) tiene el mayor efecto para ambos carbones activados (figura 3.2b, 3.2d). Después de eliminar los términos insignificantes, los modelos resultantes $R2_{HAC}$ y $R1_{CAC}$ se pueden expresar como (basados en la tabla 4):

$$R2_{HAC} = 50,52 + 0,27A + 0,49B - 0,41C + 0,29AC \quad (3.5)$$

$$R1_{CAC} = 49,99 - 5,05A - 4,51B - 3,90C + 0,97AC + 1,76BC \quad (3.6)$$

Las ecuaciones para $R1_{HAC}$ (3.1) y $R2_{CAC}$ (3.4) se mantienen iguales.

Tabla 4 Resultados del análisis de la varianza (ANOVA)

Carbón		R1 (%)				R2 (mg/g)			
		SS	Error	F-value	P-value	SS	Error	F-value	P-value
HAC	<i>modelo</i>	1200,12	0,20	273,65	<0,0001	9,34	0,058	24,97	<0,0001
	A	800,61	0,20	1277,85	<0,0001	1,20	0,058	22,43	0,0015
	B	198,25	0,20	316,42	<0,0001	3,78	0,058	70,78	<0,0001
	C	120,56	0,20	192,43	<0,0001	2,67	0,058	50,01	0,0001
	AB	6,92	0,20	11,04	0,0105	0,093	0,058	1,74	0,2236
	AC	35,76	0,20	57,08	<0,0001	1,36	0,058	25,39	0,0010
	BC	26,57	0,20	42,41	0,0002	0,18	0,058	3,38	0,1033
	ABC	11,46	0,20	18,29	0,0027	0,055	0,058	1,03	0,3392
CAC	<i>modelo</i>	1044,52	0,22	201,58	<0,0001	128,66	0,090	142,84	<0,0001
	A	408,75	0,22	552,19	<0,0001	21,90	0,090	170,21	<0,0001
	B	325,71	0,22	440,01	<0,0001	67,32	0,090	523,19	<0,0001
	C	243,91	0,22	329,50	<0,0001	30,69	0,090	238,52	<0,0001
	AB	0,33	0,22	0,44	0,5245	1,64	0,090	12,73	0,0073
	AC	15,00	0,22	20,26	0,0020	0,80	0,090	6,23	0,0372
	BC	49,60	0,22	67,00	<0,0001	5,15	0,090	40,05	0,0002
	ABC	1,24	0,22	1,67	0,2321	1,16	0,090	8,98	0,0172

3.3 Optimización de múltiples respuestas

La optimización de las respuestas del sistema (rendimiento y capacidad de adsorción) se llevó a cabo mediante una optimización de múltiples respuesta o función de deseabilidad global (D). Las condiciones óptimas de operación como temperatura de activación, tiempo y cantidad de agua se establecen en el rango estudiado para maximizar el rendimiento (R1) y la capacidad de adsorción (R2). El peso para ambas respuestas se fija en 1 y la importancia se selecciona como 5 y 2 para R1 y R2 respectivamente, ya que los efectos principales tienen mayor impacto en R1 que en R2. El software *Design Expert* versión 10 permite variar la importancia de las respuestas del sistema entre 5 y 1 (valores máximos y mínimos). Sin embargo, los efectos principales tienen mayor impacto en R1 que R2 y cuando la importancia de R2 aumenta de 1 a 5 con una importancia fija de R1 igual a 5, la capacidad de adsorción (R2) aumenta, pero el rendimiento (R1) disminuye. Los valores de R1 disminuyen más bruscamente cuando la importancia de R2 se fija entre 3-5. Para el presente estudio, la importancia de las respuestas del sistema se fijó en 5 y 2 para R1 y R2, respectivamente.

Para HAC el mayor valor de deseabilidad fue de 0,821 y las respuestas de sistema predichas son de R1: 53,11 % y R2: 50,58 mg/g. Estos valores de R1 y R2 se alcanzan a una temperatura de 850 °C, tiempo de activación 30,5 min y cantidad de agua 10 mL (figuras 3.3a y 3.3b). Mientras que para CAC, el mayor valor de deseabilidad fue de 0,603 con respuestas pronosticadas para el sistema de R1: 58,72 % y R2: 53,40 mg/g a una temperatura de 850 °C, tiempo de activación de 39,0 min y cantidad de agua de 10 mL (figuras 3.3c y 3.3d). La figura 3.3 muestra los gráficos de deseabilidad para ambos adsorbentes.

