



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

A PARTIR DE FILTROS DE CIGARRO PARA

APLICACIONES AMBIENTALES

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

MOTA RESENDIZ KARINA ESMERALDA

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DR. NAHUM ANDRES MEDELLÍN CASTILLO

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. JULIO 2023



El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 1143583



PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE FILTROS DE CIGARRO PARA APLICACIONES AMBIENTALES por KARINA ESMERALDA MOTA RESENDIZ se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

☐	PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE FILTROS DE CIGARRO PARA APLICACIONES AMBIENTALES	27%	Karina Esmeralda Mota Reséndiz	4 jul 2023 17:04:35	 
1 part - 0 words					



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

**PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A
PARTIR DE FILTROS DE CIGARRO PARA
APLICACIONES AMBIENTALES**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

MOTA RESENDIZ KARINA ESMERALDA

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DR. NAHUM ANDRÉS MEDELLÍN CASTILLO

SINODALES

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

Presidente

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Vocal

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Vocal

Dra. Ma. Angélica Aguilar Aguilar

Vocal

San Luis Potosí, S. L. P, México

Julio, 2023

Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas

Por medio de la presente comunicamos que la Tesis llevada a cabo por la alumna de Maestría I.Q . Karina Esmeralda Mota Resendiz titulada, PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE FILTROS DE CIGARRO PARA APLICACIONES AMBIENTALES ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 11 de Julio del 2023 a las 8:00 horas en la sala de exámenes profesionales de la facultad de Ciencias Químicas, UASLP.

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores

Presidente

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Vocal

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Vocal

Dra. Ma. Angélica Aguilar Aguilar

Vocal

AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ (UASLP)

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

COORDINACIÓN PARA LA INNOVACIÓN Y APLICACIÓN DE LA CIENCIA Y LA
TECNOLOGÍA

(CIACYT)

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

(IPICYT)

CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

(CONACYT)

CVU No. 1143583

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez, por el espacio permitido dentro del Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación en donde se llevó a cabo parte experimental de este proyecto y su apoyo en la realización e interpretación de los estudios cinéticos de adsorción.

Al Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo, por permitirnos hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Ciencias Ambientales en la Facultad de Ingeniería, para el uso de infrarrojo y el horno de pirólisis.

A la Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar por su apoyo en las dudas respecto a la química, así como el análisis de FTIR.

Al Dr. Hiram Joazet Ojeda Galván por su apoyo en la realización del análisis de espectroscopia Raman en el Centro de la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT).

A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su apoyo en la realización del análisis SEM en el Instituto de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT).

A mi compañero MCIQ. Jonathan Michel Sanchez Silva por su apoyo en la realización del análisis de Fisorción de N₂ en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y la capacitación en el uso del espectrómetro FTIR (Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, WI, EE).

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme, protegerme, por darme oportunidades para hacer el bien a los demás cada día. Por encaminarme hacia nuevas y mejores oportunidades y experiencias. Agradecida por todo lo que tuve, lo que hoy tengo y por lo que en un futuro presenciare y tendré.

A mi abuelita Juana Bernal Bernal, por cuidarme y darme la mejor infancia que pude presenciar, alimentarme, alentarme y preocuparse siempre por mí.

A mis padres María Caritina Resendiz Bernal y Rosendo Mota Mendoza, por apoyarme en todos los ámbitos en este proyecto. Por motivarme a mejorar cada día y creer en mí aun cuando por momentos yo no lo hiciera.

A mis hermanos Carlos Alberto Mota Resendiz y Gustavo Alfonso Mota Resendiz por anteponer mis proyectos que los suyos, por alimentarme, cuidarme y apoyarme económicamente.

A mi novio Felipe David García Silos, por ser uno de los principales pilares en mi vida, por ser el mejor compañero en este proceso. Agradezco por estar a mi lado en todos los momentos de cansancio, escucharme y aconsejarme, ser parte de mi motivación e inspiración. Gracias por siempre creer en mí y demostrarme en todas las formas posibles todo el amor que me tiene.

A mi suegra Rosario Silos y suegro Felipe García por siempre estar presente y apoyarme en cada una de mis decisiones y alentarme emocionalmente. Alimentarme y ayudarme en cualquier situación que se me presentará.

Al Dr. Raúl Ocampo Perez por creer en mí y permitirme formar parte de su grupo de investigación, otorgarme sus conocimientos, su paciencia y brindarme la confianza para culminar con el proyecto de investigación.

A la Dra. María Angelica Aguilar Aguilar por apoyarme en el ámbito experimental y teórico, además de guiarme en la forma y estructura de la presentación de avances.

A mi director Dr. Raúl Ocampo, codirector Dr. Nahum Medellín y sinodales la Dra. Paola Elizabeth Díaz, Dra. María Angelica Aguilar por su apoyo y ayuda en la revisión de esta tesis, además de sus consejos en la realización de la misma.

A mis compañeros Juan Carlos Serna, Moisés Ulloa y Saul Maruri por todos sus consejos y amistad, por apoyarme emocionalmente y en la elaboración de los experimentos y tesis. Por todas las experiencias vividas durante mi estancia y seguirme en todos los planes realizados. A Saul Maruri por alimentarme los viernes y preparar el mejor pozole rojo y verde.

Al resto de mi familia, amigos y personas que fueron esenciales para poder cumplir este proyecto.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron carbones activados (CAs) a partir de colillas de cigarro (CC) mediante activación química con KOH empleando un diseño de experimentos de superficie de respuesta para evaluar la estructura y morfología de los CAs en función de las condiciones de síntesis. Las variables del diseño fueron la temperatura de activación, el tiempo de activación y la masa de KOH. La caracterización fisicoquímica de los CAs se evaluó mediante la determinación de sus propiedades texturales y químicas mediante fisisorción de N_2 a 77 K, microscopia SEM, espectroscopia FTIR-ATR, espectroscopía Raman, punto de carga cero (pH_{PZC}) y determinación de sitios activos. Los CAs se emplearon para adsorber fenol, azul de metileno y rodamina en solución acuosa. Los resultados del diseño de experimentos mostraron que la temperatura y el porcentaje de agente activante fueron las variables más significativas durante la evolución del área específica. El material 5 activado a 600 °C y una relación en peso 3:1 g KOH por 1 g carbón presentó la mayor área específica siendo de 2080 m²/g. La caracterización textural demostró la obtención de materiales microporosos con áreas entre 576 y 2080 m²/g y diámetros promedios de poro de 1.7 a 2.1 nm. La naturaleza química de la superficie de los 14 materiales fue heterogénea es decir se obtuvieron superficies básicas, neutras y ácidas con un rango de pH_{PZC} entre 4 y 8.5. Los estudios de equilibrio evidenciaron que la adsorción se vio favorecida a pH 7 para el Fenol con una $q_{e,máx}$ =314.95 mg/g, a pH 11 para el AM con una $q_{e,máx}$ =745 mg/g y a pH 3 para Rhd B con una $q_{e,máx}$ =469.47 mg/g. Además, se comprobó que el mecanismo que gobierna el proceso de adsorción son las interacciones dispersivas del tipo $\pi - \pi$ para los tres compuestos. Para el caso del AM la capacidad de adsorción también se vio influenciada por las interacciones electrostáticas.

Palabras Clave: Colillas de cigarro, carbón activado, activación química, distribución de poro, adsorción.

ABSTRACT

In this work, activated carbons (ACs) were synthesized from cigarette butts (CB) by chemical activation with KOH using a response surface experimental design to evaluate the structure and morphology of the ACs as a function of the synthesis conditions. The design variables were activation temperature, activation time and mass of KOH. The physicochemical characterization of the CAs was evaluated by determining their textural and chemical properties by N₂ physisorption at 77 K, SEM microscopy, FTIR-ATR spectroscopy, Raman spectroscopy, point of zero charge (pHPZC) and active site determination. CAs were used to adsorb phenol, methylene blue (MB) and rhodamine (Rdh B) in aqueous solution. The results of the experimental design showed that temperature and the activating agent percentage were the most significant variables during the evolution of the surface area. Material 5 activated at 600 °C and a weight ratio of 3 g KOH per 1 g carbon presented the highest specific area being 2080 m²/g. The textural characterization showed the obtaining of microporous materials with areas between 576 and 2080 m²/g and average pore diameters from 1.7 to 2.1 nm. The chemical nature of the surface of the 14 materials was heterogeneous, i.e. basic, neutral, and acid with a pH_{PZC} range between 4 and 8.5. Equilibrium studies evidenced that adsorption was favored at pH 7 for phenol with a q_{e,max}=314.95 mg/g, at pH 11 for MB with a q_{e,max}=745 mg/g and at pH 3 for Rhd B with a q_{e,max}=469.47 mg/g. Furthermore, the mechanism governing the adsorption process was found to be dispersive interactions of the π - π type for all three compounds. For the case of AM the adsorption capacity was also influenced by electrostatic interactions. PALABRA CLAVE

Keywords: Cigarette butts, activated carbon, chemical activation, pore distribution, adsorption.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1. Proceso de adsorción	4
2.1.1. Definición de adsorción.....	4
2.1.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción	5
2.1.3. Aplicaciones del proceso de adsorción.....	6
2.2. Carbón activado	6
2.2.1. Formas del Carbón Activado.....	7
2.2.2. Características fisicoquímicas del CA.....	7
2.2.4. Métodos de síntesis del CA	9
2.3. Colillas de cigarro.....	12
2.4. Contaminación del agua.....	18
2.4.1. Fenol	18
2.4.2. Rodamina B	22
2.4.3. Azul de Metileno	24
3. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS	27
3.1. Justificación	27
3.2. Hipótesis	27
4. OBJETIVOS	28

4.1. Objetivos generales.....	28
4.2. Objetivos específicos	28
5. MATERIALES Y METODOS.....	29
5.1. Acondicionamiento de las CC	29
5.2. Síntesis de los CA	29
5.2.1. Carbonización de las CC	29
5.2.2. Activación química.....	30
5.3. Determinación de las propiedades de textura del adsorbente	32
5.3.1. Determinación del área específica y distribución del diámetro de poro.....	33
5.4. Química y morfología superficial	35
5.4.1. SEM.....	35
5.4.2. Espectroscopía Infrarroja.....	35
5.4.3. Espectroscopía Raman.....	36
5.5. Determinación de carga superficial y punto de carga cero.	36
5.5.1. Curva potenciométrica de referencia.....	36
5.5.2. Curva potenciométrica característica.....	37
5.5.3. Punto de carga cero (pH_{pzc}).	37
5.5.4. Carga superficial.....	37
5.6. Sitios activos.....	38
5.7. Adsorción.....	40

5.8.	Velocidad de adsorción.....	40
5.8.1.	Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	42
5.8.2.	Modelo cinético de pseudo-segundo orden.	43
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
6.1.	Caracterización textural	44
6.2.	Caracterización morfológica.....	50
6.3.	Espectroscopía Infrarroja.	54
6.4.	Espectroscopia Raman.	57
6.5.	Carga superficial y pH_{pzc}	60
6.6.	Sitios activos	64
6.7.	Adsorción de Fenol, AM y Rhd B sobre CA.....	66
6.7.1.	Sistema Fenol-CA	66
6.7.2.	Sistema AM-CA y Rhd B-CA	70
6.9.	DOE	82
7.	CONCLUSIONES	87
8.	REFERENCIAS	90

Índice de tablas	Pág.
Tabla 5.1 DOE (Box-Behnken) para la obtención de CA a partir de CC.	31
Tabla 6.1 Resultados de S_{BET} y V_P para los 14 materiales sintetizados	50
Tabla 6.2 Relación de las bandas de intensidad (I_D y I_G) y área de los 14 materiales	59
Tabla 6.3 Concentración de sitios activos totales para los 14 materiales sintetizados	65
Tabla 6.4 Capacidad de adsorción de Fenol en CA provenientes de diversos precursores	69
Tabla 6.5 Capacidad de adsorción de AM en CA provenientes de diversos precursores	75
Tabla 6.6 Capacidad de adsorción de Rhd B en CA provenientes de diversos precursores	76
Tabla 6.7 Parámetros cinéticos de las capacidades de adsorción para el Fenol a pH 7	78
Tabla 6.8 Parámetros cinéticos de las capacidades de adsorción para el AM a pH 7	80
Tabla 6.9 Parámetros cinéticos de las capacidades de adsorción para la Rhd B a pH 7	81
Tabla 6.10 ANOVA para el modelo polinomial de S_{BET}	83
Tabla 6.11 ANOVA para el modelo polinomial de D_p	83

Índice de figuras	Pág.
Figura 2.1 Representación del proceso de adsorción fase líquido-sólido	4
Figura 2.2 Representación química superficial del CA	8
Figura 2.3 Estructura química del acetato de celulosa	13
Figura 2.4 Estructura química del fenol	19
Figura 2.5 Estructura química de la Rodamina B	22
Figura 2.6 Estructura química del AM	24
Figura 5.1 Clasificación de las isotermas de sorción y el tipo de histéresis	32
Figura 5.2 Esquema del sistema utilizado en los experimentos tipo Batch	40
Figura 6.1 Isotermas de fisisorción de N ₂ a 77 K para el material; a) 2, b) 3, c) 5, d) 9. e) 11 y f) 14	48
Figura 6.2 Distribución del tamaño de poro para el material; a) 2, b) 3, c) 5, d) 9. e) 11 y f) 14	49
Figura 6.3 Micrografías SEM de las CC; a) 50X, b) 250X, c) 1000X	52
Figura 6.4 Micrografías SEM del material 2 a resoluciones; a) 50X, b) 250X, c) 1000X	52
Figura 6.5 Micrografías SEM del material 5 a resoluciones; a) 50X; b) 250X; c) 1000X	53
Figura 6.6 Micrografías SEM del material 9 a resoluciones; a) 50X, b) 250X, c) 1000X	54
Figura 6.7 Micrografías SEM del material 14 a resoluciones; a) 50X; b) 250X; c) 1000X	54

Figura 6.8	Espectro de Infrarrojo para las CC, el carbón y los materiales 2, 5, 9 y 14	57
Figura 6.9	Espectros Raman deconvolucionados de los materiales 2 a) ; 5 b) ; 9 c) y 14 d) del DOE	59
Figura 6.10	Distribución de carga superficial y pH _{pzc} para el material 2	62
Figura 6.11	Distribución de carga superficial y pH _{pzc} para el material 5	62
Figura 6.12	Distribución de carga superficial y pH _{pzc} para el material 9	63
Figura 6.13	Distribución de carga superficial y pH _{pzc} para el material 14	63
Figura 6.14	pH _{pzc} para los materiales obtenidos del DOE	63
Figura 6.15	Porcentaje de sitios activos totales de los materiales obtenidos del DOE	65
Figura 6.16	Capacidad de adsorción de Fenol para los 14 materiales a pH 3; 7; 11	68
Figura 6.17	Variación de la q_e de Fenol con respecto al S_{BET} para los 14 materiales a pH: 3 a) ; 11 b) ; 11 c)	68
Figura 6.18	Capacidad de adsorción de AM y Rhd B para los 14 CA a pH 3; 7; 11	72
Figura 6.19	Variación de la q_e de AM con respecto al S_{BET} para los 14 materiales a pH: 3 a) ; 7 b) ; 11 c)	73
Figura 6.20	Variación de la q_e de Rhd B con respecto al S_{BET} para los 14 materiales a pH: 3 a) ; 7 b) ; 11 c)	74
Figura 6.21	Cinética de adsorción de Fenol para los materiales 3, 5 y 6 ajustado al modelo cinético de pseudo segundo orden	78

Figura 6.22	Cinética de adsorción de AM para los materiales 3, 5 y 6 ajustado al modelo cinético de pseudo segundo orden	80
Figura 6.23	Cinética de adsorción de Rhd B para los materiales 2, 3 y 5 ajustado al modelo cinético de pseudo segundo orden	81
Figura 6.24	Correlación entre los valores experimentales y predichos para S_{BET}	84
Figura 6.25	Correlación entre los valores experimentales y predichos para D_p	84
Figura 6.26	Superficie de respuesta para el S_{BET} (m^2/g): %p/p vs T ($^{\circ}C$)	86
Figura 6.27	Superficie de respuesta para el D_p ($\text{\AA}$): %p/p vs t (h)	86

Nomenclatura

CC	Colilla de cigarro
OMS	Organización Mundial de la Salud
PM	Material particulado
NO	Óxido de nitrógeno
CA	Carbón activado
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
pH _{pzc}	Punto de carga cero
C_s	Superficie del carbón
AM	Azul de metileno
Rhd B	Rodamina B
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos
DOE	Diseño de experimentos
D _p	Diámetro promedio de poro
V _p	Volumen promedio de poro
S _{BET}	Área específica
BET	Modelo Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Microscopia electrónica de barrido
q _e	Capacidad de adsorción
R ²	Factor de determinación
GL	Grados libertad
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial se consumen alrededor de 7.41 billones de cigarrillos, de los cuales dos tercios de CC son arrojados al suelo y mar, estimando que 4.5 billones de CC se desechan cada año en el ambiente [1]. Esto representa una contaminación entre 8 y 10 litros de agua marítima y hasta 50 litros de agua dulce por cada colilla desechada a los mantos acuíferos [2]. De acuerdo con el informe de la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2018; *Tabaco: Envenenando a nuestro planeta* [3], las CC generan alrededor de 680,000 toneladas anuales de desechos que representan entre el 30% y 40% de los desechos recogidos en las actividades de limpieza costera y urbana.

La calidad de los recursos hídricos se ha deteriorado derivado del desarrollo industrial, las actividades agrícolas y la necesidad de satisfacer la creciente tasa de natalidad [4]. De acuerdo con National Geographic [5], en el año 2014 se contabilizaron aproximadamente 72 mil millones de CC dispersas en la naturaleza a nivel mundial. Por tanto, se consideran uno de los residuos más abundantes a escala global. Asimismo, es el principal contaminante que se encuentra en playas y océanos; y el segundo en ríos y embalses [2].

El medio ambiente se ha convertido en un consumidor pasivo de este producto, afectando simultáneamente y de forma significativa el suelo, aire, agua y seres vivos a lo largo del ciclo de vida de los cigarros. Por esta razón, se han buscado alternativas del manejo de desechos que contrarresten los efectos causados por los mismos, ya que las técnicas convencionales de incineración y vertido presentan importantes desventajas como emisión

de HCl, SO_x, mezcla de partículas sólidas y líquidas (PM), NO, metales, subproductos de combustión incompleta, dioxinas y furanos por mencionar algunos [6].

Una de las alternativas más prometedoras enfocadas en el reciclaje de las CC es su transformación a materiales carbonosos, ya que las CC presentan un alto contenido de carbono en su estructura debido a que están compuestas principalmente por acetato de celulosa [7].

Los materiales de carbono demuestran un desempeño positivo como adsorbente para la remoción de contaminantes tóxicos del agua [8]. Principalmente, se utiliza carbón activado (CA) que se define como una red amorfa de planos grafíticos con una elevada estructura porosa [9]. Estas características junto con su rica química superficial le confieren la cualidad de adsorber contaminantes presentes en medio líquido o gas. Por ejemplo, moléculas tóxicas presentes en aguas como benceno [10], compuestos fenólicos [11]; metales pesados destacando Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Zn³⁺, Pb²⁺ y Fe²⁺ [12] y contaminantes emergentes como fármacos [13] y colorantes [14].

Por esta razón, el uso de CC para la producción de CA dispone una alternativa efectiva, amigable con el medio ambiente y a su vez económica. Además, de dar solución a dos grandes problemas ambientales, la contaminación de CC y a su vez, la remoción de contaminantes presentes en el agua.

Existen estudios enfocados en la síntesis de CA a partir de los desechos de cigarro. Medellín et al. [15] prepararon pellets de CA a partir de CC mediante tratamiento térmico con el fin de utilizarlo como adsorbente de fenol en solución acuosa. El proceso de síntesis generó un material poroso, con elevada presencia de microporosos estrechos (0.4-0.8 nm).

Blankenship et al. [16], obtuvieron CA como almacenador de H₂, las principales características del carbón fue una elevada área específica (4310 m²/g) con un rango de diámetro de poros entre 0.4 y 0.8 nm. Estos resultados demuestran que, aunque ha sido factible el desarrollo de CA a partir de CC el material resultante contiene una microporosidad estrecha, lo que limita sus aplicaciones en la remoción de contaminantes con tamaño superior a 1 nm. Por consiguiente, este trabajo se basa en el desarrollo de metodologías de síntesis para la obtención de CA a partir de CC con distribuciones de tamaño de poro más anchas, que permitan la adsorción de una gran diversidad de contaminantes tóxicos del agua.

2. ANTECEDENTES

2.1. Proceso de adsorción

2.1.1. Definición de adsorción

La adsorción se define como la acumulación o concentración de especies en una superficie sólida. Se denomina adsorbente a la superficie en donde se concentrarán las sustancias a remover, y la sustancia que se adsorbe se conoce como adsorbato. Este proceso es representado esquemáticamente en la **Figura 2.1** [17].

El proceso de adsorción puede ocurrir entre dos fases; líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido y líquido-sólido [18]. Existen dos tipos de mecanismos en el proceso de adsorción de acuerdo con las interacciones adsorbato-adsorbente. Las interacciones físicas corresponden a interacciones intermoleculares débiles entre complejos superficiales del adsorbente y las moléculas del adsorbato, este mecanismo se considera reversible. Por otro lado, la adsorción química se produce cuando existen interacciones químicas entre las que destacan enlaces covalentes entre los complejos del adsorbente y las moléculas del adsorbato considerando el proceso irreversible [19].

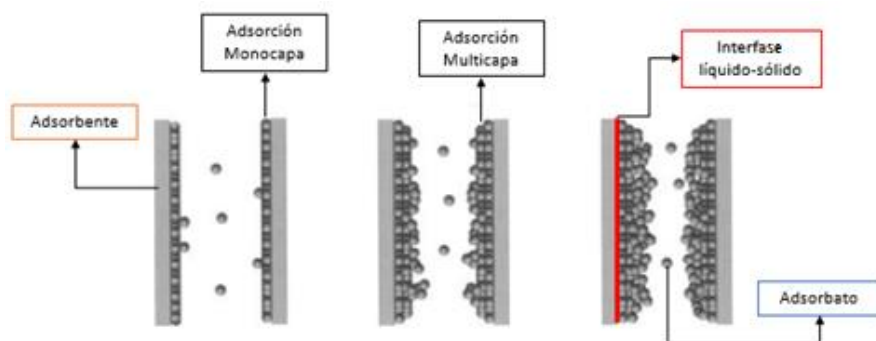


Figura 2.1. Representación del proceso de adsorción fase líquido-sólido.

2.1.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción

La adsorción no es un proceso homogéneo ya que depende de una serie de factores que juegan un papel muy importante para entender las interacciones entre el adsorbato y la química superficial del adsorbente. Algunos de los cuales se describen a continuación:

2.1.2.1. Área específica del adsorbente

La superficie específica se considera el área total que está disponible para el proceso de adsorción. La superficie puede caracterizarse en forma externa si presenta protuberancias o cavidades, del tipo anchura que es superior a la profundidad y de forma interna cuando se presentan poros y cavidades las cuales tienen una profundidad mayor que el resto. La capacidad de adsorción generalmente se considera proporcional al área específica [18].

