

CARACTERIZACIÓN DE UN
MATERIAL CARBONOSO
PROVENIENTE DE CÁSCARA DE
NUEZ Y SU APLICACIÓN EN LA
REMOCIÓN DE TARTRAZINA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ

Ricardo Duarte Jáquez
Rector

David Ramírez Perea
Secretario General

Manuel Loera de la Rosa
Secretario Académico

Daniel Constandse Cortez
Director del Instituto de Ciencias Biomédicas

Luis Enrique Gutiérrez Casas
Coordinador General de Investigación y Posgrado

Ramón Chavira
*Director General de Difusión Cultural
y Divulgación Científica*

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ

CARACTERIZACIÓN DE UN
MATERIAL CARBONOSO
PROVENIENTE DE CÁSCARA DE
NUEZ Y SU APLICACIÓN EN LA
REMOCIÓN DE TARTRAZINA

TORRES-PÉREZ, JONATAN

SORIA-SERNA, LUZ ARACELY

TECNOLOGÍA PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

COORDINACIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

LISBEILY DOMÍNGUEZ RUVALCABA

COORDINADORA DE LA COLECCIÓN

Colección Reportes Técnicos de Investigación ISBN: 978-607-7953-80-7
Serie ICB, Vol. 14. ISBN: 978-607-520-140-5

D.R. © 2015 Torres-Pérez, Jonatan; Soria-Serna, Luz Aracely

La edición, diseño y producción editorial de este documento estuvo a cargo de la Dirección General de Difusión Cultural y Divulgación Científica, a través de la Subdirección de Publicaciones

Cuidado de la edición y diagramación: Subdirección de Publicaciones

Primera edición, 2015
© 2015 Universidad Autónoma de Ciudad Juárez
Av. Plutarco Elías Calles 1210
Fovissste Chamizal, C.P. 32310
Ciudad Juárez, Chihuahua, México
Tel. +52 (656) 688 2260

<http://www.uacj.mx/DGDCDC/SP/Paginas/RTI.aspx>

ÍNDICE

Resumen	7
Palabras clave	7
Usuarios potenciales	8
Reconocimientos	8

I. INTRODUCCIÓN

8

II. PLANTEAMIENTO

Antecedentes	9
Planteamiento del problema	14

III. METODOLOGÍA

15

IV. RESULTADOS

18

V. CONCLUSIONES

25

RESUMEN

La aplicación de residuos agrícolas transformados en carbón activado puede ser una solución alternativa para la remoción de colorantes de soluciones acuosas. La adsorción del colorante tartrazina (A5) sobre carbón activado, producido a partir de cáscaras de nuez (*Carya illinoensis*) y obtenido bajo condiciones óptimas (NAC-857 H₂O), fue llevada a cabo en el presente trabajo. Los modelos de adsorción de primero y seudosegundo orden fueron utilizados para los estudios cinéticos. Los datos experimentales mostraron buen ajuste al modelo cinético de seudosegundo orden. El NAC-857 H₂O mostró tener la máxima capacidad de sorción ($q_e = 13.66 \text{ mg g}^{-1}$), y el coeficiente de correlación (R) fue de 0.9562 cuando los resultados fueron ajustados al modelo cinético de seudosegundo orden. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido mostraron la presencia de mesoporos en los materiales activados. El posible mecanismo de interacción que puede ocurrir en el sistema A5-NAC, es sorción química sobre la superficie del material. El NAC-857 H₂O es un adsorbente efectivo para la remoción de A5 en soluciones acuosas a bajas concentraciones.

Palabras clave: sorción, carbón activado, residuos agrícolas.

ABSTRACT

The application of agricultural wastes transformed onto activated carbon can be alternative solutions for the removal of dyes from aqueous solutions. The adsorption of tartrazine dye (A5) onto activated carbon produced from nut shells (*Carya illinoensis*) and obtained under optimized conditions (NAC-857 H₂O) was made in this work. The adsorption models of first order and pseudo-second order were used for the kinetic studies. The experimental data fitted very well to pseudo-second order kinetic model. The NAC-857 H₂O showed the maximum sorption capacity ($q_e = 13.66 \text{ mg g}^{-1}$) and the correlation coefficient (R) was 0.9562 when the results were fitted to pseudo-second order kinetic model. The scanning electron microscopy images showed the presence of mesopores onto activated materials. The possible mechanism of the

- 8 interaction that can occur in the A5-NAC system is a chemical sorption onto the material surface. The NAC-857 H₂O is an effective adsorbent for removing A5 from aqueous solutions in low concentrations.

Keywords: sorption, activated carbon, agricultural waste.

USUARIOS POTENCIALES:

Sectores públicos y privados en el área de tratamiento de agua potable y residual.

RECONOCIMIENTOS:

al Programa de Mejoramiento del Profesorado (Promep-SEP) por el financiamiento otorgado a través del proyecto Promep/103.5/12/3457, así como al doctor Marcos José Solache Ríos, investigador adscrito al Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por su apoyo en la realización de técnicas analíticas (SEM y SBET) a los materiales fabricados.

1. INTRODUCCIÓN

La fuerte liberación de sustancias químicas, especialmente colorantes orgánicos al medio ambiente por varias industrias, ha significado que la recuperación de aguas residuales se convierta en el mayor tópico de investigación en el tratamiento de aguas residuales. Las principales técnicas que han sido utilizadas para reducir el contenido de moléculas de colorantes orgánicos de efluentes líquidos incluyen la precipitación, intercambio iónico, procesamiento con membranas y métodos electrolíticos; no obstante, la adsorción ha mostrado ser un método económicamente alternativo para remover compuestos orgánicos del agua.

Los procesos de adsorción usando carbón activado representan un método altamente efectivo para remover bajas concentraciones de contaminantes de agua y efluentes industriales. Numerosos estudios describen la remoción de colorantes con carbón activado; la remoción de colorantes como contaminantes orgánicos de aguas residuales utilizando materiales adsorbentes, se considera una importante aplicación de los procesos de adsorción.

De esta forma, en el presente trabajo se evaluaron los procesos de sorción del colorante amarillo número 5 (tartrazina) utilizando un material carbonoso proveniente

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

de un proceso de carbonización/activación de un residuo (cáscara de nuez), para determinar las mejores condiciones de remoción del colorante azoico por medio del uso de materiales adsorbentes alternativos.