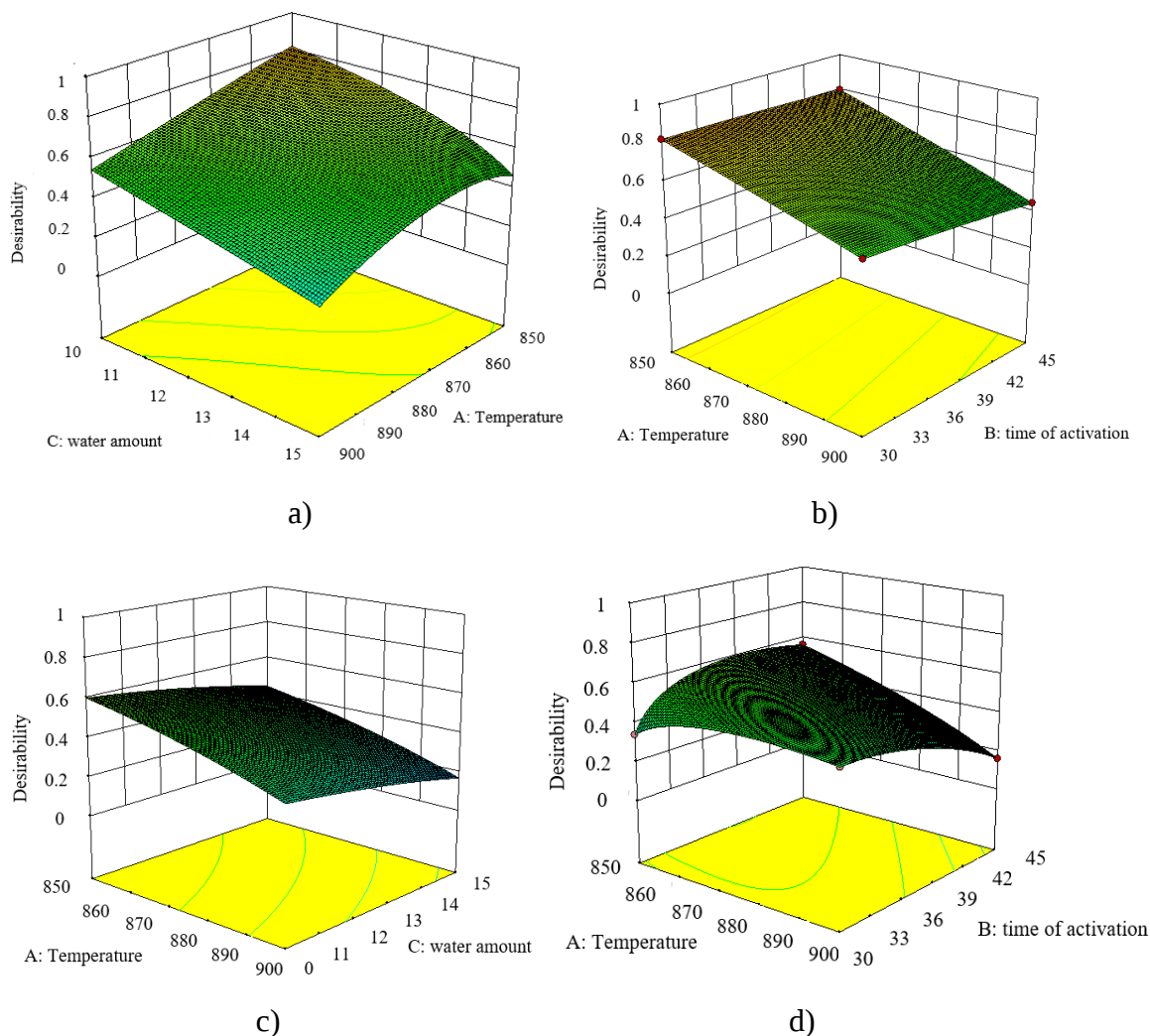


Figura 3.3 Diagrama de superficie de respuesta 3D de deseabilidad: a) El efecto de la temperatura y la cantidad de agua para la deseabilidad de HAC a un tiempo de activación fijo de 30,5 min, b) El efecto de temperatura y tiempo de activación para la deseabilidad de HAC a una cantidad de agua fija de 10 mL, c) El efecto de la temperatura y la cantidad de agua para la deseabilidad del CAC a un tiempo de activación fijo de 39,0 min, d) El efecto de la temperatura y el tiempo de activación para la deseabilidad del CAC a una cantidad de agua fija de 10 mL

3.4 Estudios del equilibrio de adsorción. Isotermas de adsorción

Las pruebas de equilibrio de adsorción son cruciales para evaluar el comportamiento del proceso y desarrollar ecuaciones matemáticas para propósitos de diseño. En la figura 3.4, las isotermas de adsorción se presentan para los carbones activados preparados en las condiciones experimentales óptimas. Los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y

Langmuir-Freundlich (Tabla 5) fueron ajustados a los datos de equilibrio. El modelo de Langmuir-Freundlich mostró un mejor ajuste para ambos carbones, seguido por el modelo de Langmuir. La mejor correlación para el modelo de Langmuir-Freundlich confirma que la superficie de los carbones activados no es completamente homogénea y que la adsorción puede ocurrir formándose una monocapa o múltiples capas de níquel (II) sobre el adsorbente. El parámetro n del modelo de Freundlich es en ambos casos es mayor que uno, lo que demuestra un proceso de adsorción favorable. Las capacidades máximas de adsorción q_{mLF} son más altas para el CAC que para el HAC, lo que está de acuerdo con los resultados predichos durante la optimización de múltiples respuestas donde la respuesta pronosticada del sistema R2 (capacidad de adsorción) fue mayor para el CAC que para el HAC.

Tabla 5 Parámetros de isothermas de adsorción (25 mg de carbón activado, 50 mL de níquel (II): $C_0 = 10 - 50$ mg/L, $T = 25 \pm 1$ ° C.