2.1.2.2. Características físicas y químicas del adsorbato

Las características que son factores en el proceso de adsorción con respecto al adsorbato son la densidad molecular, los grupos funcionales que presente la molécula, así como el tamaño y estructura química. Otros aspectos como la solubilidad, la polaridad, las constantes de disociación, el grado de ionización, entre otros [18].

2.1.2.3. Características químicas del adsorbente

La heterogeneidad de la superficie del adsorbente es de suma importancia para la contribución de la capacidad de adsorción, se basa en la conformación de grupos funcionales de diferente naturaleza los cuales afectan las propiedades de la superficie como la acidez, la polaridad, la hidrofobicidad y carga superficial [18].

2.1.2.4. pH de la solución

El pH es uno de los factores más importantes en el proceso de adsorción debido a que la química superficial y por tanto la carga superficial del adsorbente son función de este alterando el equilibrio de adsorción. Asimismo, en adsorción de iones en solución acuosa los complejos iónicos del adsorbato se verán afectados por su variación [18].

2.1.2.5. Temperatura

La temperatura tiene influencia directa sobre el grado de adsorción debido al tipo de reacción de adsorción que presente el proceso, a la variación de difusión del soluto a través del líquido hacia los sitios de adsorción y de forma global al equilibrio de adsorción que es el resultado de las interacciones entre el soluto y sitios activos del adsorbente [18].

2.1.3. Aplicaciones del proceso de adsorción

Dentro de las principales aplicaciones del proceso de adsorción se encuentra el tratamiento de agua para la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentren presentes en esta. El adsorbente más empleado en la actualidad es el CA, usualmente utilizado para el tratamiento de agua potable, agua residual y agua subterráneas [18]. Sin embargo, también existen otros materiales usados en esta aplicación como el sílice gel, alúmina activada, zeolitas y arcillas.

2.2. Carbón activado

El CA es un producto sintetizado a partir de materiales ricos en carbón, los cuales son sometidos a procesos térmicos como la pirolisis, seguido de una activación del tipo física o química [20]. Dentro de los diversos materiales precursores, se encuentra la madera, los huesos de animales, cáscaras de semilla de frutos, breas, coque y cualquier material que contenga una cantidad considerable de carbono. En la actualidad, existe una gran diversidad

de materiales precursores que pueden ser convertidos a CA, sin embargo, cada material poseerá diferentes características que son dependientes de la naturaleza de la materia prima [20].

2.2.1. Formas del Carbón Activado

El CA se puede presentar en diversas formas, de manera tradicional existe el CA granular, en polvo y fibras. Mientras que en los conformados como nanomateriales se encuentran los nanotubos de carbón de pared sencilla, múltiple, óxidos de grafito y grafeno. Asimismo, los carbones activados pueden dividirse en función del tipo de porosidad que tengan. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) divide la porosidad de los materiales en tres grandes ramas [19]:

- Microporos: diámetro de poro menor a dos nanómetros.
- Mesoporos: diámetro de poro entre dos y cincuenta nanómetros.
- Macroporos: diámetro de poro mayor a cincuenta nanómetros.

Así, un CA con una porción mayoritaria de microporos, puede ser nombrado un CA microporoso o mesoporoso si presenta en su estructura una mayor cantidad de mesoporos.

2.2.2. Características fisicoquímicas del CA

Las principales características que posee un CA incluyen una elevada área específica, elevado volumen de poro, amplia distribución de tamaño de poro y la dureza del material; específicamente en la resistencia a la abrasión. Es importante mencionar que, sus propiedades dependen en su mayoría del material precursor, los métodos de síntesis a partir del tipo de activación, la elección del agente activador y las condiciones de operación como la temperatura, el porcentaje de agente activante, el grado y el tiempo de la activación [20].

2.2.3. Propiedades químicas

Adicionalmente a las propiedades texturales, los CA presentan propiedades químicas relacionadas directamente con la superficie de los mismos. La química superficial de los materiales se centra en el carácter ácido o básico de su superficie [21]. Los átomos de carbono que se encuentran en dicha zona presentan valencias insaturadas, propiciando una tendencia a quimisorber elementos como oxígeno, nitrógeno, hidrogeno y azufre, originando así diversas especies químicas con heteroátomos teniendo repercusión directa en el área superficial y la hidrofiliidad del material [22].

La existencia de grupos químicos en la superficie del CA hace que dichas partículas en solución posean cargas eléctricas que influyen en el proceso de adsorción. Algunos ejemplos de grupos oxigenados son ácidos carboxílicos, fenoles, lactonas, quinonas, anhídridos carboxílicos, ésteres y peróxidos cíclicos, representados en la **Figura 2.2** [22]. Como consecuencia, el CA en solución acuosa presenta un comportamiento anfotérico, es decir, que la carga de su superficie es dependiente del pH de la solución, cuantificándose con la determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}); la carga superficial del material será predominantemente positiva si el pH de la solución es menor que el pH_{pzc} , por el contrario, será negativa si el pH es superior a este valor [23].

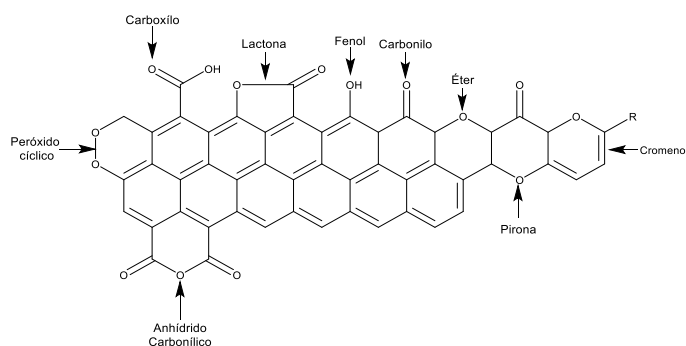


Figura 2.2. Representación química superficial del CA.

2.2.4. Métodos de síntesis del CA

La síntesis del CA se basa esencialmente en dos etapas. La primera consta de la pirólisis de la materia prima, mientras que la segunda se basa en la activación del producto carbonizado.

La pirólisis es también conocida como carbonización para materiales carbonosos la cual se basa en un tratamiento térmico. Es decir, radica en calentar el material precursor a temperaturas alrededor de 600 y 900 °C en ausencia de aire con una atmósfera inerte [20] La aplicación de energía térmica permite la eliminación de la humedad del material y todas aquellas especies exceptuando al carbono, originando así un material sólido rico en contenido de carbono [24].

La segunda etapa tiene por objetivo complementar las características básicas del producto generado durante la pirolisis; creando, aumentando y mejorando las propiedades como el volumen de poros, el diámetro y estructura de los poros, así como su porosidad. El proceso de activación puede presentarse de dos formas, mediante métodos físicos o químicos.

2.2.4.1. Activación física

El mecanismo del proceso parte de una gasificación del producto pirolizado a partir de reactivos oxidantes. El carbón presenta productos de alquitrán dentro de los poros que son mantenidos durante la pirólisis, por lo tanto, las especies de oxígeno que se encuentran presentes en los agentes activantes son los responsables de pirolizar el área reactiva del carbón, ocasionando la apertura de los poros [24].

Los principales agentes activantes del método físico son el aire, el vapor de agua y el dióxido de carbono (CO₂). Sin embargo, se han obtenido mejores resultados al utilizar los

dos últimos, los cuales producen un área específica elevada y el incremento de la distribución del tamaño de poro [20]. A continuación, se presenta un mecanismo de activación del método físico utilizando como agente físico el CO₂ [25]:



En este proceso, el mecanismo inicia con transporte del agente gaseoso (CO₂) hacia la superficie del carbón (C_s), seguido de la difusión en los poros y la reacción con el carbono superficial del material. Finalmente, existe la desorción de los productos de reacción hacia la atmósfera (CO) [25].

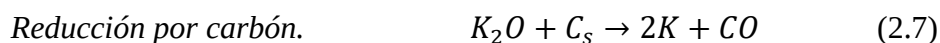
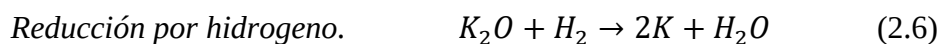
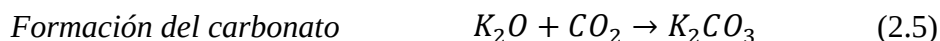
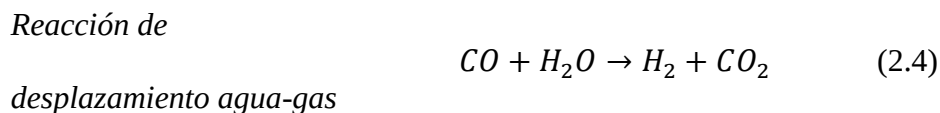
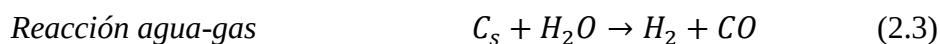
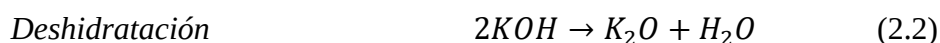
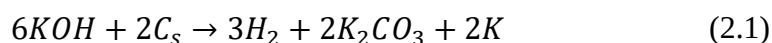
2.2.4.2. Activación química

Existen dos tipos de activación química, denominada de uno o dos pasos. Es decir, la activación y carbonización en un solo paso y la carbonización seguida del proceso de activación. En la primera los agentes activantes se mezclan con el material precursor. Mientras que en la segunda ocurre primero la carbonización y enseguida la activación al mezclarse con el agente activante [20]. Ambos procesos dan como resultado un CA con elevada área específica, mayor rendimiento de carbono y el control en el desarrollo de microporosidad a comparación con la activación física [24].

Los reactivos que se utilizan en este proceso son ZnCl₂, H₃PO₄, NaOH o KOH. Los dos primeros compuestos se utilizan como agentes deshidratantes los cuales son los encargados de crear la porosidad del material, mientras que los últimos como agentes oxidantes originando una reacción redox para la generación de poros [24].

A continuación, se ejemplifica el mecanismo de reacción que tienen lugar en la activación del carbón con KOH (ecuaciones 2.2-2.7) [26]. En la ecuación 2.1 podemos

observar la reacción global que ocurre durante la activación entre la superficie del carbón y el KOH. Los productos generados son potasio metálico, hidrogeno y carbonato de potasio [27]. La activación química con KOH conlleva una serie de reacciones que involucran reacciones de deshidrogenación y oxidación debido al ataque directo entre el agente activante a la superficie del carbon (C_s), resultando de mayores cadenas alifáticas [28]. Principalmente, se lleva a cabo una reacción redox, donde el C_s se oxida a CO o CO_2 (ecuaciones 2.3 y 2.4) y el KOH se reduce a potasio metálico llevándose a cabo a temperaturas por encima de los 700 °C (ecuaciones 2.6 y 2.7), dando como resultado la generación de porosidad [29].



La diferencia entre los tipos de activación radica en los agentes activantes que se utilizan. La activación se lleva a cabo a altas temperaturas que oscilan entre los 450 a 900 °C [24]. El CA posee excelentes propiedades fisicoquímicas que le permiten ser utilizado en una gran variedad de aplicaciones.

2.3. Colillas de cigarro

Los cigarros están compuestos por más de 7,000 compuestos tóxicos que pueden tener vidas relativamente cortas, algunos otros pueden ser persistentes y posiblemente presenten capacidad de acumularse en la biota como los hidrocarburos policíclicos aromáticos, nicotina, arsénico y otros metales pesados [30]. Además, están conformados por acetato de celulosa, un termoplástico, que al destruirse libera las sustancias que ha almacenado, como las ya mencionadas [31].

Dentro de los compuestos que conforman a las CC, se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos los cuales son compuestos orgánicos formados por múltiples anillos aromáticos que tienen su origen a partir de la combustión incompleta de la materia orgánica [31]. Uno de los principales compuestos es el naftaleno considerado como un contaminante persistente, que se retiene en los filtros y es clasificado carcinógeno en seres humanos, así como mutagénico en la fauna marina debido a que el contaminante al sedimentarse en los cuerpos de agua es consumido por la biota [32].

Otro de los grupos que componen a las CC son los metales y metaloides, dentro de los cuales se presentan el cadmio, cromo, plomo, mercurio, níquel, zinc y el arsénico [7]. Estos elementos son capturados por el filtro y posteriormente en contacto con solventes como agua pueden ser lixiviados a ambientes terrestres o acuáticos. Se cuantifican anualmente millones de toneladas de metales como cobre y níquel liberados al medio ambiente a partir de las CC [33].

En el caso del filtro, es un plástico sintético derivado de la reacción de celulosa de algodón y pulpa de madera con anhídrido y ácido acéticos [34]. El acetato de celulosa ($C_{76}H_{114}O_{49}$) es un polímero termoplástico dentro del grupo de los ésteres [35] su estructura

química se observa en la **Figura 2.3**. Se ha comprobado que este material no es biodegradable, sino fotodegradable [2]. Por lo que, solo los rayos ultravioletas pueden fragmentarlo en subproductos de menor tamaño permaneciendo en los suelos en un periodo establecido entre 1 a 10 años [36]. En el transcurso de vida del filtro de cigarro, la fragmentación del mismo ocasiona la liberación de los contaminantes que ha retenido durante su utilización como: nicotina, arsénico, aminas aromáticas, nitrosaminas, metales, compuestos como tolueno, benceno, etilbenceno y fenoles [31]; depositándose en el lugar donde fueron desechados.

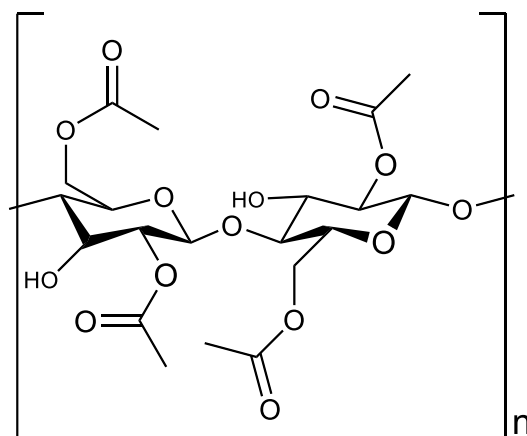


Figura 2.3. Estructura química del acetato de celulosa.

El mal tratamiento de estos residuos además de generar basura provoca una serie de efectos devastadores para la naturaleza. Un claro ejemplo es cuando las colillas de cigarrillo se encuentran en contacto con agua, liberan sustancias que alteran el ciclo ecológico del agua, suelo y algunas especies marinas como los peces, moluscos, reptiles y aves [2]. En término de su toxicidad, es catalogado como un desecho peligroso. Diversos de sus componentes como la nicotina, es regulada en varios países por su alta toxicidad en animales [31].

Es de suma importancia señalar las afectaciones en plantas, ya que estas pueden absorber nicotina del ambiente, esencialmente del suelo. Se han realizado estudios en plantas de menta, perejil, albaca y cilantro los cuales si muestran una acumulación significativa de nicotina. Montalvao et al. [37], analizaron raíces de cebolla en contacto con nicotina, señalaron que los efectos se derivaron como agentes genotóxicos y mutagénicos en las raíces, agregando a esto la reducción de la germinación y la longitud de los brotes. Otras de las plantas afectadas por la disminución de la tasa de germinación fueron las de rábano, col rizada, lechuga, amaranto, trigo y arroz.

Diversos estudios se enfocaron en el comportamiento de animales en contacto con el lixiviado de las CC. Algunos seres vivos como los caracoles marinos, ranas, peces, piscardos de agua dulce, pececillos de agua salada, zooplancton, entre otros, presentaron decesos de la mitad de la población que fue analizada mediante una exposición de una CC por litro de agua [31]. Considerando la nicotina en exposición con CC en animales como ratas y ratones se presentaron efectos de toxicidad aguda, mutación celular, deficiencia reproductiva y cambios en el comportamiento. Mientras que, al ser consumidos por los animales anteriores, presentaron vómitos, toxicidad neurológica, reducción de peso y reducción en la masa de órganos [38].

Si bien, las consecuencias del inadecuado procesamiento de estos desechos descritas previamente, siendo la contaminación la principal y más preocupante consecuencia a nivel global, no es la única. Existen impactos de la índole económica asociados con el consumo de tabaco y el desecho del mismo. La limpieza y eliminación de los desechos de estos productos prevén un posible gasto. Diversas ciudades presentan costos anuales en limpieza y eliminación en áreas públicas. En la ciudad de las Vegas y Nueva York, USA, invierten

alrededor de 4 millones y cerca de 80 millones de dólares, respectivamente [31]. De las áreas más afectadas por este producto se encuentran los ecosistemas marinos y los posibles incendios referentes a la mala eliminación de los cigarros provocan alrededor de 130,000 incendios solo en Estados Unidos por año, generando costos de 2 mil millones de dólares en su extinción y 6 mil millones para daños en propiedades [31].

Diversas organizaciones proporcionan estrategias de recolección y clasificación de las CC como desechos peligrosos. Una de ellas es la organización the Ocean Conservancy que en 2019 realizó una recolección en donde se obtuvieron 4.2 millones de CC durante la limpieza costera [2]. En el informe generado por esta organización se menciona que este desecho fue el segundo más recolectado. Sin embargo, los procesos actuales de tratamiento como la incineración o el vertido se consideran poco adecuadas debido a que no contrarrestan los efectos nocivos de estos desechos. En el caso de la incineración, los efectos negativos se atribuyen a la formación de residuos inquemados, algunos de ellos son el óxido de azufre, óxido de carbono y óxido de nitrógeno que son extremadamente peligrosos para el ambiente y el ser humano. De igual manera para los vertidos, ya que en este método se deben tomar en cuenta diversos efectos como las aguas superficiales, de infiltración y subterráneas, drenaje de líquidos, filtrado y control de desplazamiento de gases, por mencionar algunos [39].

Conjuntamente, se presentan nuevas soluciones de reciclaje, donde a partir de un problema ambiental se da solución o aplicación a otro. Algunos de los ejemplos de estas estrategias se aplican a materiales de construcción e insecticidas. En los últimos años, se ha estudiado la transformación del acetato de celulosa a productos comerciales como: papel, fibras textiles, aislantes térmicos y recientemente el desarrollo de materiales carbonosos [40].

En la actualidad, ya existen estudios relacionados a la síntesis de materiales carbonosos a partir de las CC; como el trabajo realizado por Blankenship et al. [16], quienes obtuvieron CA a partir de una carbonización hidrotermal activándolo químicamente con KOH, el cual presentó $3,867 \text{ m}^2/\text{g}$ de área específica conformada por un 90% de microporos y reportaron una distribución promedia de poros que ronda entre 6 y $20 \text{ \AA}$. Por otro lado, Lima et al. [41], sintetizaron un hidrocarbón por vía química en presencia de NaOH variando el tiempo de activación entre 48 y 72 horas, los cuales presentaron propiedades texturales tales como áreas específicas bajas en comparación con Blankenship et al. de 2.3 y $3.74 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Zhang et al. [7], sintetizaron CA variando el porcentaje de agente activante (KOH) en relación 1:3, 1:4, 1:5 y 1:6 y variando las condiciones de temperatura de activación entre 800 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados del análisis de fisisorción de N_2 a 77 K mostraron que todas las isotermas de los CA corresponden a una isoterma del tipo I establecida por la clasificación de la IUPAC, la cual indica que los materiales poseen una abundante estructura microporosa. La variación del porcentaje de agente activante impregnado resultó en una tendencia en el aumento de las propiedades texturales como el área específica del material conforme se aumentaba la cantidad de KOH. Estos autores obtuvieron un valor máximo de $2,726 \text{ m}^2/\text{g}$ con la relación de 1:5 (carbón/KOH) y una temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y un diámetro promedio de poro de 2.18 nm . Además, obtuvieron que por encima de la relación 1:5 y de una temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ la estructura del material se modificaba con el ensanchamiento de los poros de 2.18 a 2.88 nm y en algunos casos la disminución en el área específica posiblemente atribuido al colapso de los mismos.

Li et al. [8], compararon carbones sintetizados con diferentes métodos de activación; el KOH para la activación química y CO_2 para la activación física. Los resultados obtenidos

a partir del análisis textural mostraron materiales con el mismo comportamiento en las isotermas de fisisorción de N_2 a 77 K del tipo I, que sugiere que ambos materiales estaban conformados principalmente de microporos. Sin embargo, el CA químicamente presentó el área específica mayor con un valor de $2,200 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con el área de $1,232 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondiente al CA con CO_2 . En cuanto a la distribución promedio de poros, ambos materiales presentaron un rango entre 0.5 a 2 nanómetros.

Pu et al. [42], elaboraron un CA de colillas de cigarros para la adsorción de Uranio, la síntesis se consiguió a partir de una estandarización por tamaño de la muestra, se molió y combinó con agua desionizada para posteriormente ser sometida a un proceso térmico en un reactor a 240°C . Como resultado, se obtuvo una sustancia lodosa que posteriormente se activó químicamente con KOH a relaciones 1:4, 1:5 y 1:6. Cada material fue tratado a 500, 600 y 700°C . Los CA sintetizados evidenciaron que al aumentar la relación de KOH/CA se favorece a la generación de microporosidad, de igual manera el área específica, debido a que para relaciones 1:4 y 1:6 con una temperatura de activación igual el área reportada es de 1325 y $1727 \text{ m}^2/\text{g}$., respectivamente La variación de la temperatura en la activación del material señaló la temperatura óptima de 600°C en la cual el material obtuvo una mayor área específica ($1,892 \text{ m}^2/\text{g}$), esto es atribuido a que a partir de la temperatura de 600°C no solo las reacciones redox de gas son las involucradas en el proceso de generación de poros, también se presenta una reacción sobre la superficie del carbón con un subproducto de las reacciones anteriores, el potasio metálico. El diseño evaluado presenta temperaturas mayores a 600, que de acuerdo con el mecanismo de reacción anterior es posible plantear que el aumento de la porosidad será proporcional a la temperatura, sin embargo, este no es el caso

ya que a temperaturas de 700 °C el área disminuye siendo causado por el colapso de los poros. Cabe mencionar que los poros se encontraron entre 1 y 3 nm en cada material.

2.4. Contaminación del agua

La contaminación en agua es uno de los problemas más relevantes a nivel global ya que se contabiliza la muerte de aproximadamente 14,000 personas por día [43], sin mencionar el gran daño hacia los cuerpos acuáticos, la biota y biodiversidad. Cada año se vierten millones de metros cúbicos de aguas residuales, descargas municipales, industriales y agrícolas que carecen de un previo tratamiento o no se encuentran bien reguladas a pesar de que existen una serie de indicadores y parámetros mínimos establecidos por la OMS, los cuales permiten evaluar la calidad del agua [44].

Los principales contaminantes que se localizan actualmente en los mantos acuíferos se clasifican según su origen como contaminantes con naturaleza química (metales pesados, moléculas tóxicas, contaminantes emergentes), del tipo biológico (organismos patógenos) y de naturaleza física (mecánica, térmica, radioactiva) [45]. Dentro de la clasificación de los contaminantes químicos se encuentran moléculas tóxicas como el Fenol y colorantes como el azul de metileno (AM) y rodamina B (Rhd B) que, a pesar de contar con un alto valor agregado en el área industrial, poseen un alto riesgo a la salud pública y ambiental, en lo cual se centra el apartado posterior.