9

2. PLANTEAMIENTO

Antecedentes

Generalidades del carbón activado

El carbón activado es un material altamente adsorbente, debido a la gran cantidad de poros que constituyen su estructura interna, siendo ésta su característica más importante, ya que determina sus propiedades texturales, las cuales se relacionan directamente con la adsorptividad (Giraldo, García y Moreno, 2008). Sin embargo, posee otras propiedades, tales como la variedad de grupos funcionales como carbonilos, carboxilos, fenólicos, lactonas y grupos éteres, y según su proporción imprimen al carbón un carácter ácido o básico (Rodríguez, 2003); propiedades que, en su conjunto, le permiten atrapar una gran cantidad de moléculas (Bastidas *et al.*, 2010). A esto se le conoce como adsorción, que es un proceso químico mediante el cual ciertas moléculas, átomos o iones quedan atrapados en la superficie de un material, sea sólido o líquido, formándose una película líquida o gaseosa (Giraldo, García y Moreno, 2008). Los grupos químicos en la superficie de los carbones activados hacen que las partículas en solución presenten una carga eléctrica, que influye en los procesos de adsorción (Moreno-Piraján *et al.*, 2007).

Dada esta capacidad de adsorción, el interés por el estudio del carbón activado ha recibido un gran impulso, convirtiéndose en uno de los materiales más versátiles usados en el mejoramiento del medio ambiente, por lo que se busca su obtención a partir de fuentes renovables. La abundancia y disponibilidad de subproductos agrícolas hacen que sean una buena fuente de materias primas para carbones activados (Demirbas, 2009).

Porosidad y propiedades adsorbentes

La unión entre las moléculas adsorbidas y la superficie del carbón es, en la mayoría de los casos, por fuerzas de Van der Waals (débiles, no específicas) y los carbones activados son, en general, de naturaleza hidrófoba. Sin embargo, la presencia de grupos polares superficiales que contienen oxígeno provoca un aumento de la hidrofiliidad,

- 10 ya que las moléculas de agua pueden formar puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la superficie del carbón. Estas moléculas pueden, a su vez, nuevamente formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua nueva (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

El carbón activado adsorberá todas las sustancias apolares con mayor o menor afinidad, dependiendo de su naturaleza química (Rodríguez, 2003). El otro efecto importante de los grupos de superficie, es la influencia que tienen en el carácter ácido o básico de los carbonos. Los carbonos activados son anfóteros por naturaleza, esto es, tienen sitios ácidos y básicos que coexisten en su superficie. Por lo tanto, el carboxilo, hidroxilo y grupos lactona se comportan como grupos ácidos, si el pH del medio es mayor que el pKa de estos grupos (medio básico) (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

Algunos de los contaminantes fuertemente retenidos en el carbón activado son:

- Contaminantes orgánicos: colorantes y compuestos coloreados, gran cantidad de compuestos aromáticos (derivados bencénicos, fenoles, compuestos aromáticos nitrados, entre otros), pesticidas, diversas macromoléculas orgánicas, etcétera.
- Contaminantes inorgánicos: ácido hipocloroso y cloro, amoniaco, cloruro de mercurio (II), cianuros, dicromatos, yodo, molibdatos, permanganatos, etcétera (Rodríguez, 2003).

La mayoría de los carbonos activados presentan un área superficial de 500-1000 m²/g. La distribución del tamaño de los poros en carbonos activados, es un factor esencial en el proceso de adsorción (Rodríguez, 2003); por ello, se dividen en tres grupos: microporos con diámetros menores a 2 nm, mesoporos con diámetros entre 2 y 50 nm, y macroporos con diámetros mayores a 50 nm. Los microporos constituyen un área de superficie grande (alrededor de 95% de la superficie total del área del carbón activado) (Bansal y Goyal, 2005) y son responsables de su efectividad en la eliminación de moléculas pequeñas (Rodríguez, 2003). Los mesoporos contribuyen con alrededor de 5% de la superficie total del carbono y retienen moléculas de gran tamaño. Los macroporos no son de considerable importancia para el proceso de adsorción en carbón activado, ya que su contribución al área de la superficie no excede de 0.5 m²/g (Bansal y Goyal, 2005).

Producción de carbón activado

Los carbonos activados para uso comercial son generalmente preparados a partir de diferentes fuentes de materias primas que utilizan diferentes métodos de procesamiento, como carbón, petróleo, turba, madera y desechos agrícolas, entre los cuales el

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

carbón es el precursor más comúnmente usado para la producción de carbón activado, debido a la ventaja de su disponibilidad y el costo (Ahmadpour y Do, 1996). En general, cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado (Giraldo, García y Moreno, 2008).

Para la producción de carbón activado se debe partir de una materia prima con propiedades bien definidas, tales como abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización (Bastidas *et al.*, 2010). Todo esto aunado a buena disponibilidad y bajo costo (el precio de la materia prima afecta el costo final, por lo que una alta disponibilidad es importante para garantizar precios estables); también se debe tener en cuenta que hay una pérdida considerable de masa en todo el tratamiento de activación, y entre menor es el rendimiento del producto mayor será el costo (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006). Debe poseer bajo contenido en materia mineral y que el carbón resultante posea buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción. Otro criterio que se debe tomar en cuenta es que la materia prima elegida sea baja en materia inorgánica, ya que la capacidad de adsorción se mide por unidad de masa, y puesto que los materiales inorgánicos no son porosos, su presencia reduce la capacidad de adsorción (Giraldo, García y Moreno, 2008).

Los adsorbentes de bajo costo son materiales que, generalmente, requieren poco procesamiento y son abundantes en la naturaleza, o son productos de desecho derivados de otros procesos. Los subproductos agrícolas están disponibles en grandes cantidades y constituyen uno de los recursos renovables más abundantes en el mundo. Gracias a la abundancia y disponibilidad de los subproductos agrícolas, se han convertido en una buena fuente de materias primas para carbones activados (Demirbas, 2009).