Modelo		HAC	CAC
		A: 850 °C B: 30 min C: 10 mL	A: 850 °C B: 39 min C: 10 mL
Langmuir	q_m (mg/g)	102,72	104,99
	K_L (L/mg)	0,2918	0,4547
	R^2	0,9692	0,9912
Freundlich	K_F	27,17	34,95
	n	2,20	2,33
	R^2	0,9221	0,9623
Langmuir-Freundlich	q_{mLF} (mg/g)	81,33	110,15
	K_{LF} (L/m)	0,4632	0,4061
	n_{LF}	1,63	0,93
	R^2	0,9870	0,9916

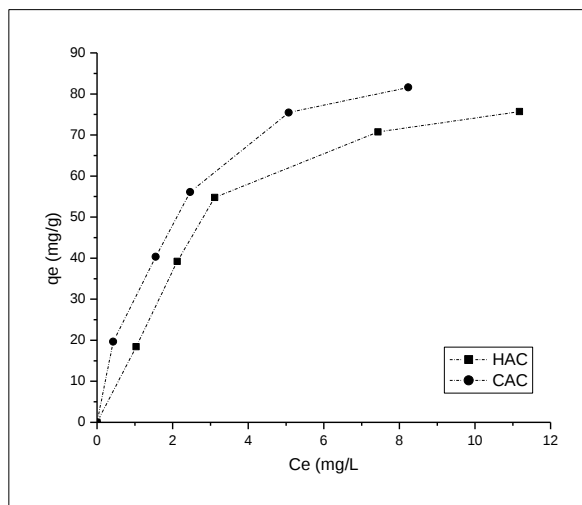


Figura 3.4 Isotermas de adsorción para CAC y HAC ($C_0 = 10-50$ mg/L, $m = 25$ mg, $V = 50$ mL, $pH = 6$, $T = 25 \pm 1$ °C, velocidad de agitación 50 rpm, $t = 24$ h).

3.5. Caracterización de los materiales adsorbentes

La figura 3.5a representa las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) para las muestras preparadas en las condiciones experimentales óptimas. Para CAC, la forma de la isoterma muestra un aumento brusco a una presión relativa baja de p/p_0 y alcanza una meseta en un amplio rango de p/p_0 . Esta forma podría clasificarse como una isoterma de Tipo I, característica de materiales microporosos. Para el HAC la isoterma muestra un continuo aumento hasta el final de la presión relativa, indicando mayor presencia de mesoporos. Sin embargo, para ambos carbones la presencia de microporos es significativa (Tabla 6). La relación V_{DR}/V_T es mucho mayor para el CAC que para el HAC (0,67 vs. 0,81). Ambos carbones muestran comparables áreas superficiales (S_{BET}), pero el volumen total de poros es superior para el HAC. La distribución del tamaño de poros determinada por el método QSDFT (por sus siglas en inglés) revela un pico máximo más intenso a un ancho de poro de 0,57 nm para CAC y HAC (figura 3.5a y 3.5b). Otros picos se localizan en 0,79; 1,01; 1,54 nm para CAC y 0,85; 1,54 nm para HAC.

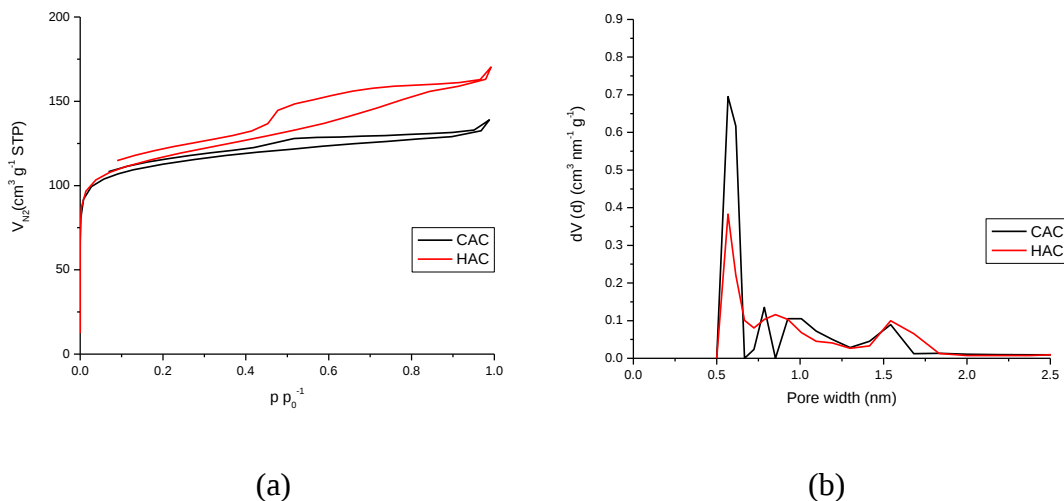


Figura 3.5 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) y (b) distribución del tamaño de poro QSDFT. 1

Tabla 6 Parámetros de textura para HAC y CAC

Prueba	S_{BET} m ² /g	V_{T} cm ³ /g	$V_{\text{DR,N}_2}$ cm ³ /g	$V_{\text{DR,N}_2}/V_{\text{T}}$	L_{0,N_2}^* nm	$V_{\text{DR,CO}_2}$ cm ³ /g	S_{0,CO_2} m ² /g	L_{0,CO_2}^* nm
HAC	438	0,250	0,168	0,67	0,84	0,166	976	0,34
CAC	428	0,204	0,165	0,81	0,81	0,140	778	0,36