2.4.1. Fenol

El Fenol (C_6H_5OH) también conocido como ácido fénico o fenólico, es un sólido cristalino de color blanco, incoloro a temperatura ambiente el cual es soluble en alcohol, glicerol, petróleo y en menor grado en el agua [46]. Dentro de sus propiedades físicas se encuentra el peso molecular de 94.11 g/mol y muestra un pKa de 9.86 [47]. Su estructura

química se muestra en la **Figura 2.4**, la cual presenta las siguientes dimensiones: $X= 0.675$ nm, $Y= 0.706$ nm y $Z= 0.296$ nm [48]. Asimismo, exhibe una máxima longitud de onda en espectroscopía UV-VIS de 269 nm [49].

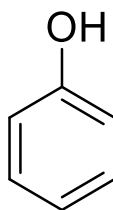


Figura 2.4. Estructura química del fenol.

La producción de Fenol se divide según su uso, del 100%; el 46% corresponde a la producción de resinas fenólicas, el 18% para la síntesis de bisfenol y el 16% de caprolactama; el resto engloba la elaboración de plásticos, ácidos y aplicaciones en la refinación [47]. En la actualidad, es uno de los compuestos orgánicos más utilizados debido a que es la base para la elaboración de compuestos orgánicos sintéticos, productos químicos agrícolas y pesticidas [46].

Aun cuando existe elevada demanda a nivel mundial para su producción, del mismo modo, existe una gran problemática ambiental y de salud por la eliminación de este en los efluentes industriales. La exposición al fenol ya sea por inhalación, ingesta o contacto con seres humanos puede producir intoxicación sistemática, náuseas, vómitos, diarrea, metahemoglobinemia, anemia hemolítica, sudoración, hipotensión, arritmia, edema pulmonar y taquicardia [46]. Se establece que 1 g de fenol consumido por un ser humano es considerado mortal [50]. Por consiguiente, asociaciones como la FDA (Administración de Alimentos y Medicamentos) estableció que este compuesto no puede exceder los 0.001 mg/L

en agua potable. Mientras que, en México según la norma NOM-127-SSA1-1994 establece que la concentración límite permisible es de 0.3 mg/L [51].

Actualmente se han utilizado varios métodos de tratamiento en aguas residuales que contienen fenol, dentro de las cuales son: la filtración por membrana, degradación fotocatalítica, procesos avanzados de oxidación, biodegradación y adsorción. Este último método presenta una serie de ventajas con respecto al resto; destacando la facilidad de utilización, bajo costo esencialmente en la producción y tratamiento de las materias primas de los adsorbentes y la reutilización del mismo [50].

Investigaciones como Miao et al. [52], elaboraron CA a partir de desechos agrícolas, específicamente de paja de soja. La paja de soja es un abundante subproducto lignocelulósico el cual tiene una presencia de 200 millones de toneladas en todo el mundo. El biosorbente se sintetizó a partir de una ruta química, utilizando el cloruro de Zinc (ZnCl_2) como agente activante variándolo en diferentes proporciones de impregnación. La investigación dio como resultado materiales tipo I y II según la clasificación de la IUPAC, que corresponden a materiales microporosos y no porosos, respectivamente. Con respecto a la capacidad de adsorción, obtuvieron una $q_{\text{máx}} = 278 \text{ mg/g}$ para los materiales con mayor cantidad de agente químico.

Dison et al. [53], obtuvieron una capacidad de adsorción de 156.7 mg/g adsorbiendo fenol sobre CA elaborado con residuos de Ceiba Speciosa. El material se sintetizó a partir de ZnCl_2 seguido de un tratamiento térmico y lavados con HCl hasta obtener un material en solución de pH=7. El CA obtenido presentó isothermas de fisisorción de N_2 tipo I indicando elevada microporosidad en el material. Se reportó un área específica de 843 m^2 y un diámetro promedio de poro de 2.260 nm.

Park et al. [49], sintetizaron un CA rentable a partir de granos de maíz, en vista de que los costos de algunos CA comerciales preparados a partir de fuentes como el carbón y polímeros son relativamente altos. El procedimiento de síntesis se llevó a cabo a partir de un pirolizado y una activación química con KOH a diferentes relaciones másicas. Como resultado, se obtuvieron materiales altamente microporosos con áreas que ascendieron de 2,135 m²/g a 2,690 m²/g aumentando la cantidad de agente activante. El diámetro promedio de poros varió de 1.07 a 1.41 nm y obtuvieron una capacidad de adsorción máxima de 232.56 mg/g al tener una concentración inicial conocida de fenol de 150 mg/L.

En 2013, Daraei et al. [54] vislumbraron la posibilidad de contrarrestar uno de los desechos generados con mayor frecuencia, las cascaras de huevo. Estos desechos están compuestos principalmente de fibras proteicas lo que las posibilita como un potencial adsorbente. La síntesis del adsorbente fue un proceso físico de tamizado para homogeneizar el tamaño de la partícula, previamente fueron lavadas con agua destilada y estandarizados en un horno 70 °C por 12 horas. Los autores evaluaron la capacidad de adsorción del fenol a una concentración inicial de 15 mg/L obteniendo una remoción de 0.45 mg/g. En vista de que la capacidad de adsorción fue muy pequeña, autores como Giraldo et al. [55], sometieron a las cascaras de huevo a un tratamiento térmico (pirolisis) de 973 °C. Las características texturales del material fueron las siguientes: Área específica de 113 m²/g donde el 85% pertenece al área de microporos, con respecto a la distribución promedio de poros se encuentra entre 0.54 y 1 nm. Finalmente, reportaron una capacidad de adsorción fue de 192 mg/g.

2.4.2. Rodamina B

La Rhd B también conocida como N-[9-(orto-carboxifenil)-6-(dimetilamina)-3H-xanteno-3-ilideno] dietilamonio cloruro) es un colorante catiónico rojo el cual posee un peso molecular de 479.02 g/mol y una absorbancia de onda a 554 nm [56]. Su estructura química típica se presenta en la **Figura 2.5**, cuyas dimensiones son: X= 1.5 nm, Y= 0.5 nm y Z= 1.2 nm [57]. Por otro lado, este colorante existe en dos formas según el pH de la solución en la que se encuentra. Cuando el pH es mayor a 3.7 (pKa de Rhd B) se encontrará de forma zwitteriónica como se muestra en la **Figura 2.5 b)**, y a pH por debajo se presentará de forma catiónica (**Figura 2.5 a)**) [58].

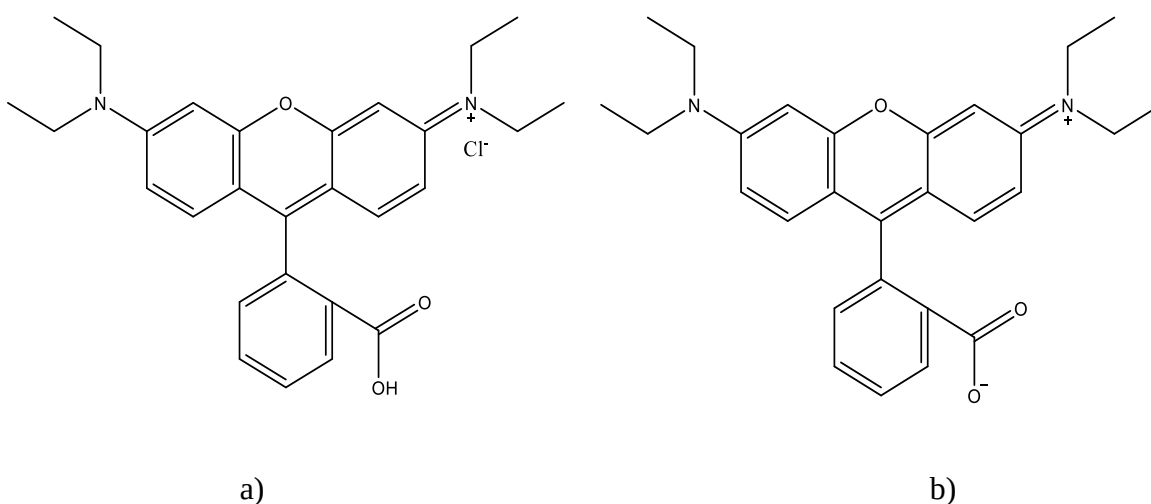


Figura 2.5. Estructura química de la Rhd B en su forma: catiónica a); zwitteriónica b).

La Rhd B es uno de los colorantes más utilizados en las industrias textiles a causa de su elevada estabilidad y también en su uso para la fabricación de bolígrafos, pinturas, cueros, láseres de tinte, fuegos artificiales, tintas para sellos, además de su uso como fotosensibilizador, trazador de agua y tinción biológica en el área biomédica [56]. Sin embargo, es considerado un colorante carcinógeno, mutagénico y neurotóxico, además de

afectar simultáneamente la piel y el tracto tanto respiratorio como intestinal. También, se ha asociado con la interrupción del sistema nervioso central y otros órganos como riñones, cerebro y riñones [59].

Recientemente, se han buscado alternativas para la remoción de este colorante dentro de las cuales destaca el proceso de adsorción. Li et al. [57], adsorbieron Rhod B a escala industrial a partir de un carbón activado proveniente de llantas de desecho. El material se sintetizó a partir de un carbón pirolítico en contacto con tolueno y ácido diluido, seguido de una activación física con vapor de agua. Las características texturales obtenidas fueron las siguientes: el área específica presentó un valor de $523 \text{ m}^2/\text{g}$ con un diámetro promedio de poros de 3 y un punto de carga cero de 3.9. La capacidad de adsorción obtenida fue de 307.2 mg/g en un tiempo de 300 min.

Hayeeye et al [60], proporcionaron una alternativa al adsorbente convencional (CA) elaborando gránulos compuestos de gelatina/carbón con el fin de superar la limitación que exhibe la presentación en polvo del carbón, añadiendo una estructura en forma de perlas. El adsorbente se generó con un 10% de CA comercial y el resto de gelatina. El material presentó un área específica de $34.75 \text{ m}^2/\text{g}$ con un diámetro promedio de poro de 3.25 nm, asimismo se señala que la superficie del material presentó un punto de carga cero de 4.5. Los resultados de la capacidad de adsorción indicaron que el material sintetizado es mejor con respecto al CA granular comercial el cual presenta una $q_{\text{máx}}$ de 155.2 mg/g mientras que las perlas obtuvieron una $q_{\text{máx}}$ de 256.41.

Xiao et al. [58], reportaron un CA a partir de una diferente biomasa, el azúcar blanco. El método de síntesis se centró en dos tipos de carbones; el primero denominado carbón a base de azúcar deshidratada el cual se sintetizó a partir de una activación con H_2SO_4 seguido

de lavados con NaOH para regular el pH a 7. El segundo material partió del carbón generado del primer material, activándolo a partir del método químico con NaOH como agente mediante un equipo de deposición de vapor químico a 700°C. La caracterización de los materiales arrojó estructuras microporosas con un área específica de 1144.77 m²/g y 3.88 m²/g para el CA y carbón con azúcar deshidratada, respectivamente. De la misma forma, el diámetro promedio de poros se vio modificado en el que el CA fue doblemente mayor con un valor de 2.17 nm con respecto a 1.13 nm del carbón. Dentro de las características superficiales del CA, se presenta el punto de carga cero de 7.3. Con respecto a la capacidad de adsorción de Rhd B a pH 7 se obtuvo una q_{máx} de 123.46 mg/g en un tiempo de equilibrio de 12 minutos a partir de una concentración inicial de 50 ppm.

2.4.3. Azul de Metileno

AM (C₁₆H₁₈N₃ClS) es un colorante básico heterocíclico aromático el cual tiene un peso molecular de 319.85 g/mol, presenta una absorbancia máxima en la longitud de onda de 663 nm [61]. Es un sólido, inodoro de color verde oscuro y produce una solución azul cuando se disuelve en agua con una solubilidad de 43.6 g/L a temperatura de 25 °C. Su estructura química presenta se presenta en la **Figura 2.6**, cuyas dimensiones son: X= 1.641 nm, Y= 0.744 nm y Z= 0.617 nm. Asimismo, presenta un pKa de 3.8 [48].

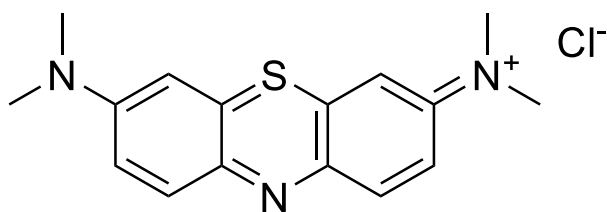


Figura 2.6. Estructura química del AM.

El AM ha sido utilizado desde el siglo XIX principalmente para aplicaciones medicinales en humanos y veterinarias. Fue el primer antipalúdico utilizado contra enfermedades de malaria. En la actualidad, sus aplicaciones radican como agente fotosensibilizante de los virus del ARN (VIH, hepatitis B y hepatitis C) y en el tratamiento fotodinámico del cáncer [62]. De igual manera, es utilizado en industrias de textil siendo uno de los colorantes de ropa más populares, también en áreas como la farmacéutica, imprenta, pintura, teñido e impresiones [63]

A pesar de contar una amplia gama de aplicaciones, el AM es uno de los colorantes más desechados por la industria textil principalmente en fuentes naturales de agua [64]. Se contabiliza la descarga de mil toneladas de tinte a los cuerpos marinos anualmente [65]. El AM se considera tóxico, cancerígeno y al ser no biodegradable puede provocar efectos nocivos al medio ambiente y los seres que lo habitan. Dentro de los riesgos para la salud de peligrosidad baja se encuentra la dificultad respiratoria, trastornos digestivos y mentales, diarrea, náuseas, gastritis y aumento en la frecuencia cardíaca [66]. Mientras que, en el agua ocasiona la reducción de la transmisión de la luz solar, además de afectar la actividad fotosintética de la vida acuática y su diversidad [67].

Debido a los efectos nocivos que conlleva el desecho del AM en el agua existen diversos estudios e investigaciones para su posible eliminación. Dentro de los diferentes métodos se encuentra la coagulación, electrocoagulación, destilación por membrana al vacío, extracción líquido-líquido, biodegradación, tratamiento con microondas, adsorción/biosorción, siendo la última en la cual se enfoca esta investigación debido a su bajo costo e impacto ambiental [66]. Por ejemplo, Kannan et al. [63] evaluaron la capacidad de adsorción del AM utilizando CA comercial como adsorbente, comparándolo con CA sintetizados por

ellos a partir de materias primas como el bambú, cáscara de coco, cascara de maní, cascara de arroz y paja; estos últimos sintetizados a partir de un tratamiento químico tipo ácido. Los resultados señalaron que la capacidad de adsorción obtenida fue de 980.3, 143.2, 277.9, 164.9, 343.5 y 472.1 mg/g, respectivamente a lo largo de 35 a 120 minutos observando una gran diferencia entre la capacidad de adsorción del CA comercial con respecto a los obtenidos a partir de biomasa, siendo el más cercano la cascara de paja.

Hameed et al. [68], elaboraron un CA a partir de residuos de productos forestales no madereros como el aserrín de ratán mediante una activación química utilizando KOH. La capacidad de adsorción conseguida aumentó de 96 a 294 mg/g conforme la concentración inicial de AM aumentó de 100 a 500 mg/L. Asimismo, el tiempo en el que transcurrió el proceso fue dentro de las primeras 5 horas.

Yang et al. [69], observaron que la mayoría de los CA provenientes de materiales precursores como la biomasa son fundamentalmente microporosos limitando así la capacidad de adsorción de colorantes debido a que estos se consideran moléculas voluminosas con tamaños superiores a 1 nm. La investigación se centró en la elaboración de materiales mesoporosos ordenados sintetizados a partir de un molde hecho de zeolita, debido a que estos materiales exhibieron capacidades de adsorción de colorantes mucho más altas que el CA comercial. Prepararon los materiales a partir de un molde de zeolita X tratada con HCl. Los CA obtenidos presentaron un área de 979 m²/g con un diámetro de poro promedio de 3.8 nm. La capacidad de adsorción máxima obtenida fue de 380 mg/g de AM

3. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

3.1. Justificación

En la actualidad la CC se considera uno de los desechos más comunes alrededor del mundo. Además, es uno de los productos con mayor grado de contaminación y más resistentes ya que no son biodegradables. Los principales compuestos que las conforman son contaminantes que en contacto con mantos acuíferos y suelos son liberados ocasionando efectos graves hacia los humanos, animales y el medio ambiente. Es por ello que se han realizado investigaciones para la transformación de las CC hacia materiales carbonosos en aplicaciones de adsorción obteniendo resultados positivos pero limitados a remoción de moléculas pequeñas como gases (CO_2 , H_2 , CO) y compuestos orgánicos como el Fenol y benceno. Por consiguiente, la presente investigación se enfocará en el control de la morfología del material dando una nueva alternativa de adsorción hacia moléculas con tamaño molecular mayor.

3.2. Hipótesis

El uso de KOH durante la activación química en materiales precursores por colillas de cigarro iniciará una serie de reacciones óxido-reducción sobre la superficie del carbón que generará el ensanchamiento de los poros produciendo CA con diámetros promedios de poros mayores a los establecidos en la literatura (0.4 a 1 nm).

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivos generales

Sintetizar materiales carbonosos a partir de filtros de CC para aplicaciones ambientales, controlando la estructura y morfología del material con el fin de obtener una adecuada distribución de tamaño de poro.

4.2. Objetivos específicos

Determinar las variables de operación significativas en la síntesis del CA basadas en la estructura y morfología del CA a partir de un DOE (diseño de experimentos, por sus siglas en inglés).

Determinar las características físicas del CA mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno para la obtención de área específica, volumen de poro y distribución de volumen de poro.

Determinar las características químicas mediante espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja y titulaciones ácido base para obtener los grupos funcionales, grado de grafitización, concentración de sitios activos superficiales, la distribución de carga superficial y punto de carga cero.

Evaluación de la capacidad de adsorción y velocidad de adsorción de los materiales sintetizados sobre tres compuestos de diferente química y tamaño molecular.

5. MATERIALES Y METODOS

5.1. Acondicionamiento de las CC

Las CC se obtuvieron de la recolección en depósitos establecidos por la maestra Blanca Patricia Salazar Chávez en el campus de la Facultad de Contaduría y Administración de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.

El proceso de selección de las CC se centró en su apariencia física. Se eligieron las CC que presentaron una estructura cilíndrica y la apariencia del cuerpo del cigarro no presentará áreas quemadas. No se realizó clasificación según la marca del cigarro.

El acondicionamiento del material se basó en la remoción del excedente de cigarro sin quemar o las cenizas. Enseguida, se retiró el papel que recubre el acetato de celulosa (filtro). Cabe resaltar que se tomó en cuenta que cada filtro tuviera dimensiones similares. Posteriormente, se realizó una estandarización de la muestra al mantenerla en una estufa a temperatura de 90 °C con el fin de eliminar el exceso de humedad. Finalmente, se confinó en un recipiente cerrado para su posterior uso.

5.2. Síntesis de los CA

5.2.1. Carbonización de las CC

La carbonización de las CC se llevó a cabo en un horno tubular (Carbolite Gero model CTF 12/65/550, England). Una masa de 21 g de CC se colocaron en un crisol de porcelana y se introdujo en el horno tratando de que la muestra quedará exactamente en el centro del tubo, para garantizar una homogeneidad de la temperatura. La muestra se calentó inicialmente a 200 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min, con flujo constante de N₂ de 100 L/min. Posteriormente, con el fin de incorporar grupos funcionales de oxígeno para estabilizar las fibras de celulosa, se apagó el equipo y se

interrumpió el flujo de N₂ cambiándolo por flujo de aire hasta que el sistema se encontrará a condiciones de temperatura ambiental. Finalmente, se encendió nuevamente el horno con un programa térmico de dos pasos:

1. Incremento de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min manteniendo la temperatura por 2 horas.
2. Incremento de temperatura de 300 hasta 550 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min manteniendo la temperatura durante 1 hora.

5.2.2. Activación química.

Con el fin de controlar y aumentar el tamaño de poros, se eligió un proceso de activación química con hidróxido de potasio (KOH) como agente activante.

El proceso de activación se inicia impregnando el material carbonizado con una solución de KOH concentrado gota a gota en relaciones de porcentaje en peso 1:1, 2:1 y 3:1. Posteriormente, el material se sometió a un tratamiento térmico a temperaturas de calcinación entre 600° y 800 °C de forma similar a la carbonización, utilizando un horno tubular (Carbolite Gero model CTF 12/65/550, England). Finalmente, el CA resultante se lavó utilizando agua hasta que la solución de lavado alcanzara un pH cercano a 7.

Se utilizó un DOE de superficie de respuesta para evaluar el efecto de las condiciones de síntesis sobre las características fisicoquímicas de los materiales. El DOE se obtuvo empleando el software Design-expert eligiendo el modelo Box-Behnken. Se variaron tres factores: temperatura, tiempo de calcinación y la relación másica de carbón con respecto al agente activante. Se planteó un diseño de un solo bloque con 2 puntos centrales por bloque. En la **Tabla 5.1** se presenta el diseño experimental utilizado con variaciones en límites de

temperatura de 600 a 800 °C y en relación de porcentaje de masa de KOH de 2 y tiempo de 1 a 3 horas.

Tabla 5.1. DOE (Box-Behnken) para la obtención de CA a partir de CC.

Muestra	Run	% p/p (KOH/Carbón)	t (h)	T (°C)
1	11	1:1	2	800
2	14	1:1	2	600
3	6	3:1	2	600
4	9	3:1	2	800
5	10	3:1	3	700
6	2	2:1	1	800
7	3	2:1	1	600
8	4	3:1	1	700
9	1	1:1	3	700
10	12	2:1	2	700
11	13	1:1	1	700
12	8	2:1	3	600
13	5	2:1	2	700
14	7	2:1	3	800

El modelo de regresión polinomial de segundo orden en el que se basa el DOE es el siguiente:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 h + \beta_3 m + \beta_4 (T \cdot h) + \beta_5 (T \cdot m) + \beta_6 (h \cdot m) + \beta_7 T^2 + \beta_8 h^2 + \beta_9 m^2 \quad (5.1)$$

Donde:

- β_{0-9} : Coeficientes de regresión.
- T : Temperatura de activación, °C.
- t : Tiempo de activación, h.
- m : Porcentaje másico de agente activante.

Mientras que Y, simboliza las respuestas a analizar como el área específica y el volumen de poro.

5.3. Determinación de las propiedades de textura del adsorbente

La caracterización textural de los CA se determinó a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo de fisisorción marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Las muestras fueron desgacificadas a 130 °C por 12 horas a vacío (Presión $\approx 10^{-2}$ Pa). Se obtuvieron los datos experimentales arrojados por el software del equipo, los cuales se graficaron dando como resultado las isothermas de adsorción-desorción del material. A partir de la clasificación del tipo de isothermas propuestas por la IUPAC que se muestran en la **Figura 5.1** [19], se eligió la más representativa de acuerdo con el comportamiento de cada material.