Activación del carbón activado

Su preparación consiste en dos pasos principales: 1) La carbonización de la materia prima carbonosa a temperaturas inferiores a 800 °C en una atmósfera y ambiente inerte, y 2) La activación del producto carbonizado. El producto de la etapa de carbonización tiene todavía sólo una incipiente estructura porosa y no se puede utilizar como un adsorbente, a menos que esta estructura porosa sea “activada” (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006). Por lo tanto, todos los materiales carbonosos pueden ser convertidos en carbón activado, aunque las propiedades del producto final serán diferentes, dependiendo de la naturaleza de la materia prima utilizada, la naturaleza del agente de activación, y las condiciones de los procesos de carbonización y activación (Bansal y Goyal, 2005). El agente más reactivo es oxígeno, mientras que el menor agente reactivo es dióxido de carbono (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

El método de activación varía directamente de la naturaleza del carbono, ya que puede alterar las propiedades físicas y funcionales de las superficies del carbón. Hay dos procesos básicos para activar los materiales de carbono: física y química (Nethaji y Sivasamy, 2011). El objetivo de ambas técnicas es incrementar el número de poros o ensanchar su tamaño, de forma que el carbón obtenido (carbón activado) presente una alta capacidad de adsorción (Rodríguez-Mirasol, Cordero y Rodríguez, 1993).

La activación del carbón, como se conoce hoy en día, fue descubierta por R. von Ostrejko, quien es considerado el padre y/o inventor del carbón activado. En 1901 patentó dos diferentes métodos de producción de carbones activados:

- La carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metal.
- La gasificación leve de caracteres con vapor de agua o dióxido de carbono a temperaturas altas (térmica o activación física) (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

Precursores convencionales

El carbón activado preparado a partir de materias primas convencionales, tales como el carbón bituminoso y la turba, también es caro. Se han hecho intentos para preparar carbón activado desde materiales baratos y fácilmente disponibles (Robinson, Chandran y Nigam, 2002). Por ello, la atención en la evaluación de la biomasa de residuos lignocelulósicos es cada vez mayor en todo el mundo, ya que es renovable, ampliamente disponible, barato y favorable al medio ambiente. Uno de los usos eficaces de residuos lignocelulósicos de biomasa, es la producción de carbón activado y sus aplicaciones en el medio ambiente con fines correctivos (Karagoz, Tay y Ucar, 2008).

Los residuos agrícolas lignocelulósicos son sustancias que contienen tres componentes estructurales principales: celulosa, hemicelulosas y lignina (Demirbas, 2009). En teoría, cualquier material botánico que contenga estos componentes es posible utilizarlo como precursor de carbón activado (Xiao *et al.*, 2012).

Demirbas (2009) preparó carbones activados a partir de residuos sólidos agrícolas, casco de seda de algodón, aserrín de árbol de coco, mazorca de maíz y médula de plátano, y se usaron para eliminar los metales pesados y los tintes de solución acuosa.

Cáscara de nuez como precursor de carbón activado

La superficie cosechada del nogal pecanero, se localiza en el norte del país y prácticamente en su totalidad en las áreas de riego (gravedad y bombeo), y en zonas muy marginales de temporal. Los principales distritos de riego con plantaciones de

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

nogal son: costa de Hermosillo, Sonora; Delicias, Chihuahua; y la región lagunera, Coahuila-Durango. Las 48 992 ha cosechadas en el año agrícola 2000 generaron un valor de la producción nominal de 1233.5 millones de pesos distribuida en Chihuahua (60.92%), Coahuila (21.12%), Durango (7.63%), Nuevo León (5.23%) y Sonora (5.09%). El rendimiento nacional fue de 1.18 ton/ha y de 1.4 ton/ha en Chihuahua, principal estado productor.

México es el segundo productor de nuez pecanera a nivel mundial, después de Estados Unidos, la cual se cosecha entre octubre y diciembre con las variedades Western, Wichita y criolla, principalmente.

En 2009, México contaba con una superficie plantada de 59 000 hectáreas. En el estado de Chihuahua hay establecidas 38 820 ha, de las cuales 25 200 corresponden a nogales en producción y 13,620, a árboles en desarrollo. En México, la producción anual estimada es de 79 000 toneladas producidas por año, de las cuales 54 000 se generan en el estado de Chihuahua como principal productor de nuez en el país. Con una derrama económica de hasta 4193.5 millones de pesos por temporada (Sagarpa, 2010).

Aplicaciones del carbón activado

Los carbones activados tienen diversas aplicaciones y aunque su popularidad se ha incrementado en los últimos tiempos, han sido utilizados hace tanto tiempo que es casi imposible determinar con exactitud su origen; sin embargo, la primera aplicación industrial que se registró fue en Inglaterra en 1794, marcando el inicio en la investigación sobre carbón activado, pero no fue sino hasta 1812 que se presentó la primera patente en Gran Bretaña. En la actualidad son utilizados generalmente en procesos de descontaminación de aguas, recuperación de solventes, control de emisiones, decoloración de líquidos, eliminación de olores y soportes catalíticos, entre otros procesos (Bandosz, 2006).

La adsorción ha demostrado ser una excelente manera de tratar efluentes residuales industriales, que ofrecen importantes ventajas como el bajo costo, disponibilidad, rentabilidad, y facilidad de operación y eficiencia en comparación con los métodos convencionales, especialmente desde los puntos de vista ambiental y económico (Purkait, Maiti y DasGupta, 2007).

La idoneidad de un carbón activado para una aplicación dada depende de la proporción de poros de un tamaño particular. En general, carbones altamente microporosos se prefieren para la adsorción de gases y vapores, y para la separación de moléculas de gases de diferentes dimensiones, si el carbón posee una adecuada distribución de los poros y es de tamaño estrecho; mientras que la meso y la macroporosidad, se

- 14 emplea para la adsorción de solutos de soluciones (Menéndez-Díaz y Martín-Gullón, 2006).