* $L_0=10,8/(E_0-11,4)$

Los carbones activados también fueron analizados por adsorción de CO₂ para caracterizar los ultramicroporos. La figura 3.6 muestra las isotermas de adsorción de CO₂ (a) y la distribución del tamaño de poro determinada por el método de NLDFT (b) en el intervalo de ultramicroporos. Los adsorbentes muestran una distribución bimodal del tamaño de las ultramicroporos con un máximo centrado a 0,35 nm, el segundo centro máximo está ubicado a 0,52 nm y 0,54 nm para CAC y HAC respectivamente. El área superficial y el volumen de microporos estrechos son mayores para el HAC que para el CAC (Tabla 6).

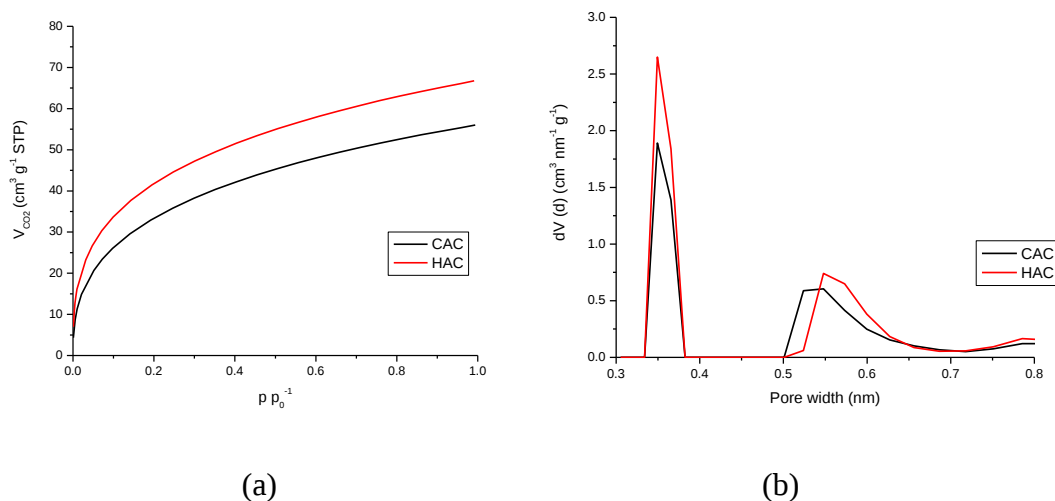


Figura 3.6 (a) Isotermas de adsorción de CO₂ y (b) distribución de tamaño de poro NLDFT.

Las composiciones elementales de materiales adsorbentes en las condiciones experimentales óptimas se muestran en la Tabla 7. El contenido de carbono y oxígeno para el HAC es más alto que para el CAC, pero el contenido de nitrógeno para el CAC es un poco más alto que para el HAC. Sin embargo, los espectros ATR-FTIR relacionados con los grupos funcionales que contienen oxígeno son más intensos para el CAC que para el HAC (figura 3.7). Esto explica en parte que la capacidad de adsorción de níquel (II) sea mayor para el CAC que para el HAC. La cantidad de azufre está por debajo del límite de detección para ambas muestras.

Los espectros ATR-FTIR para el HAC muestran que las bandas situadas a 3639 cm⁻¹ corresponden a un estiramiento del grupo hidroxilo -OH; 1373 cm⁻¹ es característico del fenol o alcohol terciario -OH; los varios picos entre 700-610 cm⁻¹ se pueden atribuir a grupos aromáticos C-H y -OH fuera del plano. CAC tiene picos a 3245 cm⁻¹ (grupo hidroxilo -OH), 1511 cm⁻¹ (estiramiento de vibración C=C-C aromático), 1385 cm⁻¹ (grupo metilo-CH₃), 1038 cm⁻¹ (estiramiento con alcohol primario C-O o vibración esquelética C-C), y varios picos entre 900-620 cm⁻¹ (grupos aromáticos C-H y -OH fuera del plano).

Tabla 7 Composición elemental

Material	Composición elemental (wt. %)				
Adsorbente	C	H	N	S	O*
HAC	59,30	1,34	0,75	0,00	13,69
CAC	48,82	1,21	0,84	0,00	11,61