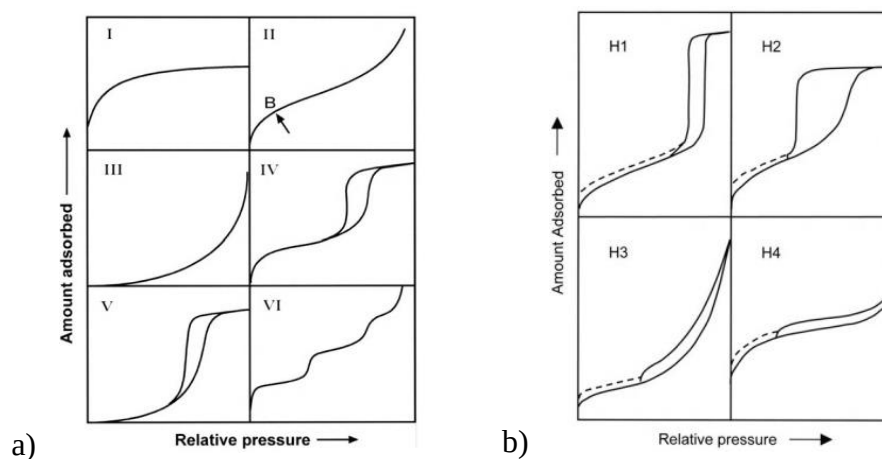


Figura 5.1. a) Clasificación de las isothermas de sorción. **b)** Tipo de histéresis.

Cada uno de los pasos anteriores se llevaron a cabo para los 14 diferentes materiales. Además, el volumen de poro (V_p) se obtuvo a partir de las isothermas de fisisorción a una presión relativa de 0.99.

Para la caracterización del área específica (S_{BET}) y distribución del volumen de poros se determinaron a partir de los siguientes métodos.

5.3.1. Determinación del área específica y distribución del diámetro de poro

El modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el método más utilizado para evaluar el área específica de materiales porosos y finamente divididos, mediante ciertas consideraciones puede obtenerse el área accesible del poro. El modelo deduce el llenado de los poros al formarse una monocapa uniforme de N_2 obteniendo el volumen que ocupa la monocapa y relacionándolo así con el área específica del material [19]. Este método es aplicable para valores de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ alrededor de 0.05 a 0.35 [19].

La expresión matemática del modelo BET en su forma linealizada se muestra a continuación:

$$\frac{1}{V \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (5.2)$$

Donde:

- P: Presión de N_2 en el equilibrio con el gas adsorbido, atm.
- P_0 : Presión de saturación del N_2 , atm.
- V: Volumen de adsorbido de N_2 a presión y temperatura estándar, cm^3/g .
- V_m : Volumen de N_2 necesario para la formación de la monocapa, cm^3 .
- C: Parámetro que está relacionado a la energía de adsorción, adm.

Con base en lo anterior, se calcula:

$$C = \frac{m_{BET}}{b_{BET}} + 1 \quad [Adm] \quad (5.3)$$

$$V_m = \frac{1}{b_{BET}C} \left[\frac{cm^3}{g} \right] \quad (5.4)$$

Donde:

- m_{BET} : Pendiente de la ecuación linealizada del modelo BET, g/cm³.
- b_{BET} : Intersección con el eje de la ecuación linealizada del modelo BET, g/cm³.

Al obtener el parámetro de energía de adsorción y el volumen de la monocapa, es posible obtener el área BET, mediante la siguiente ecuación.

$$S_{BET} = \frac{PV_m N_A A_p}{RT} \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (5.5)$$

Donde:

- N_A : Número de Avogadro, moléculas/mol.
- A_p : Área proyectada por la molécula de N₂, cm²/molécula.
- R : Constante de los gases ideales,
- T : Temperatura, K.
- P : Presión, atm.
- S_{BET} : Área específica, m²/g.

El diámetro promedio de poro se evalúa a partir de la siguiente ecuación, la cual involucra el S_{BET} y el volumen total de poro (V_p) el cual se obtiene a una presión relativa de 0.99.

$$D_p = 4 \frac{V_p}{S_{BET}} \left[\frac{m^2}{g} \right] \quad (5.6)$$

Para la distribución de los diámetros de poros se obtuvo a partir del software SAIEUS aplicando los modelos de teoría del funcional de la densidad no local (NLDFT).

5.4. Química y morfología superficial

5.4.1. SEM

La superficie y morfología de los materiales se observaron mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) la cual muestra una imagen que informa la apariencia del material en estudio utilizando un haz de electrones, los cuales son emitidos por un cátodo a través de una columna de vacío de forma puntual desplazándolos sobre toda la superficie de la muestra con ayuda de un sistema de bobinas de barrido [70]. Para esta técnica se tomaron micrografías de la superficie de los materiales con resolución de 50x, 250x y 1000x mediante el equipo UHR SEM HELIOS NANOLAB 600 en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (IPICYT).

5.4.2. Espectroscopía Infrarroja

Los grupos funcionales presentes en los CA se identificaron a partir del análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, con la obtención de un espectro. La técnica se basa en una secuencia de bandas de absorción en un intervalo de frecuencias dentro del infrarrojo, cada banda representa una transición que involucra niveles de vibración y cambios de energía que ocurren en un enlace atómico específico de la molécula [71]. El equipo utilizado fue un espectrómetro FTIR (Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, WI, EE) con un rango de frecuencia de 450 a 4000 cm^{-1} , mediante el uso de 32 barridos con una resolución de 8 cm^{-1} . Para la obtención de los espectros se realizaron pastillas de una mezcla de KBr con CA en una proporción 1:600.

5.4.3. Espectroscopía Raman.

El estudio topográfico de los CA se evaluó mediante espectroscopía Raman utilizando un equipo RENISHAW InVía MicroRaman (Wotton-under-Edge, UK) con un rango de frecuencias entre 1000 y 2000 cm^{-1} . Se realizó la deconvolución de los espectros en el programa OriginPro 8.5 utilizando la función matemática Lorenciana (**ecuación 5.7**) donde a_0 , a_0 y a_2 son la amplitud, centro y la anchura de la curva [72]. El fundamento físico está basado en el efecto Raman el cual indica que existe un cambio en la polarizabilidad de la molécula a partir de la excitación de la nube electrónica de la molécula con la interacción de un fotón incidente, a diferencia de la espectroscopia infrarroja que es necesario un cambio en el momento dipolar [73].

$$y = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)^2} \quad (5.7)$$

5.5. Determinación de carga superficial y punto de carga cero.

5.5.1. Curva potenciométrica de referencia

La distribución de carga superficial y el punto de carga cero del material, se determinó a partir del método titulación ácido-base propuesto por Babic et al. (1999). En función del método, se utilizan soluciones valoradas de HCl y NaOH a concentración de 0.1 N para generar soluciones neutralizantes adicionando un rango de volumen establecido entre 0.2 y 10 mL las cuales presentaran diferentes pH entre un rango de 2 a 12. Las soluciones resultantes denominadas “blancos” se obtienen a partir de aforar con NaCl las recabadas anteriormente. Finalmente, se crea un gráfico conocido como curva potenciométrica de

referencia, donde sus ejes están definidos por el pH de la solución obtenida contra el volumen ácido/base.

5.5.2. Curva potenciométrica característica

Se añadió una masa de 0.05 g de los 14 materiales en tubos falcón 50 mL. En seguida, se añade 20 mL de las soluciones “blancos” sellando el sistema. Posteriormente, los tubos se colocan en un baño termostático a 25 °C por un periodo de 7 días en agitación por día con ayuda de un agitador orbital durante 15 minutos. Finalmente, al culminar el periodo de equilibrio se mide el pH y se realiza el grafico de la curva potenciométrica característica.

5.5.3. Punto de carga cero (pH_{pzc}).

El pH_{pzc} se designa como el punto localizado en la intersección del gráfico generado entre la curva potenciométrica de referencia y la curva potenciométrica característica del material.

5.5.4. Carga superficial.

La carga superficial del material se obtiene a partir de un procedimiento gráfico. En el gráfico de curvas potenciométricas se obtiene el volumen requerido para que el pH en ambas curvas sea el mismo. Se identifican los volúmenes como V_A y V_B , siendo el volumen requerido para alcanzar el equilibrio en la curva potenciométrica de referencia y el característico del material, respectivamente.

Finalmente se obtiene la distribución de carga superficial mediante la siguiente ecuación.

$$C_s = \frac{q_{H^+} F}{m} \left[\frac{Coulomb}{g} \right] \quad (5.8)$$

Donde:

- q_H^+ : Masa de protones adsorbidos, mol.
- m : Masa de los CA, g.
- F : Constante de Faraday, Coulomb/mol.

La masa de protones adsorbidos se calcula mediante:

$$q_{H^+} = C_N(V_B - V_A) \quad (5.9)$$

Donde:

- C_N : Concentración de la solución neutralizante, mol/L.
- V_B : Volumen empleado de la solución 0.1 N de NaOH o HCl sin CA, L.
- V_A : Volumen empleado de la solución 0.1 N de NaOH o HCl con CA, L.

5.6. Sitios activos.

La determinación de la concentración de los sitios activos globales que existen en la superficie de los carbones se llevó a cabo a partir del método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1996). Este análisis establece la contabilización de los grupos superficiales de oxígeno a partir de su neutralización con cuatro distintas bases: Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, NaOH y HCl.

La neutralización se lleva a cabo a partir de una titulación entre la solución remanente que estuvo en contacto con el material y la solución titulante. Los ácidos totales se obtienen a partir de la titulación con una solución valorada de 0.01 N de NaOH y los sitios básicos totales con una solución valorada de 0.01 N de HCl.

Los experimentos se realizaron en tubos de centrifuga de 50 mL, añadiendo 45 mL de las distintas soluciones neutralizantes. Se agregaron 0.05 g de los 14 diferentes materiales. Los tubos estuvieron sumergidos en un baño de agua a temperatura constante de 25 °C

permaneciendo así 7 días. Se mantuvieron en agitación 2 veces al día por 30 minutos. Finalmente se tomó una alícuota de la solución de 15 mL evitando tomar material, y se tituló con las soluciones titulantes previamente valoradas.

El cálculo de la concentración final de la solución neutralizante se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (5.10)$$

Donde:

- V_T : Volumen utilizado de la solución titulante, L.
- C_T : Concentración de la solución titulante, meq/L.
- V_m : Volumen de la alícuota de la solución neutralizante, L.
- C_f : Concentración final de la solución neutralizante, meq/L.

Finalmente, la determinación de los sitios activos se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{SA} = \frac{V_i (C_i - C_f)}{m} \times 1000 \quad (5.11)$$

Donde:

- V_i : Volumen inicial de la solución neutralizante, L.
- C_i : Concentración inicial de la solución neutralizante, meq/L.
- C_f : Concentración final de la solución neutralizante, meq/L.
- m : Masa del adsorbente (material), g.
- C_{SA} : Concentración de los sitios activos, meq/L.

5.7. Adsorción.

Los experimentos para la obtención de la capacidad de adsorción al equilibrio se realizaron en tubos falcón de 50 mL añadiendo 0.01 g de cada uno de los 14 materiales sintetizados. Se evaluaron tres diferentes contaminantes; Fenol, AM y Rhd B con una concentración inicial igual de 1 mM que corresponde a: 94.11 mg/L, 319.85 mg/L y 479.02 mg/L, respectivamente. Las condiciones del pH de la solución fueron estudiadas a valores de 3, 7 y 11, utilizando un potenciómetro (Orion Star A111, Thermo Scientific). Se mantuvo el pH controlado diariamente utilizando soluciones buffer de HCl. Para mantener homogénea la solución se agitaron los tubos por 30 minutos diarios con un equipo Shaker Orbital a 200 rpm. El sistema empleado se puede mostrar en la **Figura 5.2.** donde se observa la representación de los tubos y el uso de un baño con recirculación con el fin de conservar la temperatura del sistema a 25 °C.

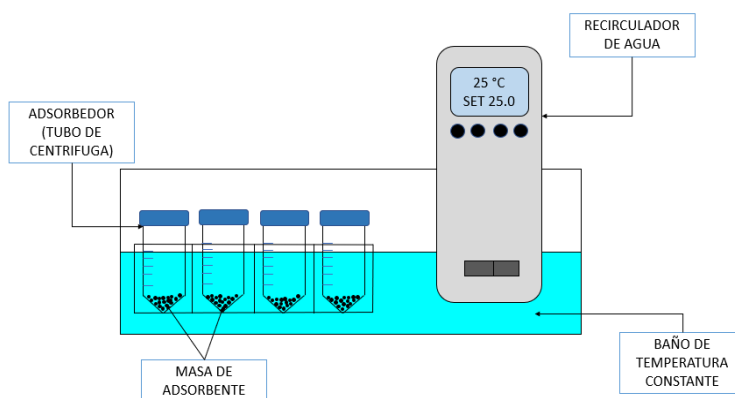


Figura 5.2. Esquema del sistema utilizado en los experimentos tipo Batch.

5.8. Velocidad de adsorción.

Los experimentos para la obtención de los datos cinéticos se llevaron a cabo en un adsorbedor de lote compuesto por vaso de precipitado (reactor) con capacidad de 200 mL en el que se añade la solución que contiene al contaminante a una concentración inicial

conocida. El adsorbedor contiene una canastilla de acero inoxidable donde se toma la muestra cada cierto tiempo, con el fin de evitar que partículas del adsorbente presentes en la solución estén presentes en la alícuota. Además, está presente un rotor, con el fin de que la solución y el adsorbente se encuentren en agitación continua. El sistema se encuentra a una temperatura y pH constante con ayuda de un baño y un recirculador; mientras que el pH se regula mediante un potenciómetro.

Los datos cinéticos se tomaron de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1. Se pesó 0.025 g de cada material.
2. Se preparó la solución con concentración conocida de cada contaminante.
3. Se corrigió el pH de las soluciones manteniéndolo constante a pH=7 utilizando soluciones de 0.01 N de HCl y NaOH.
4. Se definió la velocidad de agitación a 600 rpm.
5. Se colocaron 0.025 g del material en el reactor.
6. Se instaló el rotor centrado al centro del reactor.
7. Se midió con una probeta 100 mL de la solución de cada contaminante.
8. Se vació la solución en el reactor (una vez que la solución estuvo en contacto con el adsorbente, se midió el tiempo con ayuda de un cronometro).
9. Se tomaron alícuotas de 0.5 mL en distintos intervalos de tiempo hasta que se alcanzó el equilibrio.
10. Se midió la concentración de cada alícuota en un espectrómetro de UV- VIS de doble haz Shimadzu, modelo UV-160.

Las cinéticas de adsorción de fenol, AM y Rhd B se realizaron usando una misma concentración de 2.13 mM que corresponde a: 200 mg/L, 681 mg/L y 1,020 mg/L,

respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor con una propela de un aspa equipada con un rotor. Se realizaron a condiciones de temperatura de 25 °C con ayuda de un baño con recirculador. Asimismo, durante todos los experimentos se garantizó que el volumen total sustraído no superara el 5% del volumen total. Los datos experimentales obtenidos de las curvas de la velocidad de adsorción se interpretaron mediante los modelos de primer y segundo orden los cuales se explicarán posteriormente. Los gráficos se realizaron en el software OriginPro 8.5, siendo el eje de las abscisas el tiempo, mientras que en el eje “y” se representa la capacidad de adsorción.

5.8.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

El modelo de pseudo-primer orden también conocido como modelo Lagergren, fue la primera ecuación de velocidad para interpretar la adsorción de un adsorbato en un líquido, ha sido utilizada reiteradas ocasiones para interpretar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos en diversos adsorbentes [74]. El modelo matemático es el siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (5.12)$$

Donde:

- q : Cantidad de masa adsorbida en un tiempo (t), mmol/g.
- q_e : Cantidad de masa adsorbida en el equilibrio, mmol/g.
- k_1 : Constante de velocidad de Lagergren, min^{-1} .
- T : Tiempo, min.

De forma que, al integrar la ecuación 5.12:

$$\int_{q=0}^{q=q} \frac{dq}{(q_e - q)} = k_1 \int_{t=0}^{t=t} dt$$

La ecuación resultante es:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.13)$$

5.8.2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

El modelo de pseudo-segundo orden también conocido como modelo Ho se atribuye que interpreta a procesos que envuelven un mecanismo de quimisorción [75]. El modelo matemático es el siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5.14)$$

Donde:

k_2 : Constante de velocidad de Ho, $\text{g min}^{-1} \text{mM}^{-1}$

De forma que, al integrar la ecuación 5.14:

$$\int_{q=0}^{q=q} \frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 \int_{t=0}^{t=t} dt$$

La ecuación resultante es:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (5.15)$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización textural

Las propiedades texturales se obtuvieron a partir de los datos obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para los 14 diferentes materiales sintetizados a partir del DOE propuesto (**Tabla 5.1**); variando la temperatura, el porcentaje de agente activante y el tiempo de activación. En términos generales, se perciben notables diferencias entre todos los CA sintetizados. Del total de materiales, se presenta en la Figura 6.1 algunas de las isothermas características sintetizadas para los materiales 2, 5, 9, 11 y 14 de la **Tabla 5.1** del DOE. Los materiales que se seleccionaron se destacan en las propiedades texturales por presentar mayor área, menor área y la presencia de mesoporos en las isothermas, esta última característica es de suma importancia ya que el objetivo general se centró en generar CA que contengan poros de mayor tamaño a los ya reportados en la literatura.

En la **Figura 6.1 a)**, se muestra la isoterma del Material 2 la cual presenta un comportamiento tipo I [19]. Este tipo de tendencia es típica en materiales microporosos. La adsorción a presiones relativas bajas se atribuye al llenado de los microporos, seguido de la aparición de una meseta en la isoterma a presiones relativas altas relacionada a un llenado completo de poros. Presenta un bucle de histéresis el cual es la principal característica de la presencia de mesoporos, debido a la condensación del N₂ en los mismos. Según la clasificación propuesta por la IUPAC [19], el material presenta una histéresis tipo H-IV describiendo la geometría de los poros tipo rendija y muy estrechos, además de que existe el desarrollo de la mesoporosidad. Es el material con el S_{BET} más baja de 576 m²/g y un volumen de poro (V_p) a presión relativa de 0.99 de 0.278 cm³/g. Adicionalmente, el material exhibió una distribución promedio de poros a partir del método DFT (**Figura 6.2 a)**) en el cual la

mayor densidad se centra en diámetro de poros entre 5 y 18 Å que se asocian a microporos muy estrechos, seguido de una distribución de mesoporos con menor intensidad entre 20 y 40 Å correspondientes a la presencia de la histéresis mostrada en la **Figura 6.1 a)**. Presentó un diámetro promedio de poro de 19.3 Å calculado por la ecuación 5.6.

La caracterización textural del material 3 se presenta en la **Figura 6.1 b)**. Se observa una isoterma tipo I, nuevamente atribuido a materiales microporosos, ya que a presiones relativas bajas presenta una gran cantidad de adsorción de N₂ debido al relleno de los microporos regido por el volumen accesible de los mismos. Presentó un S_{BET} más elevada con respecto al material 2 con un valor de 1,899 m²/g y un V_p de poro de 0.855 cm³/g. Por otra parte, el material exhibió una distribución promedio de poros de 5 a 20 Å mostrada en la **Figura 6.2 b)** señalando dos mesetas que indican que el material posee un porcentaje mayor de microporos estrechos con respecto a la menor proporción presentada a microporos con estructura ancha por lo cual se obtiene una elevada S_{BET}. Este material tiene un diámetro de poro de 18 Å.

El material 5 presentó un comportamiento muy similar al material 3 de acuerdo con la **Figura 6.1 c)**, donde la mayor cantidad de volumen llenado se presenta a presiones relativas bajas lo que se atribuye a la adsorción de la monocapa del material, generando una isoterma tipo I, con estructura en forma de L, debida a la presencia de poros muy estrechos. Sin embargo, el material 5 exhibió la mayor S_{BET} con un valor de 2,080 m²/g y proporcionalmente presentó un V_p de 0.934 cm³/g. En la **Figura 6.2 c)** se observa un rango de 5 y 20 Å con mayor concentración en poros ultramicroporosos con geometría estrecha asociados a diámetros de poro de 5 Å, en comparación con el material 3 que presenta el mismo comportamiento en su distribución de poro, pero con un menor porcentaje de

microporos estrechos. Este hecho justifica que los microporos estrechos son los que rigen que el S_{BET} del material 5 sea mayor que la del material 3 a pesar de que presentarán el mismo D_p de 18 Å.

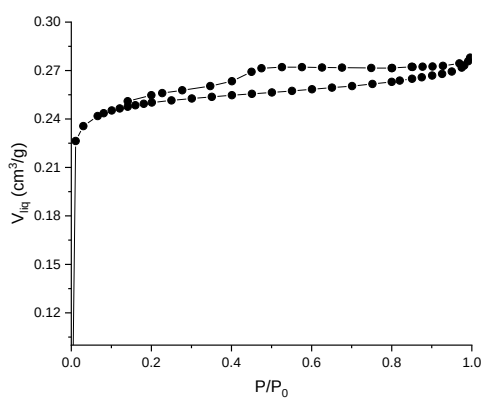
El material 9 se encuentra dentro del rango en S_{BET} con respecto a los materiales anteriores con un valor de 706 m²/g y un V_p de 0.366 cm³/g. En la **Figura 6.1 d)** se puede observar una tendencia de la isoterma similar a la obtenida para los materiales anteriores, ya que cuenta con el mismo tipo I, sin embargo, muestra la presencia de mesoporosidad que involucra la adsorción monocapa y monocapa-multicapa. Presenta un lazo de histéresis tipo IV asociada a materiales microporosos con principios del desarrollo de mesoporosidad, la estructura de los poros es tipo rendija muy estrecha[29]. A diferencia del material 2, el CA 9 presenta un S_{BET} aproximado 1.5 mayor debido a que en la isoterma de fisisorción a presiones relativas bajas existe un mayor volumen de poros llenados. En la distribución de poros de la **Figura 6.2 d)** se comprueba lo mencionado anteriormente, podemos observar que el material 9 presenta una distribución muy heterogénea donde se presentan un elevado porcentaje de microporos estrechos (5-8 Å) seguido de microporos anchos (15-20 Å) además de la presencia de mesoporos (25 y 35 Å), lo que da la pauta para que el S_{BET} sea mayor que el material 2 pero menor que el material 3 y 5 ya que el porcentaje de microporos es mayor en estos últimos. Con respecto al D_p presentó un valor de 20.8 Å con respecto al material 2 de 19.3 Å.

El material 11 presentado en la **Figura 6.1 e)** muestra al igual que el resto de los materiales una isoterma tipo I haciendo referencia a materiales microporosos en donde existe un volumen mayor de llenado de los poros a presiones relativas bajas en comparación con el volumen de llenado de monocapa-multicapa. Presenta un lazo de histéresis tipo IV atribuido

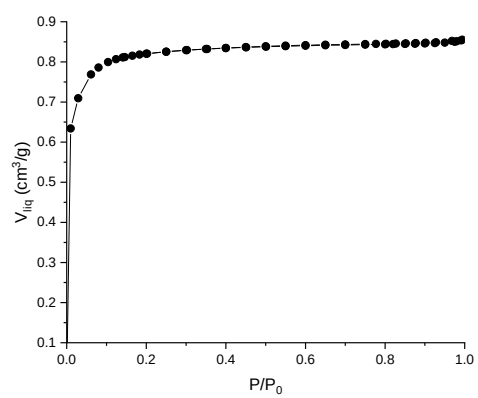
a poros tipo rendija y muy estrechos, sin embargo, también existe la presencia de mesoporos. Presenta un área de $623 \text{ m}^2/\text{g}$ justo por encima del material 2. El área mayor se debe a que el V_p para el material 11 es de $0.292 \text{ cm}^3/\text{g}$ con respecto al material 2 de $0.278 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la distribución de poro se puede apreciar mejor lo mencionado, en ambos materiales se centra un porcentaje de poros microporosos estrechos en un rango de 5 a $15 \text{ \AA}$, sin embargo, el material 11 presenta ligeramente una mayor intensidad en dicha banda. Asimismo, contiene poros clasificados en microporosos anchos entre 15 y $22 \text{ \AA}$ y mesoporos de 30 a $40 \text{ \AA}$, aunque en menor proporción. El diámetro promedio del total de los poros presentes en este material es de $18.8 \text{ \AA}$.