Sus aplicaciones más importantes se refieren a su uso en la eliminación por adsorción de color, olor, sabor y otras indeseables impurezas orgánicas e inorgánicas de las aguas potables; tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales del suelo; recuperación de solventes; purificación del aire en espacios habitados, tales como restaurantes, industria alimentaria y las industrias químicas; eliminación del color de los diversos tipos de jarabes de azúcar, aceites y grasas; purificación de muchos productos químicos, alimentos y productos farmacéuticos; respiradores para trabajar en ambientes hostiles; y en una variedad de otras aplicaciones de fase de gas (Bansal y Goyal, 2005).

Entre los contaminantes de aguas más comunes, se encuentran los compuestos fenólicos presentes ampliamente en los efluentes de industrias refinadoras de petróleo, carboníferas, transformadoras de plástico, cuero, pintura, farmacéuticas y del acero. La adsorción de compuestos fenólicos con carbón activado es uno de los métodos más usados, especialmente para efluentes con concentraciones bajas y moderadas (Mohanty, Das y Biswas, 2008).

Otras aplicaciones crecientes se encuentran en diferentes etapas de la producción de bebidas alcohólicas como vinos. El objetivo es eliminar los componentes no deseados para mejorar el sabor, color y otras propiedades. Por ejemplo, en la producción de aguardientes, el tratamiento con carbones activados ayuda en la eliminación de sabores indeseables derivados de la presencia de ácidos, furfural y taninos, que han sido recogidos durante la fabricación y almacenamiento. También el carbón activado reduce la cantidad de aldehídos y otros componentes en la materia prima destilada, y acelera la maduración (Bansal y Goyal, 2005). Asimismo, la eliminación de colorantes orgánicos de medio acuoso es una problemática de interés mundial, que ha empezado a ser contrarrestada con la aplicación de procesos de sorción para la eliminación de dichas moléculas (Tan, Hameed y Ahmad, 2007; Torres-Pérez, Solache-Ríos y Olguín, 2007).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los procesos de urbanización e industrialización que se han efectuado en forma general en todos los países y que han aportado grandes beneficios a la población, han generado también, muchas veces por falta de planeación, serios problemas ambientales, como la alteración de los ecosistemas, el manejo inadecuado de recursos naturales, la contaminación ambiental y daños a la salud de la población humana. Las descargas de los efluentes que contienen compuestos tóxicos, aun en bajas concentraciones, han ocasionado la contaminación de los suelos, los mantos freáticos, los acuíferos profundos y las aguas continentales y costeras. Las aguas residuales que

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

contienen metales y compuestos orgánicos tóxicos representan una fuente importante de contaminación (Otero, Zabkova y Rodríguez, 2005; Roostaei y Tezel, 2004).

Por su elevada capacidad de adsorción, los carbones activados tienen un amplio uso para eliminar los diversos contaminantes de los efluentes líquidos y gaseosos; además, esta adsorción con carbón activado es un proceso eficaz, debido a su bajo costo inicial, facilidad de operación, y la flexibilidad y simplicidad del diseño. La extensa aplicación de estos materiales carbonosos, ha motivado la realización de esta investigación acerca de su obtención a partir de fuentes renovables y con ello, aplicar la posibilidad de beneficiar al medio ambiente, al aprovechar un residuo que, de otra forma, sería desechado.

3. METODOLOGÍA

Los métodos de preparación de los materiales carbonosos obtenidos de los residuos agrícolas (cáscara de nuez pecanera), se presentan a continuación. La cáscara de nuez se sometió a calentamiento previo o secado en una estufa marca Shell Lab a 110 ± 5 °C durante 24 h. Posteriormente se pesaron 40 g de cáscara de nuez y se colocaron en un horno rotatorio marca Carbolite modelo HTR 11/75 provisto con un reactor de cuarzo giratorio (figura 1), en donde se llevó a cabo el proceso de carbonización a diferentes temperaturas y condiciones; el primer proceso de carbonización, se efectuó a una temperatura de 600 °C y sin activación alguna, mientras que el segundo carbón se realizó con una temperatura máxima de calentamiento de 857 °C y una activación con H_2O a un flujo de 0.7 ml min^{-1} .

Tanto el proceso de carbonización como el de activación, se llevaron a cabo con un flujo constante de N_2 (0.5 l min^{-1}). Posteriormente se efectuaron dos carbonizaciones más, bajo las mismas condiciones, que se presentaron anteriormente, a excepción de la activación. Para la primera carbonización, se pesaron 20.01 g de cáscara de nuez y se realizó a una temperatura de 600 °C con una activación de H_2O , y para la segunda carbonización, se pesaron 31.02 g de cáscara y se llevó a cabo a una temperatura de 857 °C y sin activación alguna.

Como resultado se obtuvieron los siguientes carbones: los primeros dos materiales fueron obtenidos de la cáscara de nuez sometida a 600 °C, sin embargo, uno fue activado con H_2O y al otro no se le efectuó ninguna activación, los cuales fueron nombrados NAC-600 H_2O y NAC-600, respectivamente.

Los otros dos carbones restantes, se prepararon a partir de la cáscara de nuez, que fue sometida a 857 °C y al igual que en el caso anterior, uno fue activado con H_2O y el otro no sufrió activación alguna, y se nombraron NAC-857 H_2O y NAC-857, respectivamente.

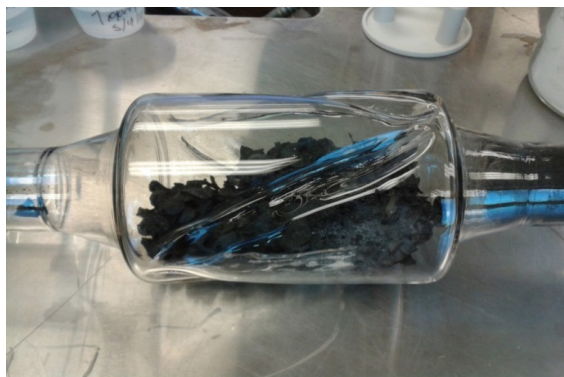


Figura 1. Reactor rotatorio de cuarzo para fabricación de materiales carbonosos.

Los materiales carbonosos NAC-600 H₂O, NAC-600, NAC-857 H₂O y NAC-857, se caracterizaron por medio de la determinación de pH de equilibrio, determinación de pH_{PZC} (de carga nula), determinación de contenido total de cenizas y microscopia electrónica de barrido con análisis elemental.