* por diferencia O % = (100 – C – H – N – cenizas) %

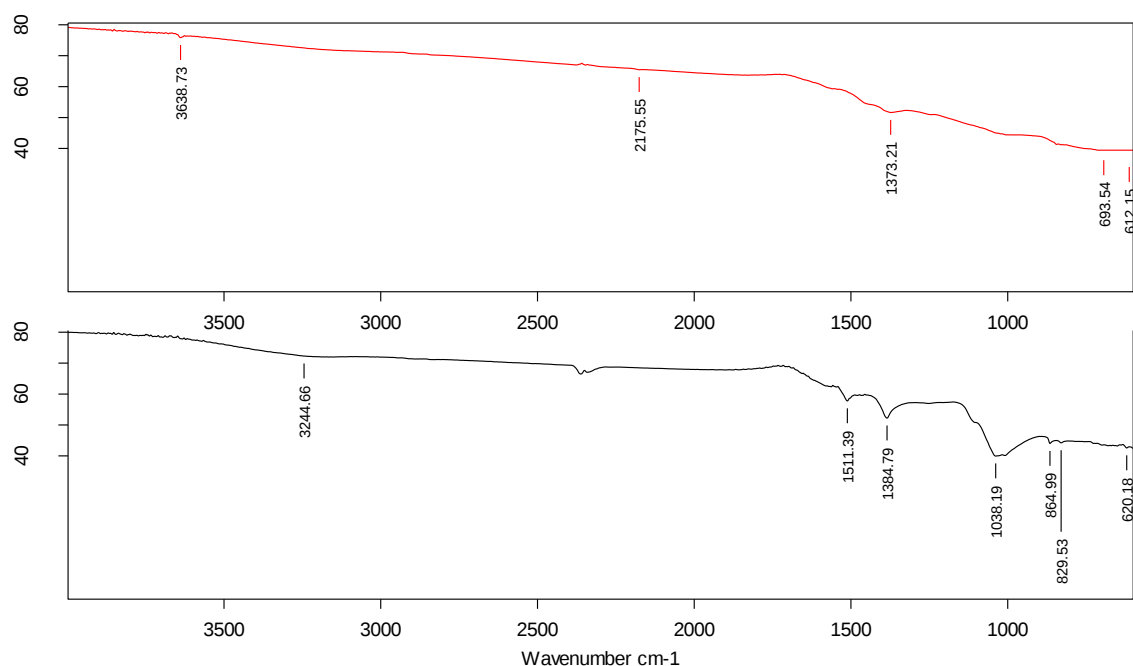


Figura 3.7 Espectro ATR-FTIR para el HAC y el CAC

En la Tabla 8 se muestran resultados de capacidades de adsorción para diferentes adsorbentes. Es notorio destacar que no existe una relación lineal entre el área superficial alcanzada y las máximas capacidades de adsorción. Incluso cuando el área superficial para el HAC y el CAC son menores que algunos estudios reportados pudieron alcanzarse capacidades de adsorción comparables y en algunos casos mayores.

Tabla 8 Capacidades de adsorción de distintos adsorbentes

Adsorbente	q_m (mg/g) from Langmuir model	S_{BET} m^2/g	pH	Dosis (g/L)	Rango de concentración (mg/L)	Referencia
Carbón activado de tallo de Lotus	31,00	1220	-	1,0	20-40	(Huang, Sun, Yang, & Li, 2011)
Calcio– sepiolita	4,81	-	-	1,0	5-100	Sheikhhosseini, <i>et al</i> , 2014
Carbón activado de Rosa Canina-L frutas	128,21	-	6	5,0	5-500	(Ghasemi, <i>et al</i> , 2015)
Carbón Mesoporoso grafito(mpg- $C_3N_{4/1,5}$)	19,39	164	-	1,0	10-100	(Xin, <i>et al</i> , 2016)
Carbón activado de llantas	9,34	465	-	0,1	0,1-40	(Siddiquia, <i>et al</i> , 2015)
Carbón activado de semilla de cereza	77,71	657	6	2,0	5-500	(Pap, <i>et al</i> , 2016)
Resina modificada con quitosan	40,15	55	5	1,5	50-400	(Monier, <i>et al</i> , 2010)
Nanofibras sintéticas de PVA/NaX	342,80	212	-	0,5	50-1000	(Rad, <i>et al</i> , 2014)
HAC	102,72	438	6	0,5	10-50	Estudio actual
CAC	104,99	428	6	0,5	10-50	Estudio actual

Conclusiones del capítulo III

- ❖ El análisis de varianza (ANOVA) y la optimización de múltiples respuestas permitieron evaluar el efecto de la temperatura, el tiempo de activación y la cantidad de agua (utilizada para producir vapor) en el rendimiento de carbón activado y la capacidad de adsorción de iones de níquel (II).
- ❖ Para el rendimiento (R1) el incremento en los factores estudiados tiene un efecto negativo para ambos adsorbentes, mientras que para la capacidad de adsorción (R2) el aumento de los factores A (temperatura) y B (tiempo de activación) tiene un efecto positivo. La influencia de C (cantidad de agua) depende de la materia prima utilizada para la producción del carbón activado.
- ❖ La optimización de múltiple respuestas para maximizar el rendimiento y la capacidad de adsorción dio valores más altos de R1 y R2 para el CAC que para el HAC.
- ❖ Los datos equilibrio de adsorción de níquel (II) se describen mejor mediante el modelo de Langmuir-Freundlich, seguido del modelo de Langmuir. Las capacidades máximas de adsorción logradas fueron mayores para el CAC que para el HAC.