Finalmente, la caracterización del material 14 se muestra en la **Figura 6.1 f)**, al igual que el resto de los materiales exhibe una isoterma tipo I la cual indica que el material es microporoso, en específico presenta una isoterma tipo L revelando que los poros presentes en el material son microporos estrechos. Presenta un S_{BET} $1,233 \text{ m}^2/\text{g}$ con un V_p de $0.598 \text{ cm}^3/\text{g}$. Las características texturales mencionadas de este material se encuentran en un punto medio con respecto al resto. Presenta un S_{BET} mayor al material 2 y 11 ya que contiene una distribución de poros amplia entre 4 y $18 \text{ \AA}$ conteniendo una diversidad de microporos estrechos y anchos (**Figura 6.2 f)**). Pero, presenta un S_{BET} inferior a los materiales 3 y 5 ya que, a pesar de contar con una gran diversidad de microporos, los materiales con mayor S_{BET} contienen mayor concentración en microporos estrechos de 5 a $10 \text{ \AA}$.

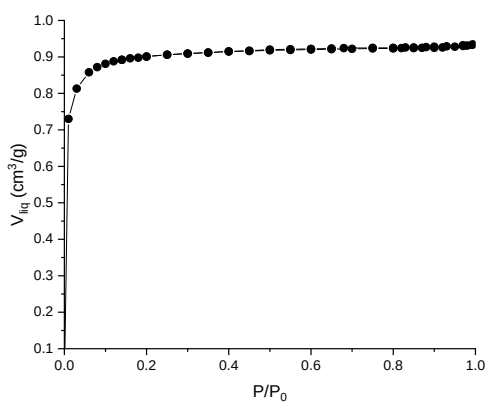
El resto de la caracterización textural de los 14 materiales se muestran en la **Tabla 6.1**, desglosando el S_{BET} , V_p y el D_p . Los 14 CA se consideran materiales microporosos debido a que presentan isotermas tipo I. De igual forma, presentan D_p entre los 17 a $21 \text{ \AA}$ los cuales son superiores al resto de CA sintetizados en otras investigaciones a partir de CC.



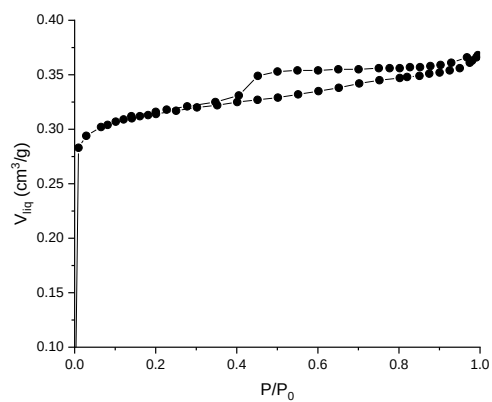
a)



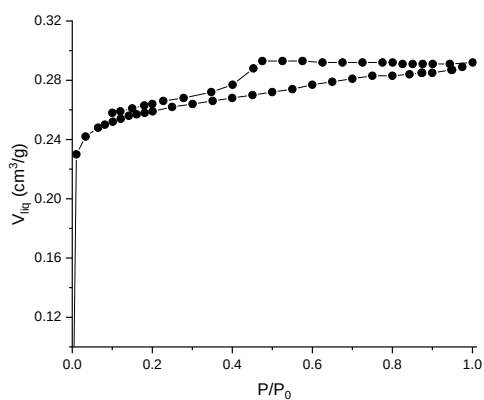
b)



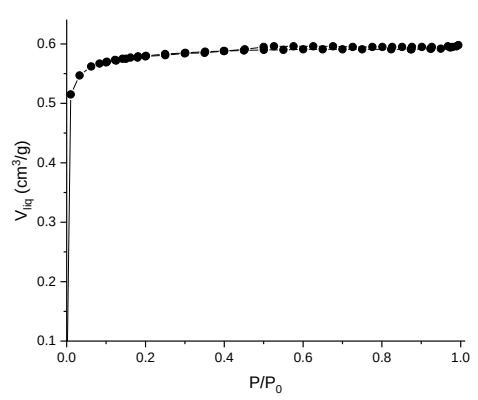
c)



d)

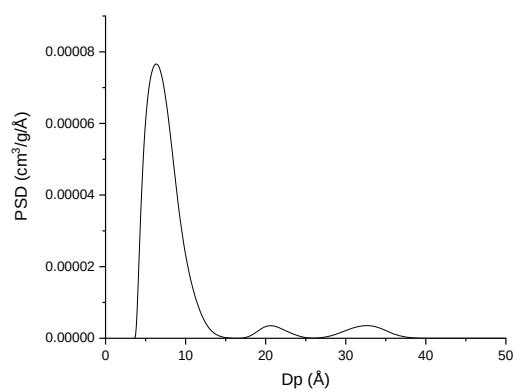


e)

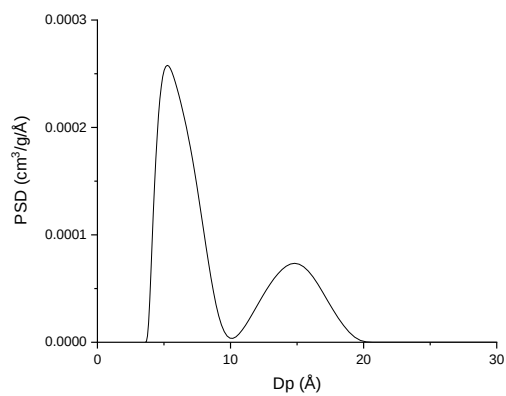


f)

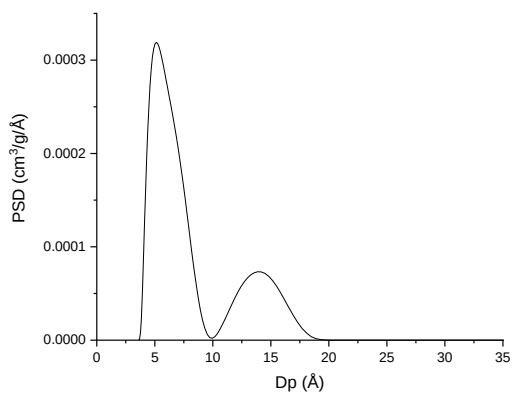
Figura 6.1. Isotermas de fisisorción de N₂ a 77 K para el material; a) 2, b) 3, c) 5, d) 9. e) 11 y f) 14.



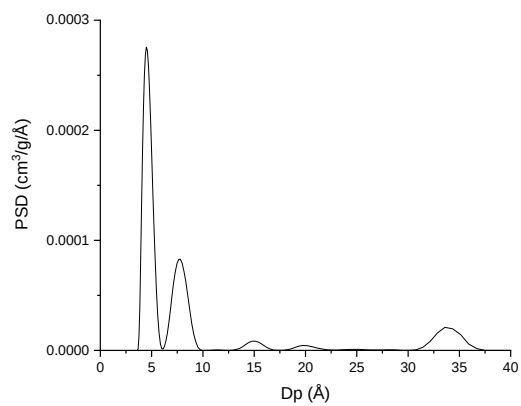
a)



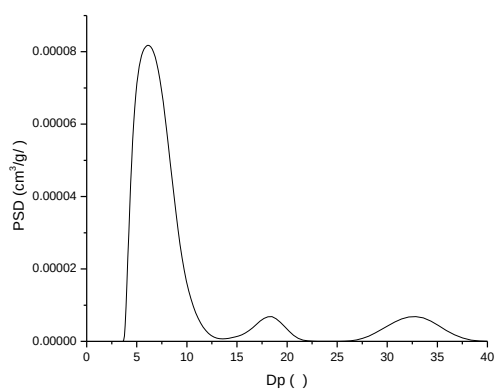
b)



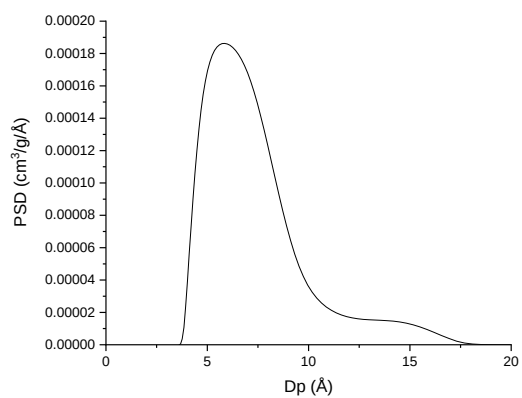
c)



d)



e)



f)

Figura 6.2. Distribución del tamaño de poro para el material; **a)** 2, **b)** 3, **c)** 5, **d)** 9, **e)** 11 y **f)** 14.

Tabla 6.1. Resultados de S_{BET} y V_p para los 14 materiales sintetizados.

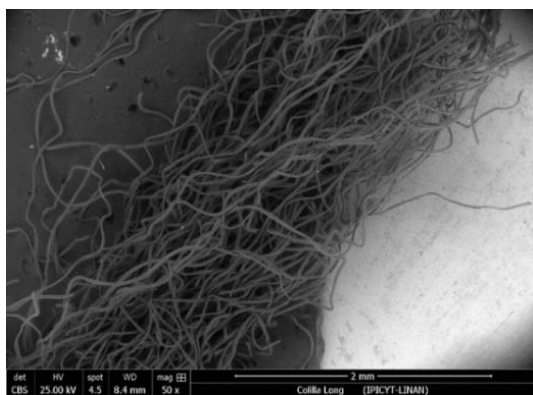
Material	% p/p (KOH/Carbón)	t (h)	T (°C)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
1	1:1	2	800	1096	0.534	19.5
2	1:1	2	600	576	0.278	19.3
3	3:1	2	600	1899	0.855	18.0
4	3:1	2	800	1251	0.59	18.9
5	3:1	3	700	2080	0.934	18.0
6	2:1	1	800	1511	0.694	18.4
7	2:1	1	600	913	0.415	18.2
8	3:1	1	700	1624	0.726	17.9
9	1:1	3	700	706	0.366	20.8
10	2:1	2	700	1216	0.576	19.0
11	1:1	1	700	623	0.292	18.8
12	2:1	3	600	781	0.376	19.2
13	2:1	2	700	1017	0.453	17.8
14	2:1	3	800	1233	0.598	19.4

6.2. Caracterización morfológica

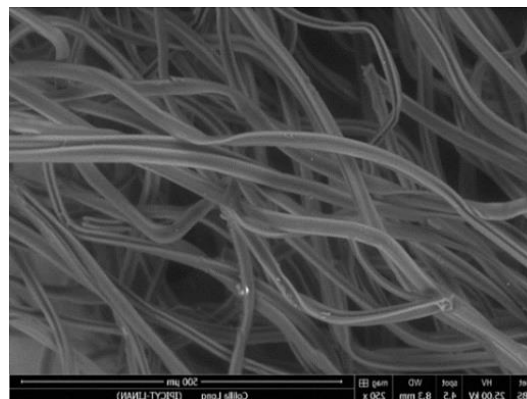
Empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) se analizaron los materiales 2, 5, 9 y 14 del DOE y la superficie de la materia prima a resoluciones de 50x, 250x y 1000x. Estos materiales se eligieron debido a las diferencias en el S_{BET} el cual el material 2 posee la menor área, la mayor el material 5 y valores intermedios entre 700 y 1300 m²/g se encuentran los materiales 9 y 14.

Las micrografías del material precursor mostradas en la **Figura 6.3 a)–c)** permiten observar la estructura aglomerada entre fibras delgadas de tipo cilíndricas con apariencia poco rugosa. A partir del tratamiento térmico, se observa en las **Figuras 6.4 a) - 6.7 a)** que los cuatro CA conservaron tanto la estructura monolítica del filtro de CC como la apariencia de las fibras del precursor (**Figura 6.3 b)**), las cuales no presentan fusión entre ellas en ningún material, lo que indica la elección correcta del mecanismo de tratamiento térmico.

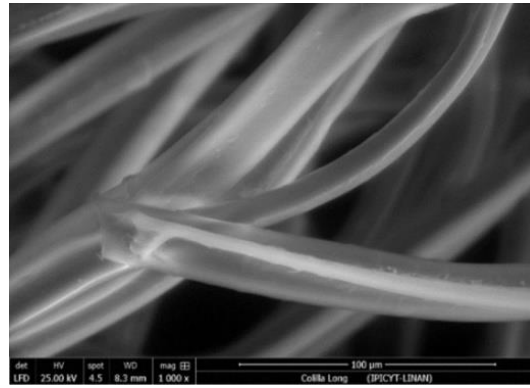
En la **Figura 6.5 b)** se muestran las fibras del monolito del material 5 sintetizado a condiciones de tiempo de activación de tres horas al igual que el material 9 y 14 presentado en la **Figura 6.6 b)** y la **Figura 6.7 b)**, respectivamente. Se observa que la influencia en el aumento de la temperatura (800 °C), da como resultado una disminución de la rugosidad aparente de las fibras tornándose a una morfología con mayor aproximación a fibras cilíndricas (**Figura 6.7 b)**), con respecto a temperaturas de moderadas a bajas (700 °C), las fibras presentan una morfología tipo “Y”. Otra condición de operación modificada fue el porcentaje de KOH utilizado en la activación del carbón, la influencia aparente en la morfología de los CA se puede analizar en la **Figura 6.5 c)** en el cual, el material 5 con la mayor cantidad de relación de impregnación dio como resultado un aumento en el diámetro de fibras de 16 micras con respecto al material 9 representado en la **Figura 6.6 c)**, con un diámetro de 12 micras. Finalmente, la incidencia que tiene el tiempo de activación sobre la estructura de los CA se puede examinar en las **Figuras 6.4 c)** y **6.6 c)**, en el que el material 9 (**Figura 6.6 c)**) presenta aglomeraciones y fusión de las fibras a tiempos de activación elevados (3 horas) con respecto a la estructura bien definida de las fibras en el material 2 (**Figura 6.4 c)**) con tiempo de activación de 2 horas.



a)

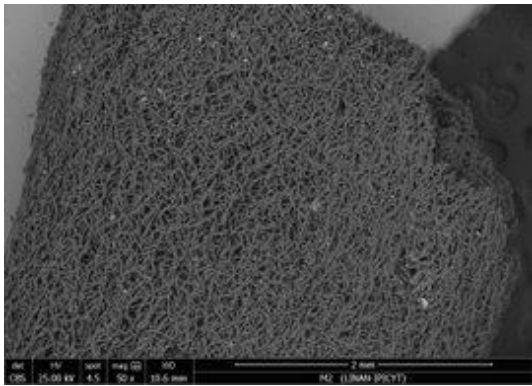


b)

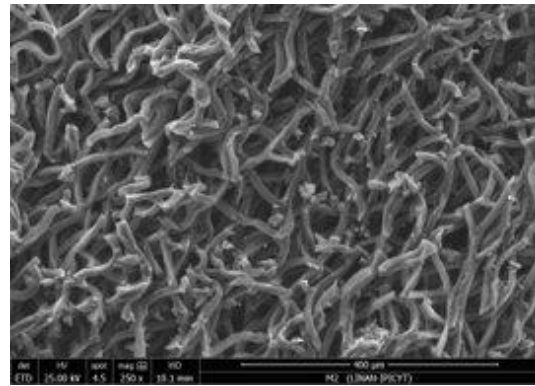


c)

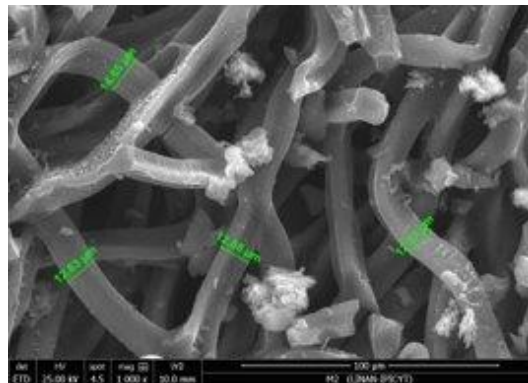
Figura 6.3. Micrografías SEM de las CC; **a)** 50X, **b)** 250X, **c)** 1000X [15].



a)



b)



c)

Figura 6.4. Micrografías SEM del material 2 a resoluciones; **a)** 50X, **b)** 250X, **c)** 1000X.

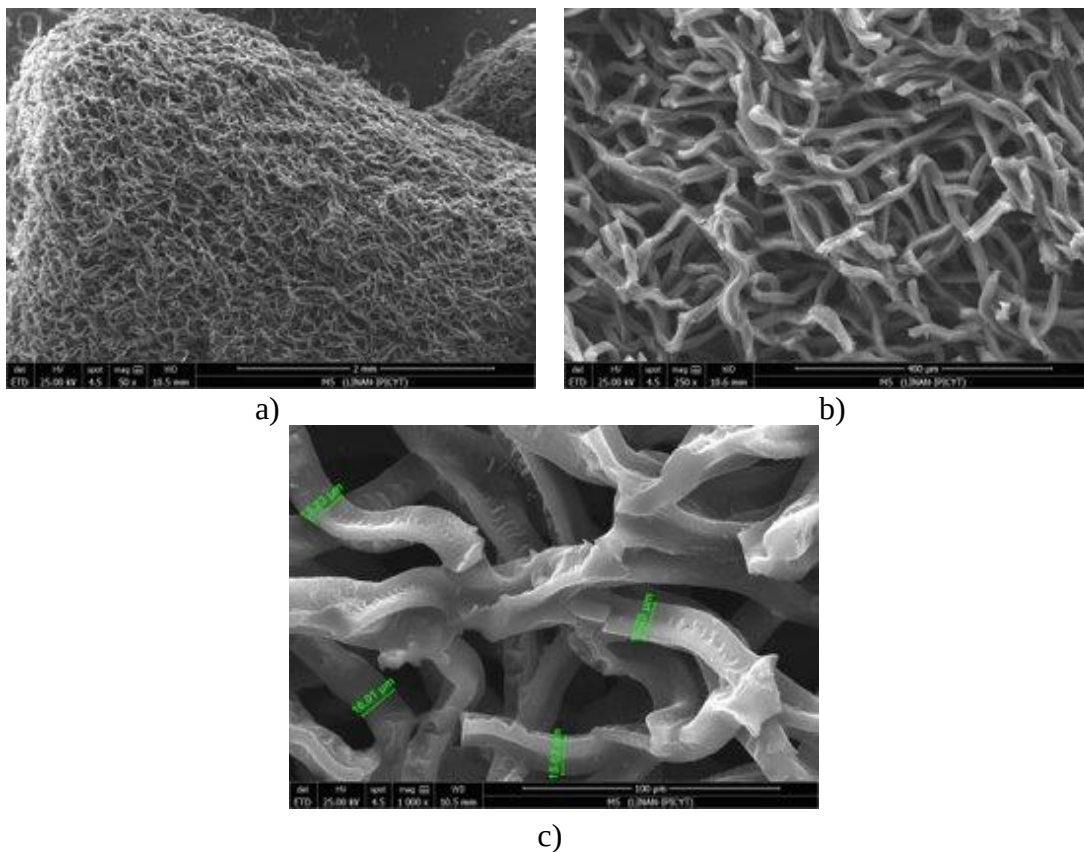
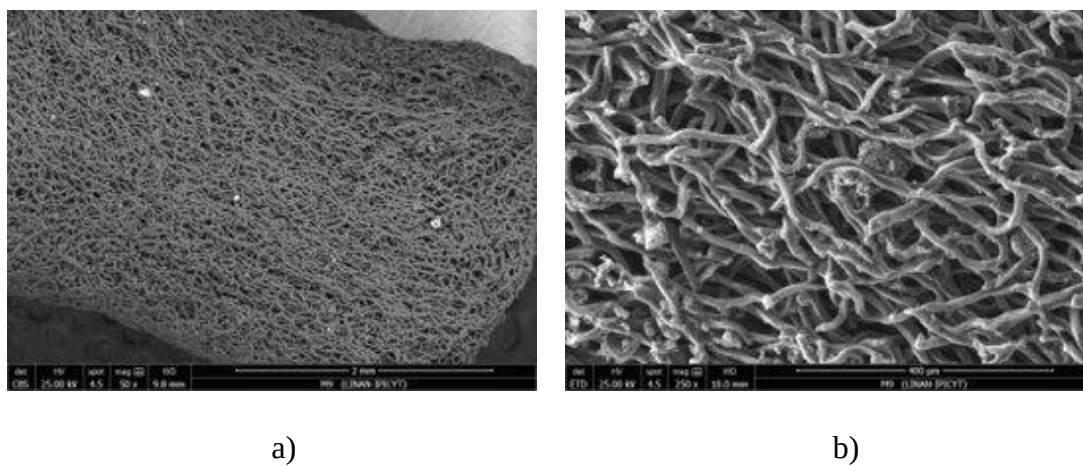
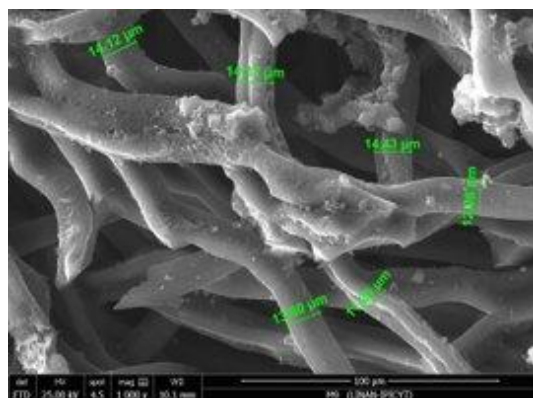


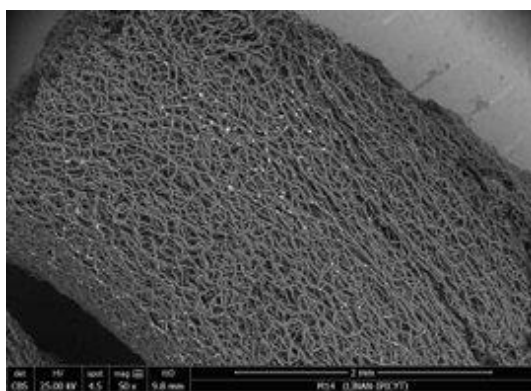
Figura 6.5. Micrografías SEM del material 5 a resoluciones; **a) 50X; b) 250X; c) 1000X.**



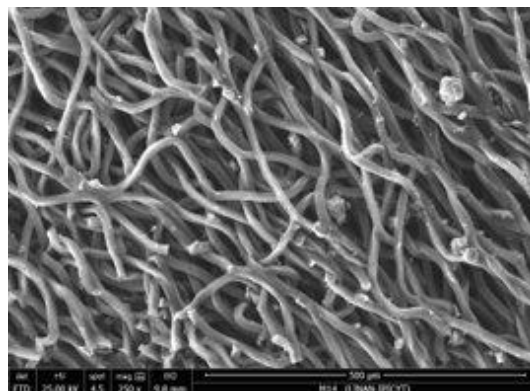


c)

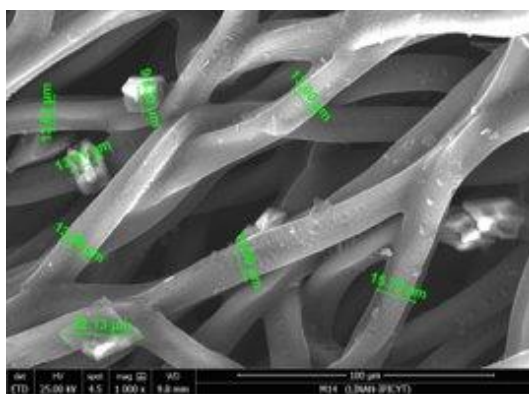
Figura 6.6. Micrografías SEM del material 9 a resoluciones; **a)** 50X, **b)** 250X, **c)** 1000X.



a)



b)



c)

Figura 6.7. Micrografías SEM del material 14 a resoluciones; **a)** 50X; **b)** 250X; **c)** 1000X.