Para la determinación de pH de equilibrio, la partícula más grande (mayor a 0.2 y menor a 2 mm) de todos los carbones obtenidos fue la utilizada en este parámetro. Para el NAC-600, se emplearon 10 g de ese tamaño de partícula, a la que se le añadieron 150 ml de agua destilada y se puso en agitación constante a 150 rpm en un agitador marca Barnstead Lab-line modelo MaxQ 2000. Posteriormente se procedió a medir el pH del NAC-600 cada 24 h por 10 días (tiempo en que el carbón alcanzó el pH de equilibrio). Cabe mencionar que cada vez que se tomó el valor de pH fue necesario decantar el carbón para deshacerse de la mayor cantidad de agua posible y volver a depositar 150 ml de agua destilada para repetir el proceso. Este procedimiento fue el mismo para el NAC-600 H₂O, NAC-857 y NAC-857 H₂O, donde la única variable que se modificó fue la cantidad de carbón en gramos utilizada; en este caso se pesaron, aproximadamente, 4 gramos de partícula mayor a 0.2 mm y menor a 2 mm de cada material.

Para la determinación de pH de carga nula (pH_{PZC}), se empleó el carbón con un tamaño de partícula menor a 0.2 mm para los cuatro carbones obtenidos: NAC-600, NAC-600 H₂O, NAC-857 y NAC-857 H₂O. Para la determinación de este parámetro, se preparó 1 litro de solución de NaCl 0.01 M, de la cual se tomaron 50 ml para colocar este volumen en cada uno de los reactores utilizados. El total de reactores usados fue de ocho. Posteriormente, los reactores se rotularon del 1 al 8 y a cada uno se les ajustó el pH con soluciones de HCl y NaOH 0.1 M. Los valores de pH utilizados se muestran en la tabla 1:

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

Tabla 1. Valores de pH utilizados para la determinación de pH_{PZC} .

Núm. de reactor	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	3	4	5	7.5	8	9	10	11

Posteriormente se agregaron a cada reactor 0.15 gramos del carbón en polvo (partícula menor a 0.2 mm) y se pusieron en agitación constante a 150 rpm en el agitador orbital durante 5 días. Transcurrido ese tiempo, se tomaron las medidas de pH final de cada uno de los reactores.

Para la determinación del contenido total de cenizas, se empleó el carbón en polvo (menor a 0.2 mm) de cada uno de los cuatro carbones antes mencionados: NAC-600, NAC-600 H₂O, NAC-857 y NAC-857 H₂O. Para cada experimento, con cada carbón se utilizaron tres crisoles, los cuales se colocaron en una mufla marca Thermoline durante 2.5 h, a una temperatura de 650 °C. Posteriormente se dejaron enfriar en un desecador y cuando llegaron a temperatura ambiente, se pesaron por separado; luego a cada crisol se le agregaron 0.05 gramos del carbón y se repitió el procedimiento anterior. Se volvieron a colocar los crisoles en la mufla por 2.5 h y, posteriormente, se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente en un desecador y se procedió con el pesaje. Este procedimiento se efectuó con todos los carbones obtenidos: NAC-600, NAC-600 H₂O, NAC-857 y NAC-857 H₂O.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido de alto vacío y microanálisis elemental, se llevaron a cabo en un microscopio electrónico marca Phillips XL30 y una sonda EDAX DX-4. Se utilizó microscopia electrónica de barrido de alto vacío y microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa para determinar la composición elemental de los materiales carbonosos.

En cuanto a las pruebas cinéticas, los experimentos efectuados determinaron la remoción del colorante A5 en los diferentes materiales carbonosos; se precisó la velocidad de retención que los carbones obtenidos tienen (NAC-600, NAC-600 H₂O, NAC-857 y NAC-857 H₂O) para retener las moléculas del colorante A5; se partió de una concentración inicial de 50 ppm, la cual disminuyó paulatinamente respecto al tiempo de contacto entre el carbón y la solución acuosa; para evaluar dicha sorción, se tomaron alícuotas de solución acuosa a tiempos previamente definidos (0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 24, 40 y 72 h).

Para describir los procesos de sorción del colorante azoico número 5 sobre los materiales carbonosos obtenidos, se emplearon diferentes modelos cinéticos: de primero y seudosegundo orden.

4. RESULTADOS

El rendimiento promedio de los carbones obtenidos fue alrededor de 35% para NAC-600 H₂O, NAC-600 y NAC-857, con excepción de NAC-857 H₂O, con el cual se obtuvo un rendimiento más bajo (22.10%) (tabla 2). Para el pH de carga nula, se obtuvieron en todos los casos valores de pH básicos y similares entre sí, a excepción del NAC-857 H₂O, que presentó el valor de pH más alto de los cuatro carbones (10.5).

La presencia de cenizas en una muestra de carbón, es un factor determinante para precisar la cantidad de compuestos inorgánicos en forma de óxidos en la estructura del material analizado. En todos los casos, los porcentajes correspondientes al contenido total de cenizas fueron inferiores a 16.03%, lo que representa altos porcentajes de material orgánico y en este caso corresponde al carbón elemental, que es el principal compuesto contenido en los carbones activados para que puedan ser denominados como tales.

Tabla 2. Caracterización preliminar de los materiales carbonosos obtenidos.

Parámetro	NAC-600	NAC-600 H ₂ O	NAC-857	NAC-857 H ₂ O
Rendimiento (%)	33.58	39.27	33.01	22.10
pHPZC	9	9	8	10.5
Contenido total de cenizas (%)	16.03	14.13	14.21	12.50

Determinación de pH de equilibrio

En cuanto a la determinación del pH de equilibrio, se verificó la evolución del pH del carbón respecto al tiempo. Para el NAC-600, el pH de equilibrio se alcanzó a los 5 días, aproximadamente; para el NAC-600 H₂O, se alcanzó a los 7 días, aproximadamente; para el NAC-857, se alcanzó al día 13 de contacto; y, finalmente, para el NAC-857 H₂O el pH de equilibrio se alcanzó a partir de los 3 días, lo cual lo convierte en el material que se estabiliza más rápidamente de todos los que fueron preparados (figura 2).