Conclusiones

A partir del desarrollo de la presente investigación se puede arribar a las siguientes conclusiones:

1. Las condiciones de operación que permiten maximizar ambas respuesta del sistema (rendimiento y capacidad de adsorción de níquel (II)) son: para el carbón activado de cascarilla de café (HAC) temperatura de 850 °C, tiempo de activación 30,5 min y cantidad de agua 10 mL, siendo la deseabilidad de 0,821 y las respuestas de sistema predichas de 53,11 % y 50,58 mg/g. Para el carbón activado de cascarilla de cacao (CAC) temperatura de 850 °C, tiempo de activación de 39,0 min y cantidad de agua de 10 mL, siendo la deseabilidad de 0,603 y las respuestas pronosticadas para el sistema de 58,72 % y 53,40 mg/g respectivamente.
2. La adsorción del níquel (II) en los carbones activados puede ocurrir formándose una monocapa o múltiples capas del adsorbato sobre el adsorbente, debido a la mejor correlación del modelo de Langmuir-Freundlich en la descripción del equilibrio de adsorción. Las capacidades máximas de adsorción q_{mLF} son más altas para el CAC que para el HAC.
3. Los materiales adsorbentes tienen áreas superficiales comparables, 438 y 428 m²/g para el HAC y el CAC respectivamente. Sin embargo el HAC es más mesoporoso y posee un volumen total de poros superior. La cantidad de azufre está por debajo del límite de detección para ambos adsorbentes, mientras que el contenido de carbono y oxígeno para el HAC es más alto que para el CAC. Sin embargo, los espectros ATR-FTIR relacionados con los grupos funcionales que contienen oxígeno son más intensos para el CAC que para el HAC. Para ambos casos se observó con gran intensidad la presencia de grupos hidroxilo (-OH).

Recomendaciones

1. Realizar pruebas experimentales en soluciones multicomponentes que presenten otros iones contenidos en el licor ácido residual.
2. Profundizar en el estudio del posible mecanismo de adsorción de las especies iónicas en los carbones activados de cascarilla de café y cacao.
3. Evaluar la cinética del proceso de adsorción y realizar pruebas experimentales en procesos continuos.

BIBLIOGRAFÍA

- Prías Barragán, J. J., Rojas González, C. A., Echeverry Montoya, N. A., Fonthal, G., & Ariza Calderón, H. (2011). *Identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor Guadua Angustifolia Kunth*. Informe de Investigación.
- Aguilar Armenta, G., & Díaz Jiménez, L. (2000, octubre-diciembre). Estudio de la microporosidad de carbones activados por adsorción de benceno, ciclohexano y nitrógeno. (B. U. Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Ed.) *Revista de la Sociedad Química de México*, 44(4), 257-265. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47544403>
- Ahmad, F., Ashri Wan Daud, W. M., Azmier Ahmad, M., & Radzi, R. (2011). Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove. *Chemical Engineering Journal*, 461-467. doi:doi:10.1016/j.cej.2011.10.044
- Alvarez Castillo, A., Salgado Delgado, R., García Hernández, E., Domínguez Domínguez, M. M., Granados Baeza, J. M., Aguirre Cruz, A., . . . Mendoza Martínez, A. M. (2012, Septiembre). Aprovechamiento Integral de los Materiales Lignocelulósicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(4), 11.
- Bastidas, M., M Buelvas, L., I Márquez, M., & Rodríguez, K. (2010, Septiembre). Producción de Carbón Activado a partir de Precursores. Carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. (C. d. carbón., Ed.) *Información Tecnológica*, 21(3), 87-96. doi:10.1612/inf.tecnol.4289it.09
- Blanco, D. A., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2010). Aplicación de la ecuación Dubinin-Radushkevich-Kaganer en la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona desde soluciones acuosas sobre carbón activado. *Revista Colombiana de Química*, 39(2), 237-246. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309026684007>
- Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., & Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 11-22. doi:doi:10.1016/S1383-5866(03)00110-2
- Burgos Campuzano, G. E., & Jaramillo Quiroz, J. L. (2015). *Aprovechamiento de los residuos de cacao y coco para la obtención de carbón activado, en el cantón*

- Milagro, provincia del Guayas. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Químicas. Guayaquil. Ecuador: Universidad de Guayaquil.*
- Castellar Ortega, G. C., Cely Bautista, M. M., Cardozo Arrieta, B. M., & Rosales Díaz, C. L. (2017). Aprovechamiento de la borra de café para la producción de carbón activado y su evaluación en la adsorción del colorante azul marino directo. *Seminario Internacional de Ciencias Ambientales*, 43-45.
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. *Revista Ingeniería y Región.*, 13(1), 73-90. Obtenido de <https://www.journalusco.edu.co/index.php/iregion/article/view/710>
- Cruz , G., Pirilä, M., Huuhtanen , M., Carrión, L., Alvarenga, E., & L Keiski, R. (2012). Production of Activated Carbon from Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husk. *Civil & Environmental Engineering*, 2(2), 1-6. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.4172/2165-784X.1000109>
- Díaz de León Garza, M. D. (2014). *Determinación de las condiciones óptimas para la producción de carbón activado granular a partir de residuos de café para la eliminación de fenol en solución acuosa.* Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Facultad de Ciencias químicas. Universidad Autonoma de Nuevo Leon.
- Ecured.cu.* (s.f.). Obtenido de Ecured.cu: https://www.ecured.cu/Carb%C3%B3n_activado
- Estupiñán, H., Vásquez Quintero, C., & Pulido, J. E. (2005, 9 8). Obtención de un material carbonáceo activado de antracita para posibles aplicaciones en hidrometalurgia. *Revista Facultad de Ingeniería* (37), 31 40. Obtenido de <http://www.redalyc.org/html/430/43003704/>
- Francés Pérez, E. (2013). *Planta de producción de carbón activo.* Escuela de ingeniería y arquitectura, Ingeniería química y tecnologías del medio ambiente. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- Ghasemi, M., Z. Khosroshahy, M., B. Abbasabadi, A., Khosroshahy, M., Abbasabadi, A., Ghasemi, N., . . . Fattahi, M. (2015). *Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behaviour toward Ni (II) in aqueous solution.*