6.3. Espectroscopía Infrarroja.

Una vez realizados los análisis morfológicos y de textura de los materiales, se llevó a cabo el análisis químico de cada CA. La identificación de los grupos funcionales en los 14 materiales se evaluó mediante espectroscopia infrarroja con trasformada de Fourier (FTIR)

con ATR con el fin de observar el efecto del tratamiento químico. Se presenta en la **Figura 6.8** los espectros obtenidos de las CC, el carbón sin activación previa y los CA 2, 5, 9 y 14, los cuales se eligieron debido a su variación entre las características texturales obtenidas, como el S_{BET} .

En el espectro de las CC se identifica la banda a 3500 cm^{-1} asociada a la vibración de estiramiento ν (O-H) de los grupos hidroxilos unidos a la matriz de celulosa. La banda observada a 2950 cm^{-1} en conjunto con la banda a 1450 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de estiramiento y flexión de ν (C-H) y γ (C-H) de los grupos metilo y etilo presentes en la celulosa. A 1730 cm^{-1} se exhibe la banda asociada al estiramiento del grupo carbonilo ν (C=O) derivado de los grupos acetilos presentes. La banda ν (C-O) a 1230 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del grupo hidroxilo en la celulosa. Finalmente, en la región entre 800 y 1100 cm^{-1} se presenta la vibración de las bandas representativas de las CC, en donde a 1030 cm^{-1} está presente la absorción debida a la vibración de estiramiento de los grupos éter ν (C-O-C) que conforman las CC. Mientras que a 899 cm^{-1} se presenta la flexión γ (C-H).

El espectro del carbón muestra que la pirolisis generó efectos significativos. En términos generales, se observa un desplazamiento en las bandas a 3500 cm^{-1} que corresponden al grupo hidroxilo ν (O-H) hacia 3800 cm^{-1} las cuales se deben principalmente al agua que permanece aún en el carbón después del tratamiento de secado en el horno que pueden participar en la formación de enlaces de hidrogeno. De igual forma el desplazamiento de 2950 cm^{-1} a 2980 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento y flexión de los grupos metilo y etilo alifáticos ν (C-H) y γ (C-H) que se encontraban en la celulosa asociada a la descomposición de la misma y la reorganización de la estructura del carbón. Además, existe una reducción en las intensidades de las bandas a 1730 cm^{-1} y 1230 cm^{-1} que están

atribuidas a grupos carbonilo $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O})$ debido a las reacciones de deshidratación durante la carbonización. Al mismo tiempo, se origina la banda a 1530 cm^{-1} debida al estiramiento de los dobles enlaces $\nu(\text{C=C})$ de los anillos aromáticos pertenecientes a la formación del esqueleto del carbono. Finalmente se observa la desaparición de las bandas representativas de las CC a 1030 y 899 cm^{-1} para los grupos éteres $\nu(\text{C-O-C})$ y los enlaces carbono-hidrogeno $\gamma(\text{C-H})$ localizados en la estructura de la celulosa.

Al llevarse a cabo la activación química se observan pequeños cambios en los espectros, como la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo $\nu(\text{O-H})$ en el carbón, se mantiene para los materiales 5 y 9 ya que la activación en estos dos CA se presentó con el tiempo máximo de contacto (3 horas) con el agente activante (KOH), por lo cual reacciona mayormente con el material carbonoso aumentando la presencia de grupos hidroxilos en el material. Se muestra en los espectros de los materiales 5 y 9 un aumento en la amplitud de las bandas $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O})$ ubicadas a 1730 y 1230 cm^{-1} que corresponden a un incremento de los grupos oxigenados en los CA como ácidos carboxílicos, aldehídos, ésteres y cetonas. Para el caso de los materiales 2 y 14 se muestra la desaparición de la vibración de estiramiento de los dobles enlaces $\nu(\text{C=C})$ a 1530 cm^{-1} atribuido a la disminución del plano grafitico de los CA originando un mayor desorden en los mismos, lo cual se corrobora posteriormente con la técnica de espectroscopía Raman.

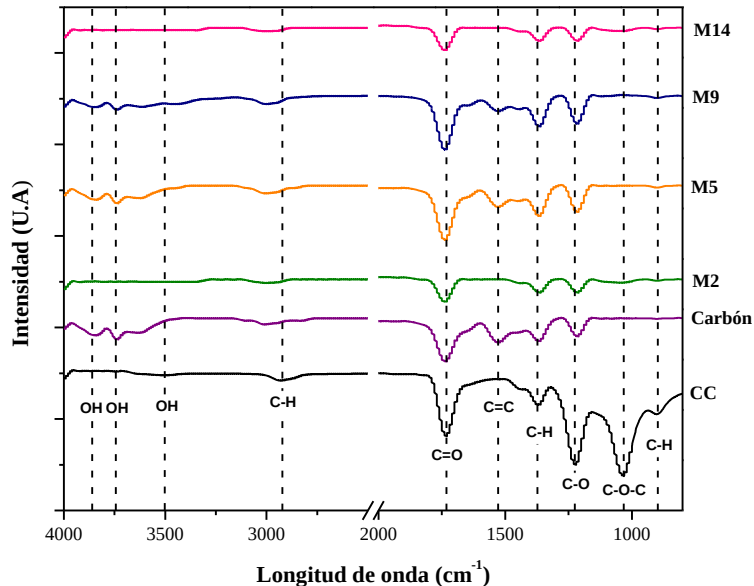


Figura 6.8. Espectro de Infrarrojo para las CC, el carbón y los materiales 2, 5, 9 y 14.

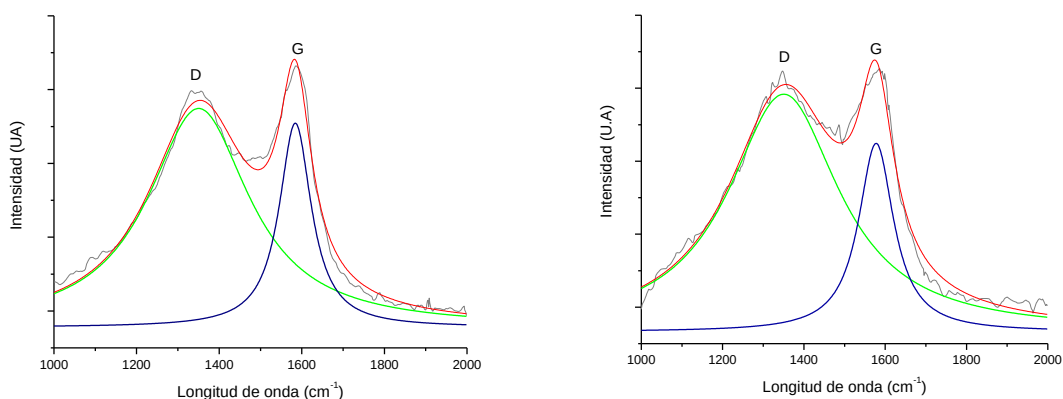
6.4. Espectroscopia Raman.

Otra de las técnicas de caracterización utilizada es la espectroscopia Raman, la cual se eligió para evaluar el grado de desorden estructural que poseen los 14 materiales. Los carbonos tienen dos bandas características, la banda que se encuentra cercana a los 1500 cm^{-1} denominada G la cual está relacionada con la vibración de los carbonos sp^2 que se encuentran en una celda hexagonal en 2D, así como la banda D que se aprecia alrededor de los 1300 cm^{-1} la cual es característica de los defectos y desorden en las láminas del óxido de grafeno debido principalmente a la terminación en las orillas por diferentes grupos funcionales, estas bandas se presentan a manera de ejemplo en las **Figuras 6.9 a) - d)** para los materiales 2, 5, 9 y 14. El modo de vibración de la banda G corresponde a un grafito ideal y la banda D corresponde a la red grafitica desordenada (bordes de la capa de grafeno).

Existen factores que nos indican el grado de desorden del material, una de ellas se obtiene a partir de la relación de las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G). Los materiales

más desordenados se presentan cuando existe una mayor intensidad en la banda D por lo que la relación I_D/I_G será grande, por el contrario, los materiales que se asemejen mayormente a un grafito ideal presentaran una relación de intensidades menor I_D/I_G . En la **Tabla 6.3** se muestran los resultados de la relación entre las intensidades de las bandas de cada material obtenidas mediante los espectros Raman indicando que los CA 1, 5, 9, 10 y 14 son los materiales más desordenados al obtener una relación I_D/I_G mayor a 0.99. Esto se debe a que al utilizar el KOH como agente activante genera un carbon con heteroátomos y grupos que contienen oxígeno (C=O, -OH, C-O, O-C=O y COOH) en los bordes de grafeno al reaccionar con el centro reactivo del material carbonizado.

Otra forma de confirmar lo anterior, es mediante la obtención del área bajo la curva de las bandas G y D (**Tabla 6.2**) previamente deconvolucionadas, en las cuales donde se presente la mayor área será la banda que predomina. En todos los casos se observa que la banda D predomina, lo que indica que todos los materiales presentan desorden en su estructura, sin embargo, en diferente proporción. Por ejemplo, el material 9 presenta mayor desorden que el material 1, ya que la banda D es mayor 4 veces que la banda G, en comparación con la relación de la banda D es 3 veces la banda G, respectivamente.



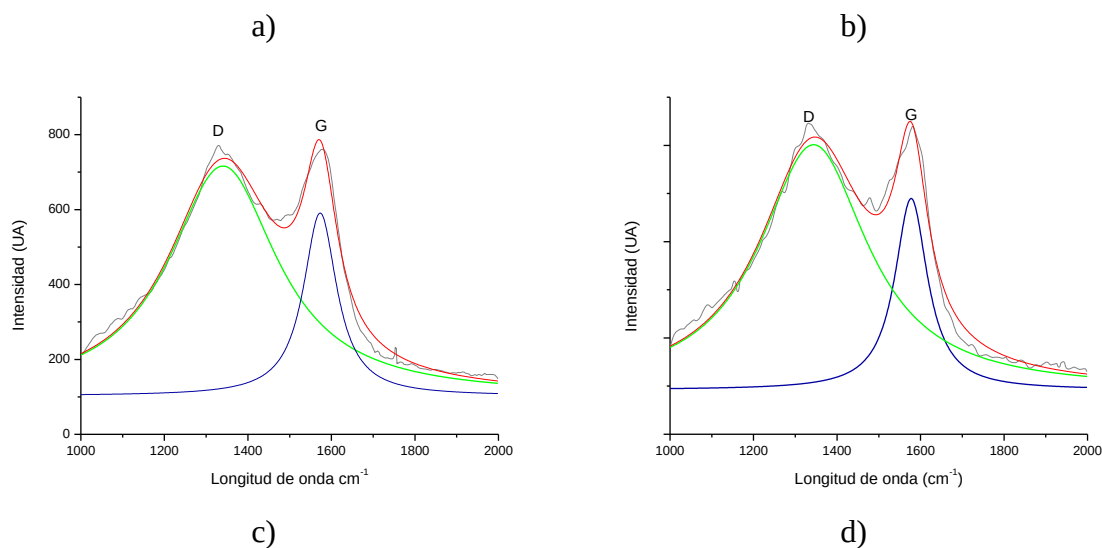


Figura 6.9. Espectros Raman deconvolucionados de los materiales 2 **a)**; 5 **b)**; 9 **c)** y 14 **d)** del DOE.

Tabla 6.2. Relación de las bandas en intensidad (I_D y I_G) y área de los 14 materiales.

Materiales	I_D/I_G	Área banda D (m^2)	Área banda G (m^2)
1	1.010	4.823	1.513
2	0.920	13.925	4.105
3	0.982	8.466	2.100
4	0.932	7.186	1.919
5	0.992	8.474	2.128
6	0.971	6.552	1.679
7	0.886	8.836	2.349
8	0.970	5.261	1.124
9	1.010	30.535	7.462
10	0.994	3.808	1.061
11	0.978	22.341	5.208
12	0.944	19.887	5.598
13	0.980	6.882	1.903
14	1	12.582	2.966

6.5. Carga superficial y pH_{pzc}

La carga superficial de los materiales se produce a partir de las interacciones entre los iones hidronio e hidroxilo y los grupos funcionales presentes en la superficie del material. Mientras que el pH_{pzc} es el valor en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material es neutra, es decir, los sitios tanto positivos como negativos sean los mismos. En las **Figuras 6.10 – 6.13** se muestran las curvas potenciométricas de los materiales 2, 5, 9 y 14 debido a que se presenta una naturaleza distinta desde superficies ácidas, básicas y neutras. Las gráficas resultantes muestran la dependencia de la carga superficial del material con respecto al pH de la solución y en la intersección señalaran el pH_{pzc} . Para el material 2, se representa el pH_{pzc} en la **Figura 6.10 a)** en la intersección entre la curva potenciométrica del material y el blanco, obteniendo un resultado de 8, que, en términos fisicoquímicos, representa la naturaleza básica que el material posee en su superficie.

La carga superficial se evaluó por medio de la ecuación 6.2 a diferentes valores de pH usando diferentes volúmenes de soluciones con y sin los materiales. A continuación, se ejemplifica el cálculo a pH de 3 de acuerdo con los siguientes valores obtenidos para el material 2:

- C_N : 0.1 mol/L
- V_A : -1.28 L
- m : 0.05 g
- V_B : -1.18 L
- F : 96485 Coulomb/mol

$$q_{H^+} = 0.1(-1.18 - (-1.28))$$

$$q_{H^+} = 0.01 \text{ mol}$$

$$C_s = \frac{(0.01 \text{ mol}) \left(96485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol}} \right)}{0.05 \text{ g}}$$

$$C_s = 18,437 \frac{\text{Coulomb}}{\text{g}}$$

En la **Figura 6.10 b)** se presenta la distribución de la carga del material 2 en función del pH de la solución, a partir de la cual es posible identificar la naturaleza del mismo. En particular, el material 2 de acuerdo con el DOE propuesto presentó una superficie predominantemente positiva a pH menores del pH_{pzc} , por el contrario, se encuentra negativa a pH mayores a 8. De la misma manera, el material 14 presentó una naturaleza mayormente básica con un pH_{pzc} de 9 representado en la **Figura 6.13 b)**.

Para el caso del material 5, el pH_{pzc} posee un valor de 7 lo que indica que el material es neutro, entonces a pH menores de este valor la superficie del material se encontrará positiva, mientras que a pH superiores tendrá carga negativa como se muestra en la **Figura 6.11 b)**. Por otro lado, dentro de los materiales sintetizados se encontraron materiales cuya superficie es de naturaleza ácida, como el material 9 el cual presenta un pH_{pzc} de 3, sugiere que contiene una mayor cantidad de sitios ácidos que de básicos. La dependencia del material en contacto con una solución a diferentes pH señaló que la superficie del material presentará carga negativa por encima del pH_{pzc} , por el contrario, será positiva a pH menores a 3, como se muestra en la **Figura 6.12 b)**.

Finalmente, en la **Figura 6.14** se muestran los 14 materiales sintetizados con cada pH_{pzc} correspondiente. Existe una amplia gama de materiales de acuerdo con la superficie de los mismos, identificando a los materiales con carácter básico en color azul, los de naturaleza

ácido con color rosa y aquellos cuyos presentan una superficie neutra poseen el color amarillo.

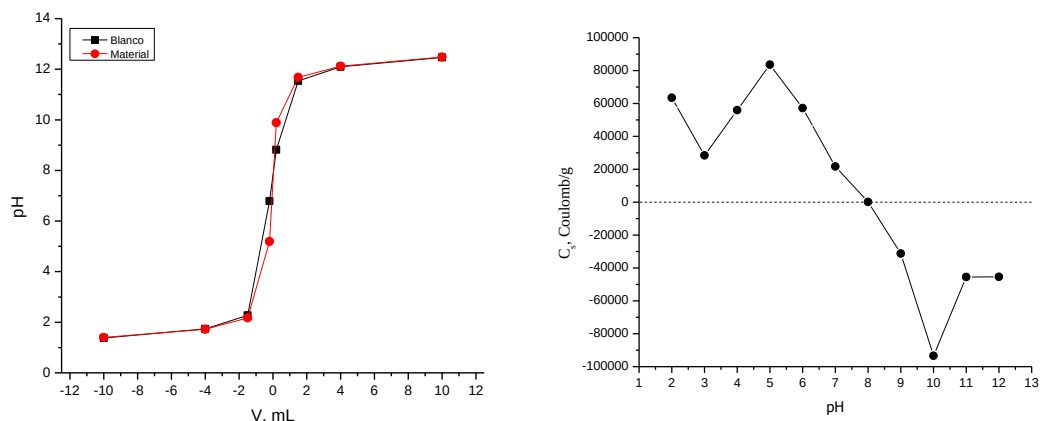


Figura 6.10. a) distribución de la carga superficial y **b)** pH_{pzc} para el material 2.

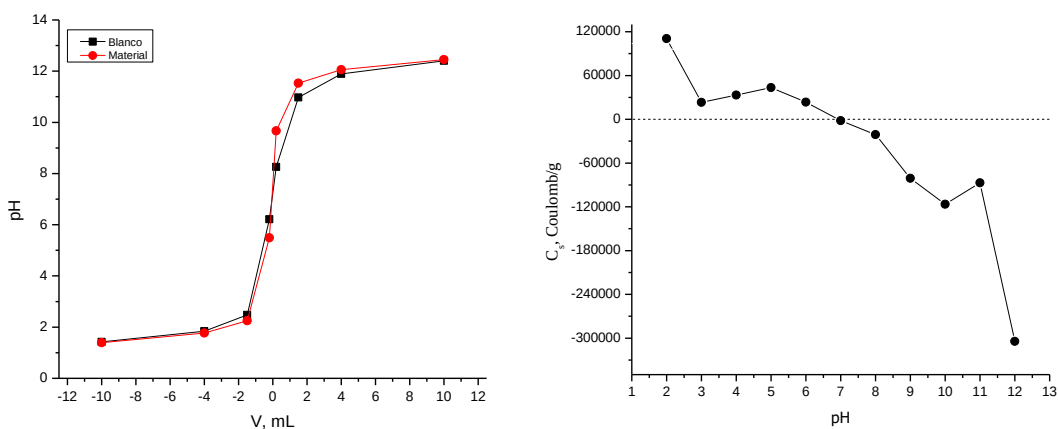


Figura 6.11. a) distribución de la carga superficial y **b)** pH_{pzc} para el material 5.

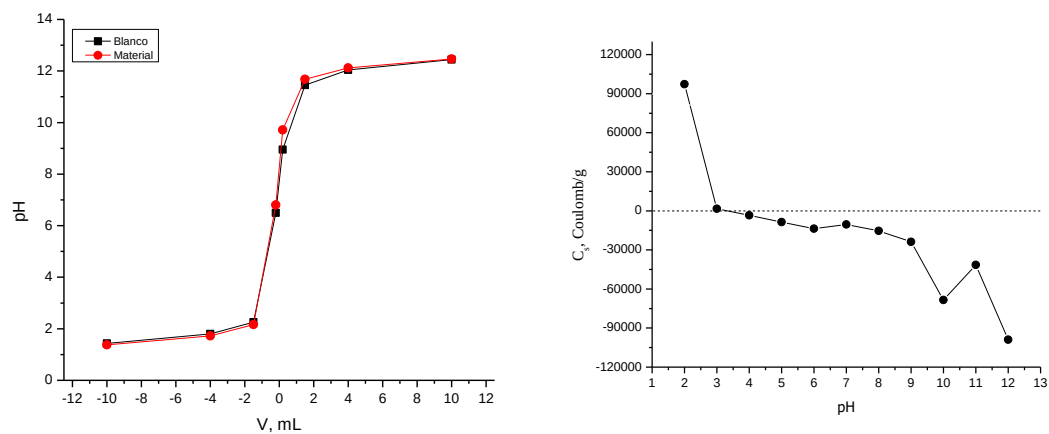


Figura 6.12. a) distribución de la carga superficial y **b)** pH_{pzc} para el material 9.

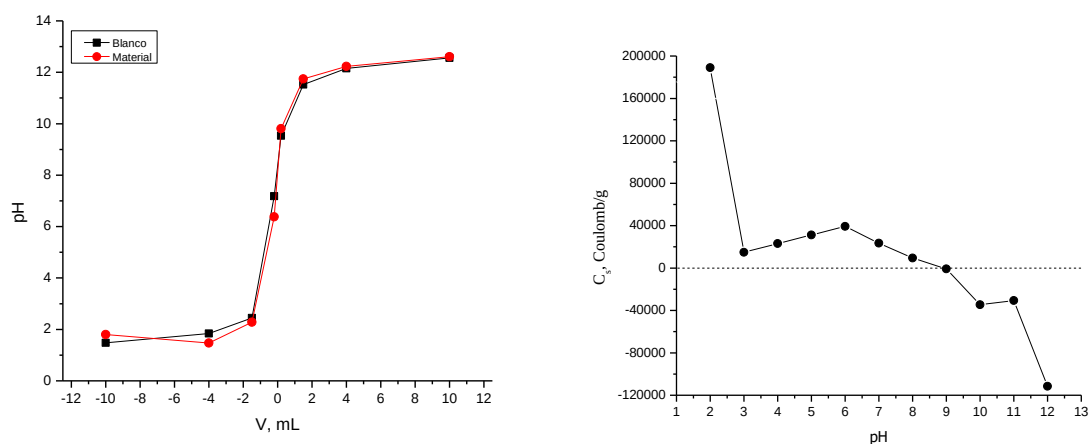


Figura 6.13. a) distribución de la carga superficial y **b)** pH_{pzc} para el material 14.