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

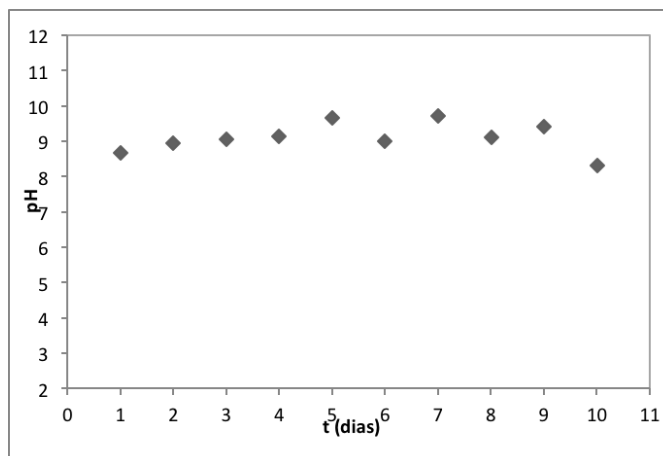


Figura 2. Valor de pH de equilibrio para NAC-600.

Determinación de pH de carga nula (pH_{PZC})

El pH de carga nula (pH_{PZC}) se refiere al valor del pH requerido para dar una carga superficial neta de cero. En los datos experimentales, se observó que todas las curvas mostraron una forma similar y sólo la intersección con la línea recta $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ cambió en algunos casos.

Los valores obtenidos de pH_{PZC} para los carbones activados fueron básicos con valores entre 8 y 11. En la figura 3 se muestra que el pH_{PZC} para el NAC-857, fue de 8.0. Por otra parte, los valores obtenidos en este análisis fueron similares a aquellos obtenidos de la determinación del pH de equilibrio efectuados previamente.

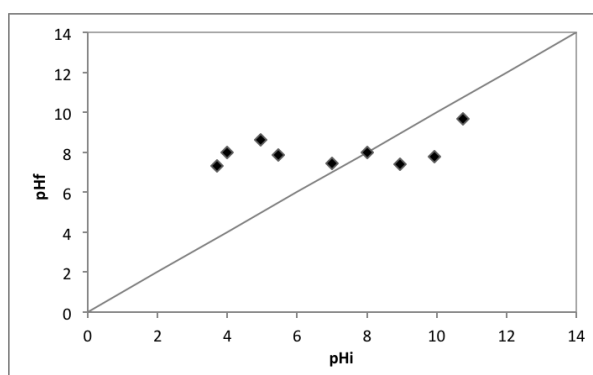


Figura 3. Valor de pH de carga nula (pH_{PZC}) para NAC-857.

En la tabla 3 se muestra la comparación entre los valores obtenidos en la determinación del pH_{PZC} y el pH de equilibrio, en donde ambos valores para cada uno de los carbones fueron similares, lo cual es indicativo del comportamiento básico de los materiales carbonosos preparados a partir de cáscara de nuez.

El pH del medio altera la capacidad de adsorción de los carbones, ya que la carga neta del carbón se ve afectada por el pH de su entorno, lo cual lo puede llevar a tener una carga más positiva o negativa por la pérdida o ganancia de protones. Debido a esto la determinación de pH_{PZC} es importante, ya que si se conoce el pH en el cual el carbón tiene una carga de cero, a partir de ese valor se puede estimar en qué valor de pH el carbón tendría una carga positiva o negativa, siendo útil para determinar en qué tipo de moléculas sería ideal utilizarlo.

Tabla 3. Comparación entre pH_{PZC} y pH de equilibrio para los materiales carbonosos.

Material	pH_{PZC}	pH de equilibrio
NAC-600	9	9.08
NAC-600 H ₂ O	9	8.98
NAC-857	8	8.25
NAC-857 H ₂ O	11	10.91

Microscopia electrónica de barrido de alto vacío y microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa

En las figuras 4-7 se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido de alto vacío de los materiales carbonosos NAC-600, NAC-600 H₂O, NAC-857 y NAC-857 H₂O, donde se puede observar la porosidad del material, y como se puede apreciar, se distinguen diferentes tamaños de poros; algunos cuentan con diámetros grandes (25 μm) que sobresalen sobre otros y se distinguen también poros con diámetros menores (5-25 μm), sin embargo, no existe diferencia morfológica significativa entre una muestra y otra.

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

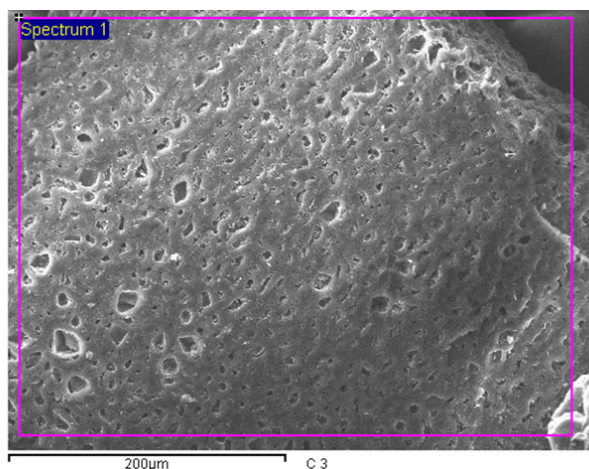


Figura 4. Imagen de microscopia electrónica de barrido de alto vacío del material carbonoso NAC-600.

Las figuras 5 y 7, correspondientes a los materiales activados con agua (NAC-600 H₂O y NAC-857 H₂O), presentaron un ligero aumento en la presencia de porosidad, derivado del efecto de la presencia del gas en el reactor durante el proceso de carbonización/activación.



Figura 5. Imagen de microscopia electrónica de barrido de alto vacío del material carbonoso NAC-600 H₂O.

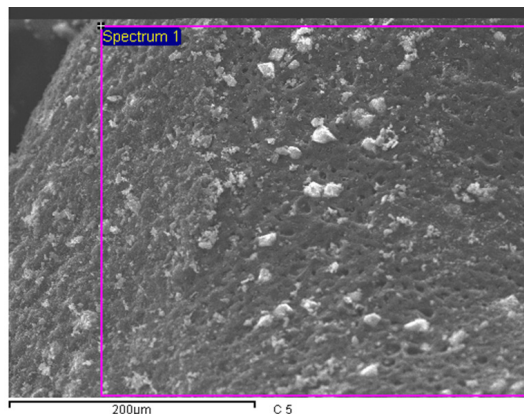


Figura 6. Imagen de microscopia electrónica de barrido de alto vacío del material carbonoso NAC-857.