- Gómez, A., Rincón, S., & Klose, W. (2010). *Carbón activado de cuesco de palma. Estudio de Termogravimetría y Estructura*. (D. d. Mecatrónica, Ed.) Bogotá & Kassel, Bogotá & Kassel, Colombia & Alemania: Facultad de Ingeniería. Universidad de Colombia & Instituto de Ingeniería Térmica. Universidad de Kassel.
- Hernández Rodríguez, M. (2015). *Extracción de níquel (II) del licor ácido residual (WL) con carbón activado de conchas de coco químicamente modificado*. Tesis de Maestría, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Metalurgia-Química, Moa.
- Hernández Rodríguez, M., Yperman, J., Ca, R., Gryglewicz, G., der Bruggen, B., Falcón Hernández, J., & Otero Calvis, A. (2018). Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon, J. Environ. Chem. Eng., (págs. 1161-1170).
- Huang, L., Sun, Y., Yang, T., & Li, L. (2011). Adsorption behavior of Ni (II) on lotus stalks derived active carbon by phosphoric acid activation, Desalination. 268 (12–19).
- L Gómez, J., García, A., L Laucerica, J., Yll, M., Orozco, J. L., & Martín, C. (s.a). *Aprovechamiento de los desechos lignocelulósicos industriales*. Universidad de Matanzas, Dpto. Química e Ingeniería Química. Universidad de Matanzas.
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., & Granados Conde , C. (2016). *Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao*. Universidad del Valle Colombia, Facultad de Ingeniería. Universidad de Cartagena. doi:<http://dx.doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016009>
- Ledesma Ayora, M. A., & Muñoz Cajilima, N. X. (2016). *Aplicaciones Normas APA y sus tendencias*.
- Lenntech.-(s.f.).-*Lenntech* . Obtenido de
Lenntech:<https://www.lenntech.es/adsorción/carbon activo>
- López Chalarca, L. T. (2013). *Activación de carbones para aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano)*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. Medellín, Colombia: Escuela de Procesos y Energía.
- Manals Cutiño, M. M., Vendrell Calzadilla, M., & Penedo Medina, D. (2016, enero-abril). Aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de especies metálicas contenidas en el licor de desecho (WL) de la lixiviación ácida de mineral

- laterítico. *Tecnología química*, XXXVI(1), 117129. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445543786010>
- Martín Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones. Porosidad de carbones II. Teoría de Polanyi-Dubinin* (Vol. V). (S. d. Alicante, Ed.) Alicante, Alicante, España: Espagrafic.
- Martínez de Yuso Ariza, A. (2012). *Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de Tolueno y N-Hexano*. Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Villa Nueva de Gállego: Universidad San Jorge. Instituto de la Investigación del Medio Ambiente y la Sostenibilidad.
- Matos Tamayo, R., & Hing Cortón, R. (2010). *Aspectos Fundamentales de la Química Física* (tercera ed., Vol. II). Habana, La Habana, Cuba: Editorial Félix Varela.
- Medina Álvarez, B. F., & Villegas Aguilar, P. J. (s.f.). *Caracterización de una biomasa agroforestal para la obtención de carbón activado y energía*. Centro Estudios de Energía y Tecnologías Ambientales (CEETA), Facultad de Ingeniería Mecánica . Santa Clara, Cuba: Universidad Central de las Villas. Obtenido de <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/Ecosolar/Ecosolar11/HTML/articulo04.htm>
- MEDINA VARELA, P. D., & LOPEZ REYES, A. M. (2011, abril). Análisis crítico del diseño factorial 2 k sobre casos aplicados. *Scientia Et Technica*, XVII(47), 101-106. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84921327018>
- Monier, M., Ayad, D., Wei, Y., & Sarhan, A. (2010). Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *J. Hazard. Mater.* 962–970.
- Moreno , J. C., & Giraldo , L. (2008). Propiedades Termodinámicas del Proceso de Adsorción de Pb ²⁺ sobre Carbón Activado a Diferentes pH. *Información Tecnológica*, 19(5), 61-72. doi:doi:10.1612/inf.tecnol.3923it.07
- N Siddiquia, M., Redhwib , H., A, A., Saadia, A., & R, M. (2015). Kinetic and computational evaluation of activated carbon produced from rubber tires toward the adsorption of nickel in aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.* 1–9.