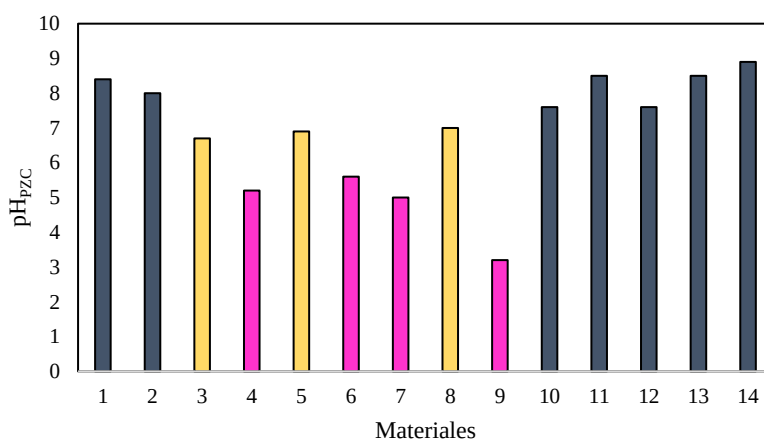


Figura 6.14. pH_{pzc} para los materiales obtenidos: ■básico; ■ácido; ■neutro.

6.6. Sitios activos

Con el fin de complementar la caracterización química superficial del pH_{pzc} y la distribución de la carga superficial, se evaluó la cantidad de sitios activos totales para cada uno de los materiales del diseño de experimento. La concentración de sitios ácidos y básicos totales se calcularon a partir de las **ecuaciones 6.4 y 6.5**. En seguida se muestra el cálculo de la obtención de sitios básicos totales (**ecuación 6.5**) en el material 2. Para el resto de los materiales, se expresa la concentración de sitios ácidos y básicos totales en la **Tabla 6.3**.

- V_T : 0.0091 L
- V_i : 0.025 L
- V_m : 0.01 L
- C_T : 0.1 N
- C_i : 0.1 N
- m : 0.05 g

$$C_f = \frac{(0.0091 \text{ L}) \left(0.1 \frac{eq}{L}\right)}{0.01 \text{ L}} = 0.091 \frac{eq}{L}$$

$$C_{SA} = \frac{(0.025 \text{ L}) \left(0.1 \frac{eq}{L} - 0.091 \frac{eq}{L}\right)}{0.05 \text{ g}} \times 1000 = 0.45 \frac{meq}{g}$$

En la **Figura 6.15** se representa el porcentaje de la concentración de sitios ácidos y básicos que exhiben los 14 materiales. Para el material 2, se presenta una concentración de sitios ácidos totales de 0.45 meq/g mientras que sus sitios básicos totales son de 0.15 meq/g, demostrando que el material es de carácter básico con un 75% de grupos funcionales básicos contenidos en su superficie. Caso contrario, el material 9 presenta una concentración de ácidos totales de 0.8 meq/g con respecto a las bases presentes valoradas en 0.5 meq/g. Como resultado se obtiene un material de naturaleza ácida con un 61% de grupos funcionales ácidos. Finalmente, se obtuvieron materiales con concentraciones de sitios básicos y ácidos que no son significativamente diferentes; como el material 8, el cual presenta una

concentración de sitios básicos de 0.4 meq/g y 0.45 meq/g de sitios ácidos, que, en términos de porcentaje, posee un 48% de sitios básicos.

Tabla 6.3. Concentración de sitios activos totales para los 14 materiales sintetizados

Materiales	Básicos (meq/g)	Ácidos (meq/g)
1	0.6	0.20
2	0.45	0.15
3	0.55	0.65
4	0.45	0.55
5	0.5	0.65
6	0.55	0.60
7	0.5	0.65
8	0.4	0.45
9	0.5	0.80
10	0.45	0.35
11	0.5	0.30
12	0.5	0.40
13	0.55	0.25
14	0.55	0.35

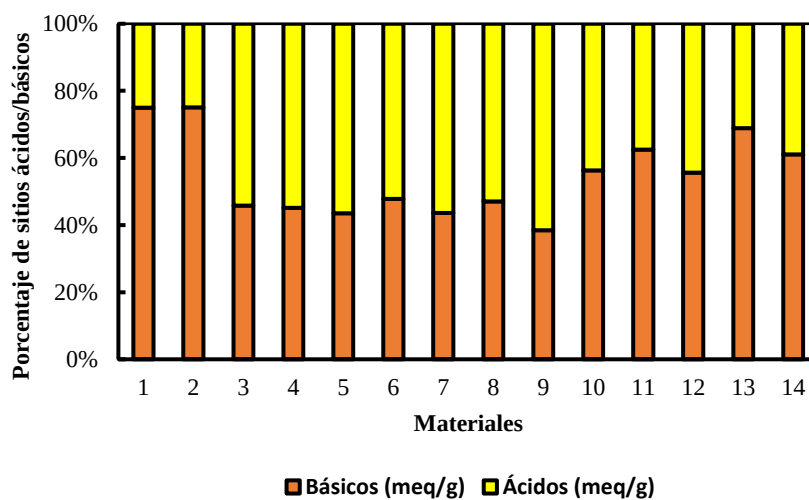


Figura 6.15. Porcentaje de sitios activos totales de los materiales obtenidos del DOE.

6.7. Adsorción de Fenol, AM y Rhod B sobre CA

Terminado el proceso de caracterización, se evaluó la capacidad de adsorción de los 14 materiales sintetizados para remover diferentes contaminantes de diferente química y tamaño molecular (Fenol, AM y Rhod B). La remoción de estos contaminantes ya se ha evaluado en la literatura, por lo que los resultados pueden ser fácilmente comparados para determinar la eficiencia de los materiales sintetizados en este trabajo. A continuación, se resumen los principales resultados obtenidos para los tres adsorbatos sobre los 14 materiales.

6.7.1. Sistema Fenol-CA

La **Figura 6.16** ilustra los datos experimentales de la capacidad de adsorción de fenol sobre los 14 materiales a pH 3, 7 y 11. En esta figura, se observa que la capacidad de adsorción es función del tipo de muestra y del pH de las soluciones. Esta heterogeneidad en la capacidad de adsorción es debido a que el equilibrio de adsorción es función de una gran variedad de parámetros químicos y texturales, tanto del adsorbente como del soluto y de la solución. Por lo tanto, la afinidad del fenol sobre los materiales pudiese estar gobernada por diferentes factores dependiendo del pH de la solución. En la figura se observa que los valores más elevados de q_e se obtienen a pH neutro siendo de 314.95, 250.44, 245.26, 239.87 y 223.52 mg/g para las muestras 3, 10, 2, 6 y 14, respectivamente. Por otra parte, las capacidades de adsorción más bajas se obtuvieron a pH 11, donde las máximas capacidades de adsorción fueron de 69.33 y 59.28 mg/g para las muestras 2 y 13, respectivamente. Estos resultados indican que en promedio las capacidades de adsorción a pH 7 son 1.5 veces mayores que las obtenidas a pH 11. Diversos autores han planteado que el principal mecanismo de adsorción de fenol sobre carbón activado son las interacciones dispersivas π - π entre los anillos aromáticos del carbón activado y el sistema π de la molécula del fenol, por

lo que la elevada capacidad de adsorción a pH 7 y pH 3 se puede deber al establecimiento de este tipo de interacciones, ya que a este pH el fenol se encuentra 100 % neutro. Para corroborar esta hipótesis se graficó la capacidad de adsorción en función del S_{BET} de los 14 materiales y los resultados se exhiben en la **Figura 6.17 a) y b)**. Es evidente que la capacidad de adsorción evidenció un incremento gradual al aumentar el área específica de los materiales, lo cual es un indicativo de la presencia de interacciones dispersivas, ya que al aumentar el área se incrementa el número de planos grafénicos del CA.

Por el contrario, la capacidad de adsorción de Fenol a pH 11 y el S_{BET} (**Figura 6.17 c)**) no muestran una tendencia clara, ya que los datos se encuentran aleatoriamente distribuidos indicando que en el proceso el mecanismo de adsorción no se basa en interacciones dispersivas a este pH. De acuerdo con la literatura [76], a pH 11 el fenol se encuentra disociado como anión fenolato, el cual posee una carga negativa, mientras que, la superficie de los materiales se encuentra cargada negativamente, conllevando que el establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas genera una disminución en la capacidad de adsorción y que ésta no sea función exclusivamente del área específica.

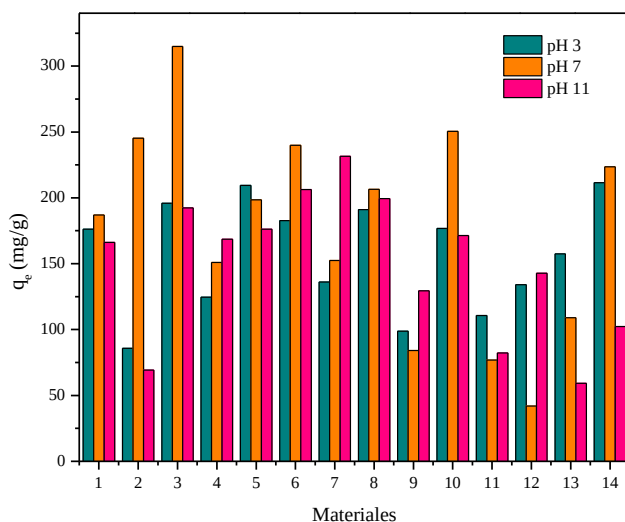


Figura 6.16. Capacidad de adsorción de Fenol para los 14 materiales a pH ■ 3; ■ 7;

■ 11.

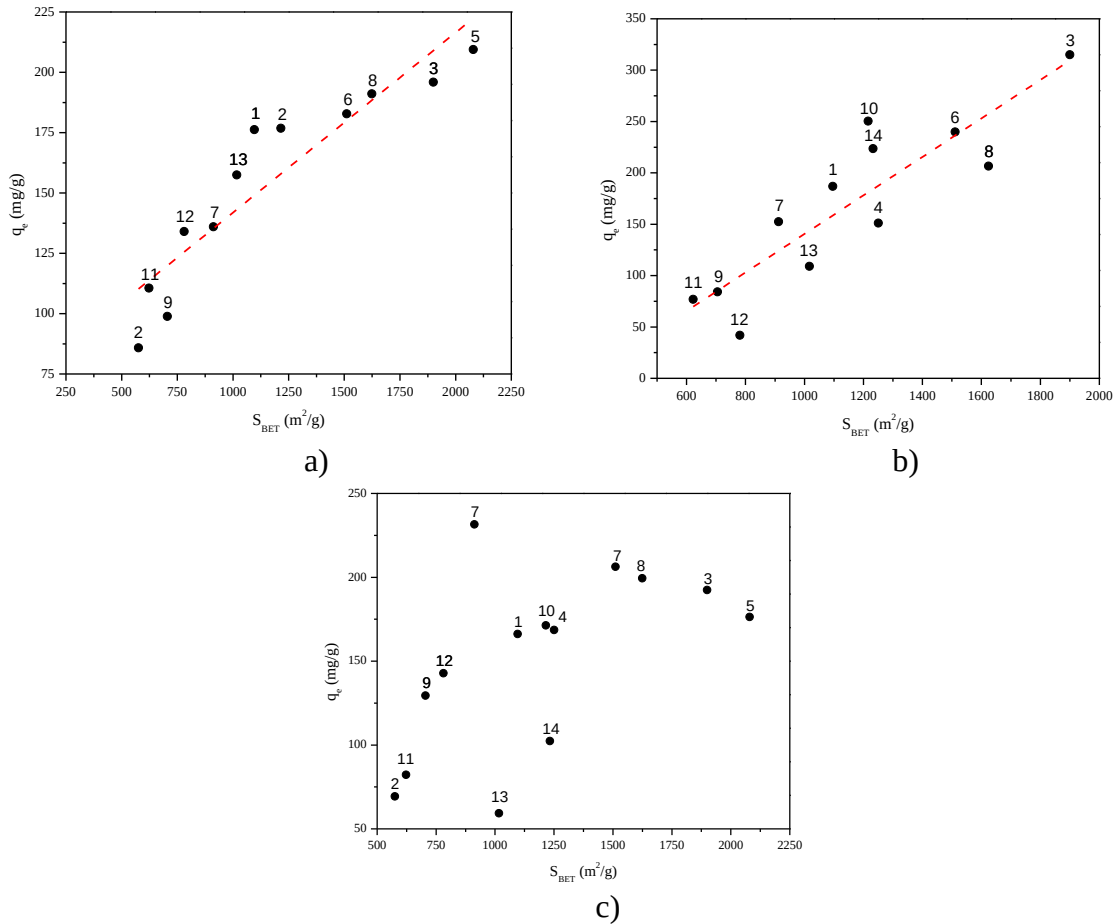


Figura 6.17. Variación de la q_e de Fenol con respecto al S_{BET} para los 14 materiales a pH: 3

a); 11 b); 11 c).

En la **Tabla 6.4** se muestran las capacidades de adsorción máximas que se han obtenido en investigaciones previas para la remoción de Fenol sobre CA proveniente de materiales precursores derivados de residuos agroindustriales y a diferentes condiciones de pH. Se observa que la capacidad de adsorción entre los diferentes materiales a pH ácidos se encuentra en un rango de 146.8 a 293.15 mg/g, en el que los CA provenientes de granos de maíz alcanzaron la mayor capacidad de adsorción de 293.15 mg/g. En el caso de pH neutro

se localizan las capacidades de adsorción entre 45.5 y 314.9 mg/g, siendo el CA derivado de las CC (este estudio) el material con mayor remoción de fenol de 314.9 mg/g.

La capacidad de adsorción a pH 3 del material sintetizado en este trabajo se encuentra por debajo de materiales como la cáscara de maíz que posee una elevada S_{BET} la cual puede ser un factor clave en el incremento de la adsorción. A pH neutros el CA de este trabajo presenta la mejor capacidad de adsorber fenol en relación con otros materiales como la cáscara de nuez o los residuos de té que utilizaron agentes químicos como el $ZnCl_2$ o H_3PO_4 . Diversos estudios señalan que el KOH en comparación con el resto de los agentes tiene la capacidad de producir CA con elevadas áreas específicas, incrementar el área de microporos, así como el ensanchamiento de poros, sintetizando así materiales con una mayor capacidad textural de retener moléculas como el fenol [77].

Tabla 6.4. Capacidad de adsorción de Fenol en CA provenientes de diversos precursores.

Material precursor	Activación	S_{BET} (m²/g)	q_e (mg/g)	pH	Referencia
Granos de maíz	Química/KOH	2135	293.15	3	[48]
Colillas de cigarro	Física/CO ₂	S_{mic} : 713	268.5	3	[15]
Colillas de cigarro	Química/KOH	1233	211	3	Este estudio.
Desechos de frutos (Ceiba)	Química/ZnCl ₂	842	156.7	3	[78]
Carbón comercial (F400)	-----	877	146.8	3	[48]
Colillas de cigarro	Química/KOH	1899	314.9	7	Este estudio.
Astillas de madera	Química/ZnCl ₂	914	171.5	7	[79]
Residuos de té	Química/H ₃ PO ₄	1398	108.4	7	[80]
Cáscara de nuez	Química/ZnCl ₂	2869	75.4	7	[81]
Residuos de tabaco	Química/KOH	1474	45.5	7	[82]

6.7.2. Sistema AM-CA y Rhd B-CA

En la **Figura 6.18** se muestran las capacidades experimentales de adsorción de los colorantes AM y Rhd B con los 14 diferentes materiales a pH 3, 7 y 9. A diferencia del Fenol, ambos colorantes poseen dimensiones muy superiores, lo cual puede causar efectos de restricción al ingresar a la porosidad de algunos materiales. Además, poseen una estructura química diferente por lo que se espera que la capacidad de adsorción sea afectada por diversos factores tanto texturales como químicos.

En la **Figura 6.18 a)** se presentan las capacidades de adsorción del AM, donde el 50% a pH 11 (7/14) de los materiales presentaron capacidades de adsorción superiores, el 36% superiores a pH 3 (5/14) y el restante 14% a pH 7 (2/14). Lo cual nos indica una heterogeneidad muy marcada debido a los diversos factores que afectan el proceso de adsorción. El CA con mayor capacidad de adsorción fue el material 3 con un valor de 745 mg/g a pH 11, mientras que, el menor fue el material 2 el cual obtuvo una remoción de 28.86 mg/g. Sin embargo, también es importante resaltar que el material 5 obtuvo capacidades de adsorción de 714.24, 650.85 y 697.94 mg/g a pH 3, 7 y 11, respectivamente, las cuales son muy competitivas al compararse con el material 3.

El mecanismo de adsorción del AM se asocia en pH ácido a las interacciones dispersivas entre los anillos aromáticos presentes en su estructura y la superficie del carbón. A medida que aumenta el pH hacia soluciones básicas en la mayoría de los materiales la capacidad de adsorción se ve mayormente favorecida debido a que la molécula se encuentra disociada como catión ($\text{pH} > \text{pK}_a$), mientras que la superficie de los materiales se encuentra cargada negativamente generando adsorción a partir de las interacciones dispersivas $\pi - \pi$ como atracciones electrostáticas.

Para corroborar el mecanismo de adsorción, se comparó la capacidad de adsorción con respecto al S_{BET} de los 14 materiales como se muestra en las **Figuras 6.19**, homológamente al proceso de adsorción de Fenol, la capacidad de remover AM incrementa conforme el S_{BET} de los materiales también lo hace, confirmando así que el proceso de adsorción se lleva a cabo a partir de interacciones dispersivas, debido a que entre mayor área presente el material, será mayor la cantidad de planos grafénicos. Sin embargo, podemos observar que, en comparación con la adsorción de Fenol a pH básicos, la capacidad de adsorción de AM si presenta un incremento con respecto al S_{BET} , esto atribuido a la naturaleza del colorante mencionada anteriormente.

Para el caso de la Rhd B se puede observar en la **Figura 6.18 b)** un decremento de la capacidad de adsorción en el 50% de los materiales al aumentar el pH de 3 a 11. La máxima remoción del contaminante se observa a un pH entre 3 y 7, donde los materiales 5 y 3 presentan las mejores capacidades de adsorción con valores de 469.47 y 310.33 mg/g en pH neutro. Mientras que, la mínima capacidad de adsorción se encontró a pH básico en los materiales 4 y 9 que corresponden a 15.67 y 12.19 mg/g, respectivamente.

Investigaciones previas han estudiado el mecanismo de adsorción de este colorante los cuales señalan que la adsorción a pH ácidos se rige por interacciones dispersivas $\pi - \pi$ de los anillos aromáticos de la Rhd B y los situados en las láminas de grafeno del CA [83], lo cual facilita la difusión entre los poros. A medida que el pH aumenta a zonas básicas, por encima de su pKa (3.7), disminuye la capacidad de adsorción debido a que la Rhd B se encuentra de forma zwitteriónica [58], es decir, se presenta eléctricamente neutra, pero en los grupos funcionales de aminas y carboxilos presenta cargas formales positivas y negativas, respectivamente. Esta forma de la molécula puede generar la agregación entre ellas y formar

dímeros propiciando un impedimento en la difusión entre las partículas y los poros del material [84]. En la **Figura 6.20** se puede comprobar el mecanismo de adsorción al igual que para el Fenol y AM, la Rhd B a pH de 3 y 7 la capacidad de adsorción es dependiente del área del material, sin embargo, la tendencia obtenida es del tipo polinomial.

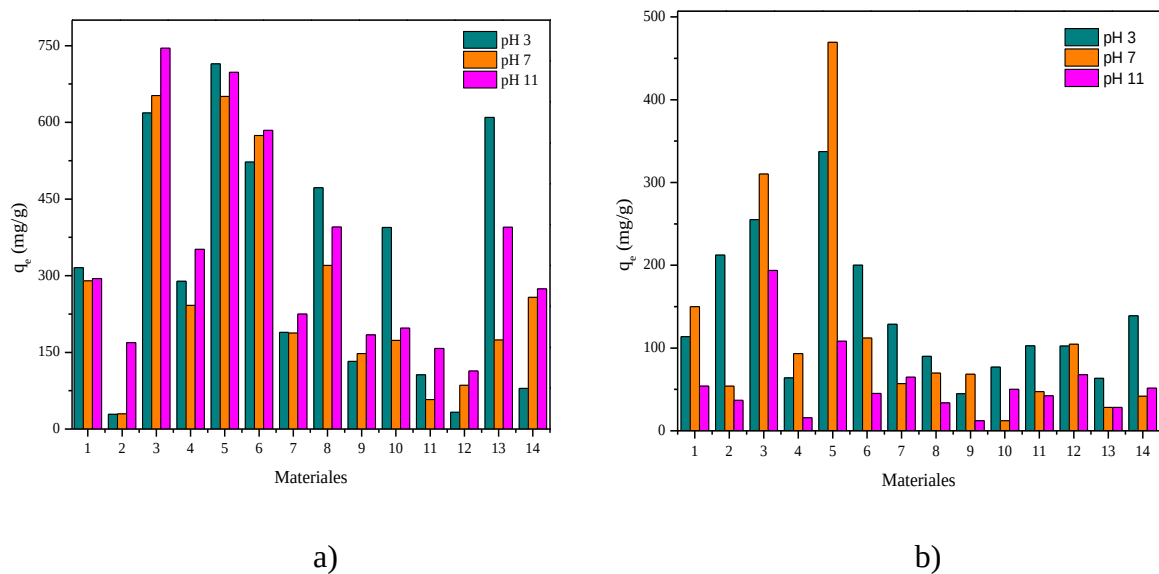
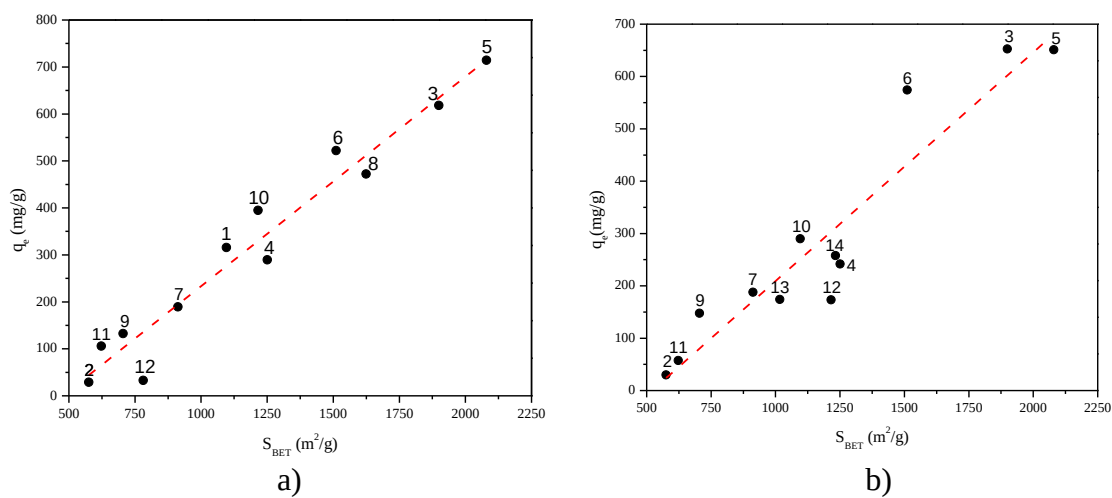
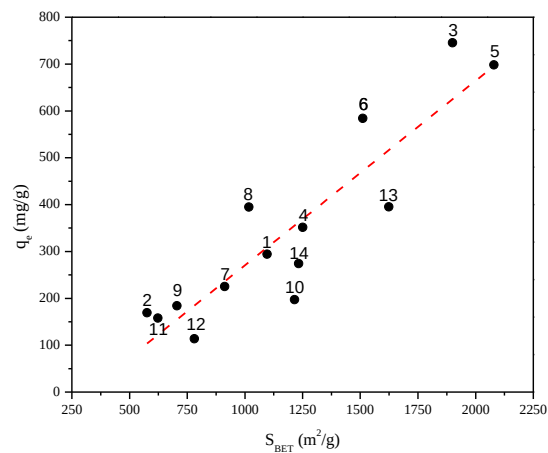


Figura 6.18.Capacidad de adsorción de colorantes para los 14 CA; AM **a)**; Rhd B **b)** a pH

■ 3; ■ 7; ■ 11.