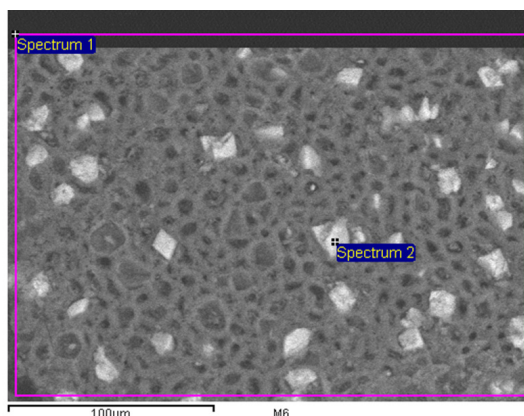


Figura 7. Imagen de microscopia electrónica de barrido de alto vacío del material carbonoso NAC-857 H₂O.

En la tabla 4 se muestra la composición elemental de los materiales carbonosos, donde claramente se observa que el componente mayoritario de todos los materiales es el carbono (70-90%), seguido del oxígeno (8-22%) y calcio (0.7-1.6%).

La diferencia entre los valores porcentuales entre cada muestra en el caso del carbono, se da principalmente por efecto del proceso de activación; aquellos materiales que fueron preparados a 600 °C mostraron una variación mayor del contenido total de carbono cuando fueron activados con agua; dicho valor mostró una disminución de 15% respecto al que sólo fue carbonizado.

En el caso de los materiales carbonizados a 857 °C, el contenido de carbono fue muy similar: 89.3 y 89.6% para NAC-857 y NAC-857 H₂O, respectivamente.

Para el caso de los elementos minoritarios (Si, Ca y K), la diferencia en el conteni-

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

do de los mismos en los materiales se puede deber a que la técnica utilizada es puntual y se realiza sobre un material de origen natural altamente heterogéneo. 23

Tabla 4. Composición elemental (%) de los materiales carbonosos.

Elemento	NAC-600	NAC-600 H ₂ O	NAC-857	NAC-857 H ₂ O
C	85.075	70.23	89.272	89.55
O	14.668	21.5	8.534	7.992
Si	nd	15.91	nd	nd
K	nd	0.558	0.632	0.694
Ca	0.7025	1.294	1.566	1.594

nd: no detectable.

Procesos experimentales para la remoción de A5 con los materiales carbonosos

En la figura 8 se muestra la cinética de sorción para NAC-857 H₂O, donde se observó que desde los primeros tiempos de contacto (0.25 a 2.5 h) hubo un descenso importante de la concentración del colorante A5 en la solución acuosa; sin embargo, la disminución más notoria se dio a partir de las 24 horas de contacto entre las fases.

Al momento de alcanzar el equilibrio de sorción, se llegó a una concentración final de 36.9 mg l⁻¹ en la solución, representando con ello una retención del colorante A5 sobre el material de 13.66 mg g⁻¹. Dichos resultados convierten al NAC-857 H₂O en el mejor material carbonoso de todos aquellos que fueron preparados en la presente investigación para llevar a cabo un proceso efectivo de remoción del colorante azoico A5.

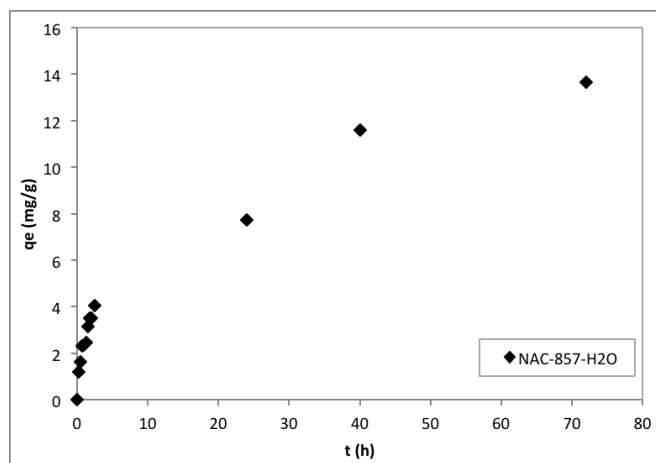


Figura 8. Cinética de sorción del colorante A5 (50 ppm) sobre NAC-857 H₂O.

Por otra parte, en la tabla 5 se muestran los parámetros obtenidos de la aplicación de modelos cinéticos de sorción en los datos experimentales arrojados después del proceso de remoción del colorante A5 sobre el NAC-857 H₂O (material que mostró mejores capacidades de sorción).

Los datos experimentales mostraron un mejor ajuste al modelo cinético de primer orden, dando con ello indicios de que el mecanismo de sorción se efectúa en sitios de energía similares y sobre una superficie predominantemente homogénea.

Tabla 5. Modelos cinéticos de sorción aplicados al proceso de eliminación del colorante A5 en NAC-857 H₂O.

Modelo cinético de sorción	Ecuación	K (g.mgh-1)	R
Primer orden	$qt = (13.65793)(1 - e^{-0.361485t})$	0.06449	0.9094
Seudosegundo orden	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(168.621)(13.65793)^2} + \frac{t}{13.65793}$	168.621	0.9562

5. CONCLUSIONES

El método de carbonización/activación empleado en los presentes estudios, resultó ser una buena y eficiente técnica para obtener materiales viables con propiedades específicas en la remoción de colorantes azoicos. Por otro lado, se obtuvieron porcentajes de recuperación buenos comparados con datos reportados en la literatura revisada, lo cual aumenta el valor del material, ya que no sólo se obtiene un material carbonoso con las características específicas deseables, sino que se aprovechan y reutilizan residuos de la zona como la cáscara de nuez, reflejándose también en una disminución de dicho residuo.