- Pap, S., Radonic, J., Trifunovic, S., & Adamovic, D. (s.f.). Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous wastes. J.
- Pap, S., Radonic, J., Trifunovic, S., Adamovic, D., Mihajlovic, I., Miloradov, M., & Sekulic, M. (2016). Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous wastes. J Environ. Manage. 1-10.
- Penedo Medina, D., Manals Cutiño, M. M., Vendrell Calzadilla, M., & Salas Tort, M. ([s.a]). *Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco*. Universidad de Oriente, Facultad de Ingeniería Química. Santiago de Cuba. Cuba: Universidad de Oriente.
- Plaza Recobert, M. (2015). *Carbón Activado: Evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono*. Universidad de Alicante, Química Inorgánica. Alicante: Universidad de Alicante.
- Quintana M, G., Velásquez J, J., Gómez P, C., & Echavarría V, Y. (2008). Adsorción de níquel (II) en carbón activado de cascarilla de café. *Revista Investigaciones Aplicadas*(3), 1-6. Obtenido de <http://convena.upb.edu.co/revistaaplicada>
- Rad, L., Momeni, A., Ghazani, B., Irani, M., Mahmoudi, M., & Noghreh, B. (2014). Removal of Ni^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent, Chem. Eng. J. 119-127.
- Reyes Toriz, E. D., Cerino Córdova, F., de Jesús, F., & Suárez Herrera, M. A. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Visión 2020*, 59-64. Obtenido de Repositorio Académico Digital: http://eprints.uanl.mx/10323/1/31_remocion.pdf
- Rodríguez Estupiñán, P., Giraldo, L., & Moreno Piraján, J. C. (2010). *Adsorción simple y competitiva de níquel y cadmio sobre carbón activado granular: efecto del pH*. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química. Bogotá-Colombia: Facultad de Ciencias.
- Rodríguez Reinoso, F., & Molina Sabio, M. (s.f.). *estrucplan.com.ar*. Obtenido de estrucplan.com.ar: <https://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=791>

- Roosta, M., Ghaedi, M., Daneshfar, A., & Sahraei, R. (2014). Experimental design based response surface methodology optimization of ultrasonic assisted adsorption of safranin O by tin sulphide nanoparticle loaded on activated carbon, *Spectrochim., Parte A*, págs. 223–231.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Obtenido de <http://www.hbuk.co.uk/ap/>
- Sevillano, Á. S., & Torres, P. B. (2013). *Obtención de Carbón Activado a partir de Madera*. Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Ingeniería Química con Orientación en Petroquímica.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., Zvomuya, F., & Najafic, B. (2014). Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium–palygorskite and calcium–sepiolite: A batch study, *Geoderma*. 217–218 y 111–117.
- Siddiquia, M., Redhwib, H., Al-Saadia, A., Rajeha, M., & Saleh, T. (2015). Kinetic and computational evaluation of activated carbon produced from rubber tires toward the adsorption of nickel in aqueous solutions, *Desalin. Water Treat.* 1–9.
- Solís Fuentes, J. A., Morales Téllez, M., Ayala Tirado, R. C., & Durán de Bazúa, M. d. (2012, enero-junio). Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña. (U. V. Instituto de Ciencias Básicas, Ed.) *Tecnología, Ciencia, Educación*, 27(1), 36-48. Obtenido de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48224413006>
- Standard Method of Test for Reducing Samples of Aggregate to Testing Size. (2014).
- Tejada Tovar, C., & Villabona Ortiz, Á. (2015, Enero-Junio). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas*, 18(34), 109-123.
- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, A., & Ruiz Paternina, E. (2016, enero-junio). Adsorción de níquel (II) por cáscaras de ñame (*dioscorea rotundata*) y bagazo de palma (*elaeis guineensis*) pretratadas. *Revista Luna Azul*(42), 30-43.
- Tejada, C., Herrera, A., & Ruiz, E. (2016, Enero 20). Utilización de biosorbentes para la remoción de níquel y plomo en sistemas binarios. *Revista Ciencia en Desarrollo*, 7(1), 31-36.

- Tejeda Benítez, L., Tejeda Tovar, C., Marimón Bolívar, W., & Villabona Ortiz, Á. (2014, Julio-Diciembre). Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución. *Revista Luna Azul*(39), 124-142.
- Uribe, L. M., Esperanza López, M., & González, A. G. (2013, Abril). Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmósfera inerte. *Revista Colombiana de Materiales* (4), 25-40.
- V. Neimark, A., Lin, Y., I. Ravikovitch, P., & Thommes, M. (2009, febrero 13). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *ScienceDirect*, 1617-1618. Obtenido de <http://www.elsevier.com/copyright>
- Valencia, U. d. (s.a). Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. En D. d. Física, *Apuntes de Química Física Avanzada* (págs. 2-28). España.
- Vanreppelen, K., Schreurs, S., Kuppens, T., Thewys, T., Carleer, R., & Yperman, J. (2013). Activated Carbon by Co-pyrolysis and Steam Activation from Particle Board and Melamine, Formaldehyde Resin: Production. Adsorption Properties and Techno Economic Evaluation Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. 41-57.
- Veloz Placencia, G. (2018, Noviembre 28). Crecen producción y acopio del café. *Granma*. Obtenido de [http://www.granma.cu/Crecen produccion y acopio de café](http://www.granma.cu/Crecen-produccion-y-acopio-de-cafe)
- Vicéns Otero, J., Herrarte Sánchez, A., & Medina Moral, E. (2005, enero). *Análisis de Varianza Anova*.
- Xin, G., Xia, Y., Lv, Y., Liu , L., & Yu, B. (2016). Investigation of Mesoporous Graphitic CarbonNitride as the Adsorbent to Remove Ni (II) Ions, *Water Environ*. 318-324.
- Zavala Trías, S. (2009). *Guía a la redacción en el estilo APA, 6ta edición*. Biblioteca de la Universidad Metropolitana.