La activación con vapor de agua resultó ser un factor determinante para incrementar la capacidad de sorción de los materiales carbonosos, observándose un aumento en la cantidad de poros presentes en la superficie de éstos, así como mejores resultados en la remoción del colorante amarillo número 5 (tartrazina). Sin embargo, el tiempo en que el material carbonoso alcanzó el equilibrio fue de 7 días, lo que implica que el material fabricado podría ser aplicado en procesos de remoción lenta de colorante y a bajas concentraciones del mismo.

Por otro lado, la determinación del pH de carga nula indica el tipo de cargas que se encuentran en la superficie de los materiales, los cuales presentan valores muy similares, e indica que el método de activación empleado no influyó de manera importante en las cargas superficiales de los materiales. Por otra parte, todos presentaron un carácter básico, lo cual es útil para el conocimiento de la afinidad de los compuestos, además de que se deben utilizar adecuadamente para obtener mejores resultados, como es el caso del colorante A5.

En las imágenes de microscopia electrónica de barrido de alto vacío, se pudo observar claramente la porosidad de los materiales, la cual fue mayor cuando el material fue sometido a una temperatura de 857 °C y, posteriormente, activado con vapor de agua. Lo anterior nos permite concluir que el método de activación empleado tuvo un efecto satisfactorio sobre el material.

Respecto al microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa, permitió conocer la composición elemental de los materiales carbonosos elaborados, donde dicha composición elemental es muy similar en la cantidad de elementos encontrados y el contenido total de carbono superó 70%, lo que nos da pie a describir los materiales como verdaderos carbones activados.

En cuanto al mecanismo de sorción por el cual el colorante azoico fue removido, se estableció que fue predominantemente por una combinación de sorción física y química en el material activado, ya que los coeficientes de correlación fueron importantes sólo en el caso del proceso de sorción del colorante A5 sobre el NAC-857 H₂O, donde

REFERENCIAS

- Ahmadpour, A. y D. D. Do (1996). "The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation". *Carbon*, núm. 34, pp. 471-474.
- Bandosz, T. J. (2006). "Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation". *Interface Science and Technology*, núm. 7. Nueva York: The City College of New York.
- Bansal, R. C. y Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Bastidas, M., L. Buelvas, M. Márquez y K. Rodríguez (2010). "Producción de carbón activado a partir de precursores carbonosos del departamento del César, Colombia". *Información Tecnológica*, núm. 3, vol. 21.
- Demirbas, A. (2009). "Agricultural Based Activated Carbons for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions: a Review". *Journal of Hazardous Materials*, núm. 167, pp. 1-9.
- Giraldo, L., V. García y J. C. Moreno (2008). "Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados". *Revista de Ingeniería*. Universidad de Bogotá.
- Karagoz, S., T. Tay y S. Ucar (2008). "Activated Carbon from Waste Biomass by Sulphuric Acid Activation and their Use on Methylene Blue Adsorption". *Biores. Technol.*, núm. 99, pp. 6214-6222.
- Menéndez-Díaz, J. A. e I. Martín-Gullón (2006). *Types of Carbon Adsorbents and their Production*. Universidad de Alicante, Chemical Eng. Dept.
- (2006). "Types of Carbon Adsorbents and their Production". En: Bandosz, T. J. (2006). "Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation". *Interface Science and Technology*, núm. 7. Nueva York: The City College of New York, pp. 1-47.
- Mohanty, K., D. Das y M. N. Biswas (2008). "Utilization of *Arachis hypogaea* Hull, an Agricultural Waste for the Production of Activated Carbons to Remove Phenol from Aqueous Solutions". *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, núm. 5, vol. 43, pp. 452-463.

Caracterización de un material carbonoso proveniente de cáscara de nuez y su aplicación en la remoción de tartrazina

- Moreno-Piraján, J. C., L. Navarrete, L. Giraldo y V. García (2007). “Adsorción de fenol y 3-cloro fenol sobre carbones activados mediante calorimetría de inmersión”. *Información Tecnológica*, núm. 3, vol. 18.
- Nethaji, S. y A. Sivasamy (2011). “Adsorptive Removal of an Acid Dye by Lignocellulosic Waste Biomass Activated Carbon: Equilibrium and Kinetic Studies”. *Chemosphere*, núm. 82, pp. 1367-1372.
- Otero, M., M. Zabkova y A. Rodríguez (2005). “Adsorptive Purification of Phenol Wastewater”. *Chem. Eng. Journal*, núm. 1, vol. 110, pp. 101-110.
- Purkait, M. K., A. Maiti y S. DasGupta (2007). “Removal of Congo Red using Activated Carbon and its Regeneration”. *J. Hazard. Mater.*, núm. 145, pp. 287-295.
- Robinson, T., B. Chandran y P. Nigam (2002). “Removal of Dyes from a Synthetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw”. *Water Research*, núm. 36, pp. 2824-2830.
- Rodríguez-Mirasol, J., T. Cordero y J. J. Rodríguez (1993). “Preparation and Characterization of Active Carbon from Eucalyptus Kraft Lignin”. *Carbon*, núm. 31, pp. 87-95.
- Roostaei, N. y H. Tezel (2004). “Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption”. *J. Environm. Manag.*, núm. 2, vol. 70, pp. 157-165.
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (Sagarpa) (2011). *Infografías*. Disponible en:
<http://www.sagarpa.gob.mx/saladeprensa-/infografias/Paginas/nuez.aspx?Mobile=1>
- Tan, I. A. W., B. H. Hameed y A. L. Ahmad (2007). “Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon”. *Chem. Eng. J.*, núm. 127, pp. 111-119.
- Torres-Pérez, J., M. Solache-Ríos y M. T. Olguín (2007). “Sorption of Azo Dyes onto a Mexican Surfactant — Modified Clinoptilolite”. *J. Separation Science and Technology*, núm. 42, pp. 299-318.
- Xiao Hong, Hong Peng, Shihuai Deng, Xinyao Yang, Yanzong Zhang y Yuan Wei (2012). “Preparation of Activated Carbon from Edible Fungi Residue by Microwave Assisted K_2CO_3 Activation-Application in Reactive Black 5 Adsorption from Aqueous Solution”, número 111, pp. 127-133.

UACJ