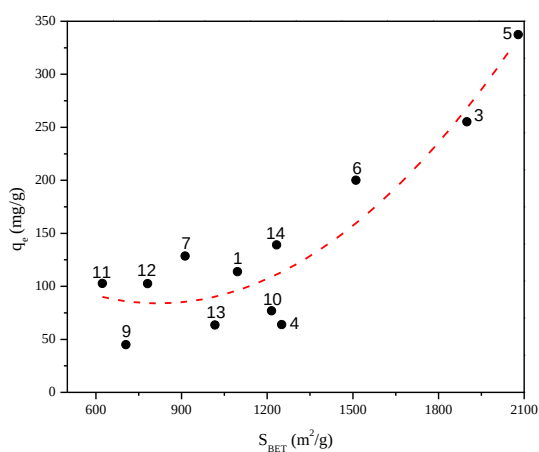




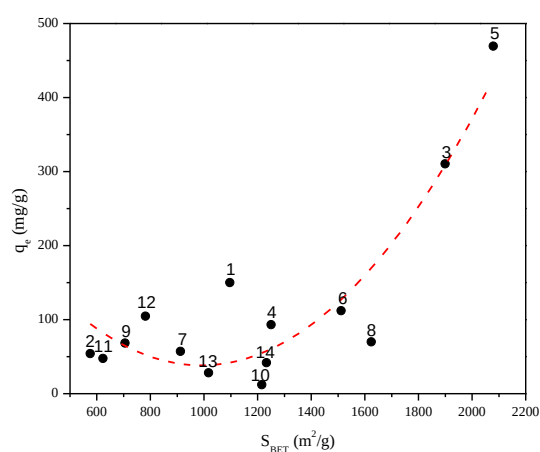
c)

Figura 6.19. Variación de la q_e de AM con respecto al S_{BET} para los 14 materiales a pH: 3

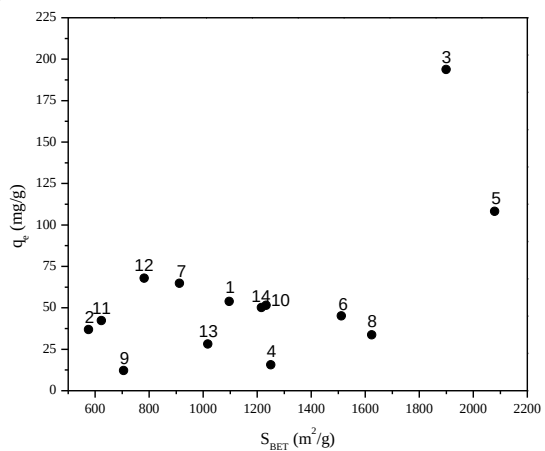
a); 7 b); 11 c).



a)



b)



c)

Figura 6.20. Variación de la q_e de Rhd B con respecto al S_{BET} para los 14 materiales a pH 3 a); pH 11 b); pH 11 c).

En la **Tabla 6.5** se presentan las capacidades de adsorción de AM de diversas investigaciones las cuales sintetizaron CA a partir de desechos agroindustriales. Las capacidades de adsorción varían de 137 a 652 mg/g dependiendo de las condiciones de pH en las que se lleve a cabo la adsorción. Para las tres condiciones de pH evaluadas, las capacidades de adsorción máximas se obtuvieron en este estudio, con un valor de 714 mg/g para pH ácido triplicando la remoción del resto de los CA reportadas en la **Tabla 6.5**. A pH 7 la capacidad de adsorción fue de 652 mg/g siendo cuatro veces más que las capacidades conseguidas en CA provenientes de cáscaras de tierra, bambú y plantas. El factor que pudo influir con el orden de adsorción anterior es el S_{BET} , ya que, para los tres casos, los CA sintetizados en este estudio presentaron S_{BET} más grandes, lo que origina un incremento de la adsorción dado que el , como se comentó previamente. Conjuntamente, se muestra en la **Tabla 6.5** que la utilización de una activación química con KOH favorece a las características de los CA como el incremento hasta 2.5 veces más del S_{BET} con respecto a agentes químicos ácidos como el H_3PO_4 y básicos como el NaOH en otros materiales.

Del mismo modo, en la **Tabla 6.6** se realizó una comparación de las capacidades de adsorción obtenidas para Rhd B en diferentes CA a pH de 3, 7 y 11. En este estudio a condiciones ácidas, la mejor capacidad de adsorción fue de 337 mg/g mientras que la menor fue el material proveniente de cáscara de arroz con 233 mg/g. Para pH de 7, las capacidades de remoción se encuentran entre 469 y 89 mg/g siendo las CC el mejor adsorbente con una valor de 469 mg/g. Finalmente, la adsorción a pH básicos presentó a la cáscara de arroz como el mejor CA removiendo 232 mg/g. La adsorción a pH 3 y 7 fue la mejor en los materiales

sintetizados en este trabajo superando a materiales como los CA comerciales. Una de las características importantes en el mecanismo de adsorción que ambos comparten es la elevada S_{BET} con respecto al resto de los CA ya que del mismo modo que el fenol y AM, el proceso de adsorción que predomina son las interacciones dispersivas.

Tabla 6.5. Capacidad de adsorción de AM en CA provenientes de diversos precursores.

Material precursor	Activación	S_{BET} (m ² /g)	q_e (mg/g)	pH	Referencia
Colillas de cigarro	Química/KOH	2080	714	3	Este estudio.
Hojas de la planta posidonia	Química/ZnCl ₂	1483	285	3	[85]
Carbón comercial (F400)	-----	877	239	3	[48]
Fibra de Jute	Química/H ₃ PO ₄	-----	225	4	[86]
Colillas de cigarro	Química/KOH	1899	652	7	Este estudio.
Cáscara de tierra	Química/ácido	-----	165	7.2	[87]
Polvo de bambú	Química/ácido	-----	143	7.2	[87]
Hoja de moringa oleífera.	Química/NaOH	1.6881	137	7	[88]

Tabla 6.6. Capacidad de adsorción de Rhd B en CA provenientes de diversos precursores.

Material precursor	Activación	S_{BET} (m ² /g)	q_e (mg/g)	pH	Referencia
Colillas de cigarro	Química/KOH	2080	337	3	Este estudio.
Desechos de limón	Química/H ₃ PO ₄	-----	296	3	[89]
Residuos de limón	Química/H ₂ SO ₄	1252	255	3	[90]
Cáscara de arroz	Química/KOH	1803	233	3	[91]
Colillas de cigarro	Química/KOH	2080	469	7	Este estudio.

Cáscara de arroz	Química/KOH	1803	234	6.84	[91]
Carbón activado comercial	-----	820	89.3	7	[92]

6.8. Velocidad de adsorción de Fenol, AM y Rhd B

Evaluar la velocidad de adsorción en sistemas adsorbato-adsorbente es una etapa de suma importancia para dimensionar columnas de adsorción debido a que la velocidad de adsorción está directamente relacionada con la altura de la columna. Sistemas adsorbato-adsorbente con velocidades de adsorción muy rápidas conllevará la saturación del adsorbente en un corto periodo de tiempo, sin embargo, si la velocidad de adsorción es muy lenta, se necesitarán columnas de adsorción muy altas para brindarle el tiempo suficiente para alcanzar la saturación de la columna, lo cual sería económicamente una desventaja.

En la **Figura 6.21** se presentan los valores experimentales obtenidos en la adsorción de fenol, donde los materiales 3, 6 y 5 presentaron la mejor capacidad de adsorción al equilibrio con un valor de 2.507, 2.051 y 1.999 mmol/g, respectivamente. En los primeros 30 minutos, se observa una rápida velocidad de adsorción adjudicado a la adecuada difusión de la molécula de Fenol en la superficie del material, mientras que de 30 a 90 minutos la velocidad disminuye debido a la existencia de una obstrucción en el transporte de fenol por las primeras moléculas que ya habían sido adsorbidas. Se observa que en todos los materiales el tiempo máximo requerido para que el sistema llegue al equilibrio es de 60 minutos, son periodos de tiempo cortos en comparación con otros estudios. Medellín et al [15], presentaron tiempos de 4 a 21 días para alcanzar una capacidad de adsorción de 0.78 y 2.55 mmol/g, respectivamente, asociaron este resultado al ancho promedio de poros que presentaban sus materiales, los cuales rondaban entre 0.4 y 0.8 nm (materiales ultramicroporosos). En el caso

de este estudio los diámetros promedio de poro se encuentran entre 1.8 nm los cuales propician a una mejor difusión del contaminante ya que son mayores a las dimensiones de la molécula, llevándose a cabo la adsorción en menor tiempo. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden con un ajuste no lineal mediante el método de Rosenbrock-Newton utilizando el software STATISTICA. Los resultados del ajuste de datos para los 14 materiales se presentan en la **Tabla 6.7**, donde se observa que ambos modelos presentan una buena correlación en los datos experimentales basándonos en el factor de determinación (R^2) que varían entre 0.939 y 0.996 para pseudo-primer orden y el modelo 0.954 y 0.999 para pseudo-segundo orden, sin embargo, el modelo de pseudo-segundo orden obtuvo la mejor correlación en la mayoría de los materiales.

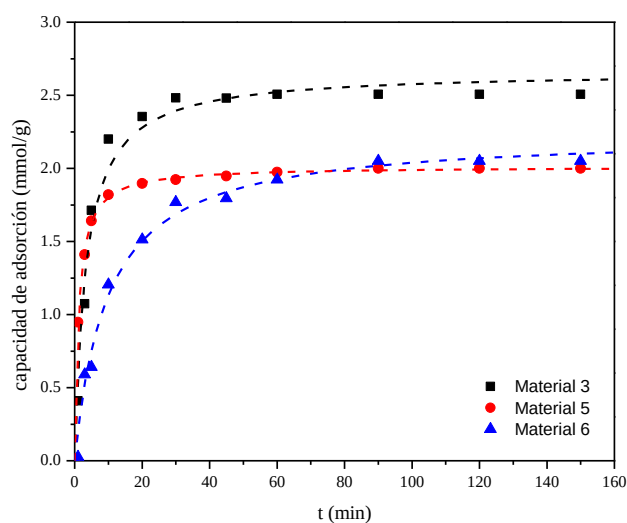


Figura 6.21. Cinética de adsorción de Fenol para los materiales 3, 5 y 6 ajustado al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tabla 6.7. Parámetros cinéticos de las capacidades de adsorción para el Fenol a pH 7.

Material	q_e (exp) (mmol/g)	Primer orden			Segundo orden		
		q_e (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (g min ⁻¹ mmol ⁻¹)	R^2

1	1.838	1.785	0.108	0.978	1.954	0.0787	0.988
2	0.638	0.646	0.0312	0.939	0.747	0.0548	0.954
3	2.507	2.489	0.2082	0.998	2.663	0.1113	0.991
4	1.329	1.304	0.1092	0.996	1.446	0.0969	0.994
5	1.999	1.933	0.4937	0.989	2.012	0.4252	0.999
6	2.051	1.981	0.0819	0.992	2.238	0.0456	0.995
7	1.025	1.019	0.0852	0.995	1.135	0.1004	0.995
8	1.919	1.844	0.1107	0.979	2.028	0.0754	0.994
9	1.050	1.006	0.0450	0.971	1.151	0.0521	0.986
10	1.796	1.692	0.0900	0.985	1.884	0.0643	0.996
11	0.689	0.659	0.1344	0.952	0.709	0.2932	0.975
12	0.740	0.713	0.2515	0.979	0.755	0.5163	0.996
13	0.970	0.959	0.0538	0.996	1.109	0.0587	0.997
14	1.100	1.062	0.0559	0.985	1.210	0.0603	0.995

Para el caso de AM, se muestra en la **Figura 6.22** las cinéticas de adsorción para los materiales 3, 5 y 13 que obtuvieron la mayor capacidad de adsorción al equilibrio con valor de 1.08, 0.81 y 0.7 mmol/g las cuales siguen la tendencia explicada en la sección 6.7.2 ya que son los materiales que poseen mayor S_{BET} . En comparación con el proceso de adsorción de fenol, el AM requirió el doble de tiempo para alcanzar la capacidad de adsorción al equilibrio de 180 minutos. Lo anterior, puede atribuirse a la diferencia entre las dimensiones de los dos contaminantes, ya que el fenol presenta una tamaño en sus dimensiones de $x=0.675$ nm, $y=0.706$ nm y $z=0.296$ nm el cual es menor que la mayoría de los D_p de los 14 materiales (**Tabla 6.1**) que en promedio es de 1.8 nm, mientras que las dimensiones del AM son superiores con valor de $x=1.641$ nm, $y=0.744$ nm y $z=0.617$ nm lo que propicia a que exista una menor adsorción por la falta de disponibilidad entre los poros. Se ajustaron los datos experimentales con los modelos de pseudo-primer y segundo orden los cuales se muestran en la **Tabla 6.8** así como los parámetros cinéticos correspondientes para los 14

materiales, mediante el coeficiente de correlación podemos confirmar que el modelo de pseudo-segundo orden es el que ajusta mejor los datos ($R^2 > 0.96$).

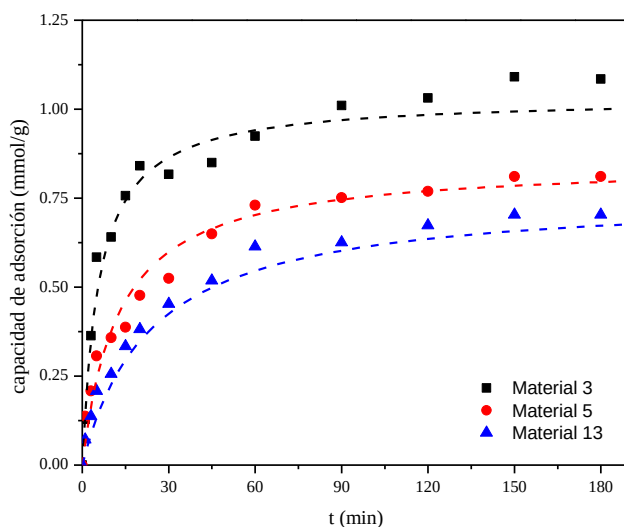


Figura 6.22. Cinética de adsorción de AM para los materiales 3, 5 y 6 ajustado al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tabla 6.8. Parámetros cinéticos de las capacidades de adsorción para el AM a pH 7.

Materia	$Q_e^{(exp)}$ (mmol/g)	Primer orden			Segundo orden		
		Q_e (mmol/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (mmol/g)	k_2 ($\text{g min}^{-1} \text{mmol}^{-1}$)	R^2
1	0.19	0.206	0.0224	0.976	0.267	0.0787	0.976
2	0.41	0.389	0.2539	0.970	0.414	0.9259	0.993
3	1.08	0.947	0.1365	0.960	1.032	0.1666	0.984
4	0.44	0.415	0.2543	0.991	0.442	0.8233	0.995
5	0.81	0.764	0.0553	0.972	0.851	0.0929	0.988
6	0.48	0.459	0.0638	0.965	0.521	0.1671	0.979
7	0.64	0.599	0.0493	0.934	0.676	0.1056	0.961
8	0.49	0.455	0.1651	0.949	0.49	0.4983	0.980
9	0.45	0.395	0.0703	0.938	0.434	0.2316	0.973
10	0.35	0.337	0.0859	0.995	0.375	0.2929	0.995
11	0.26	0.248	0.0753	0.945	0.271	0.4314	0.975
12	0.35	0.309	0.1419	0.965	0.343	0.4985	0.987
13	0.70	0.667	0.0319	0.976	0.761	0.0555	0.989
14	0.41	0.384	0.2644	0.971	0.408	0.9728	0.994

Finalmente, para el caso de la cinética de adsorción de Rhd B los equilibrios en las capacidades de adsorción se obtuvieron en periodos de tiempo de 90 minutos, mostrando a manera de ejemplo en la **Figura 6.23** los materiales que obtuvieron la mayor adsorción, en particular el material 5 el cual obtuvo una capacidad de 0.45 mmol/g. De acuerdo con la tendencia que se presentaba para el fenol y AM, se podría entender que el equilibrio para la Rhd B se presentará a tiempos más extensos debido a que las dimensiones de la molécula son mayores. Sin embargo, el equilibrio a corto tiempo puede deberse al mismo factor de dimensionamiento, ya que a medida que inicia la adsorción del compuesto sobre los poros disponibles de los CA, al mismo tiempo existe una obstaculización en el transporte de las moléculas subsecuentes.

De igual forma que para los contaminantes anteriores, se presentan los parámetros cinéticos y el coeficiente de correlación para los modelos cinéticos de pseudo-primer y segundo orden en la **Tabla 6.9**. El modelo de pseudo-segundo orden fue el que presento mejor ajuste con respecto al coeficiente de correlación con valores entre 0.803 a 0.999 con los datos obtenidos en la cinética de adsorción.

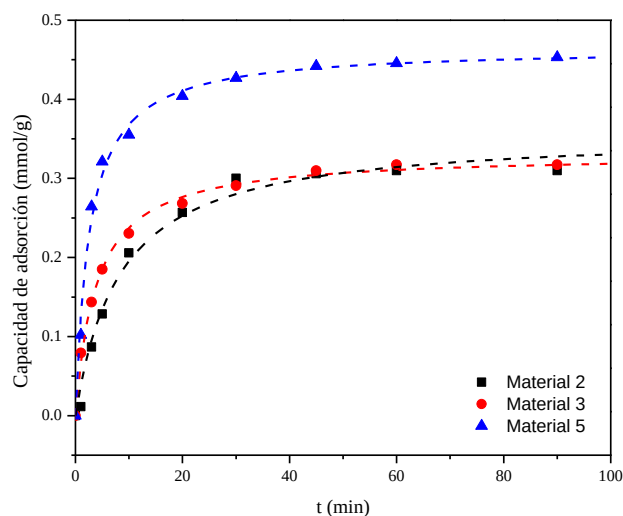


Figura 6.23. Cinética de adsorción de Rhd B para los materiales 2, 3 y 5 ajustado al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tabla 6.9. Parámetros cinéticos de las capacidades de adsorción para la Rhd B a pH 7.

Materia	q_e (exp) (mmol/g)	Primer orden			Segundo orden		
		q_e (mmol/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (g min ⁻¹ mmol ⁻¹)	R^2
1	0.29	0.271	0.3421	0.987	0.292	1.629	0.992
2	0.31	0.309	0.1035	0.998	0.358	0.3355	0.994
3	0.32	0.301	0.1883	0.987	0.331	0.7679	0.998
4	0.06	0.056	0.0849	0.997	0.666	1.2501	0.998
5	0.45	0.429	0.2746	0.990	0.465	0.8172	0.997
6	0.26	0.259	0.0674	0.982	0.306	0.2641	0.990
7	0.29	0.292	0.0677	0.994	0.349	0.2184	0.995
8	0.32	0.286	0.3308	0.726	0.306	1.6720	0.803
9	0.17	0.164	0.2305	0.991	0.178	1.7547	0.999
10	0.16	0.158	0.2878	0.985	0.169	2.4863	0.995
11	0.11	0.104	0.1310	0.969	0.117	1.4994	0.987
12	0.29	0.287	1.1191	0.986	0.296	6.8821	0.997
13	0.05	0.051	0.1084	0.997	0.0583	2.2161	0.996
14	0.09	0.087	0.0924	0.988	0.1013	1.0929	0.996

6.9. DOE

Como se describió anteriormente, el estudio del efecto de las variables de operación de la activación (T, t y % p/p de KOH) sobre las respuestas de S_{BET} y D_p de los CA obtenidos se basaron en un DOE por medio del método Box Behnken cuyas variables de respuesta fueron el S_{BET} , así como la capacidad de adsorción al equilibrio obtenidas de las cinéticas de adsorción a pH 7. Los datos experimentales se interpretaron mediante el modelo polinomial de segundo orden presentado en la **ecuación 5.1**. Se obtuvieron análisis de varianza (ANOVA) para las respuestas en la caracterización como el S_{BET} y D_p (**Tabla 6.10-6.11**) con el fin de evaluar la significancia del modelo y los coeficientes de ajuste ($\alpha = 0.1$), considerando de igual forma las interacciones entre factores que presenten significancia ($p \leq 0.1$) señalando sensibilidad a la variación de los parámetros de operación sobre la respuesta.

En las **Tabla 6.10 y 6.11** se muestran los factores que presentan un efecto significativo para las respuestas S_{BET} y D_p , respectivamente. Los términos que presentaron una significancia menor a 0.1 son: %p/p como factor lineal y los $T \times \%p/p$ como términos combinados. Para el D_p (**Tabla 6.13**) se presenta significancia en los términos lineales t y %p/p, mientras que en los combinados $t \times \%p/p$. A partir de los ANOVA obtenidos se concluye que el modelo cuadrático interpreta estadísticamente las respuestas ya que tiene una significancia menor a 0.1, asimismo, no fue necesario el empleo de un modelo de ajuste debido a que todos los valores p fueron superior a 0.1.

Tabla 6.10. ANOVA para el modelo polinomial de S_{BET} .

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	F	Prob> F
Modelo	2.30E+06	3	7.68E+05	15.26	0.0005
T	1.06E+05	1	1.06E+05	2.11	0.1769

%p/p	1.86E+06	1	1.86E+06	36.88	0.0001
T x %p/p	3.42E+05	1	3.42E+05	6.79	0.0262
Residual	5.03E+05	10	50341.72		
Falta de ajuste	4.84E+05	9	53738.5	2.72	0.4409
Error puro	1.98E+04	1	19770.66		
Total	2.81E+06	13			

Tabla 6.11. ANOVA para el modelo polinomial de D_p.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	F	Prob> F
Modelo	6.99	3	2.33	12.66	0.001
t	2.17	1	2.17	11.79	0.0064
%p/p	3.91	1	3.91	21.24	0.001
t x %p/p	0.91	1	0.91	4.96	0.0501
Residual	1.84	10	0.18		
Falta de ajuste	1.2	9	0.13	0.21	0.9441
Error puro	0.64	1	0.64		
Total	8.83	13			

Por tanto, los modelos matemáticos obtenidos del DOE que describen el S_{BET} y D_p están descritos por las **ecuaciones 6.1 y 6.2**.

$$S_{BET} = -4683.82214 + 7.001 \times T + 02528.755 \times m - 2.92430 \times m \quad (6.1)$$

$$D_p = 17.23141 + 1.47623 \times t + 0.25655 \times m - 0.47774 \times m \times t \quad (6.2)$$

Las **Figuras 6.24 a 6.25** muestran la correlación entre las respuestas predichas mediante el DOE de S_{BET} y D_p contra los valores experimentales obtenidos. Se observa que

los modelos matemáticos predicen adecuadamente las respuestas debido a que el coeficiente de correlación R^2 obtenido fue superior a 0.8 en todos los casos.

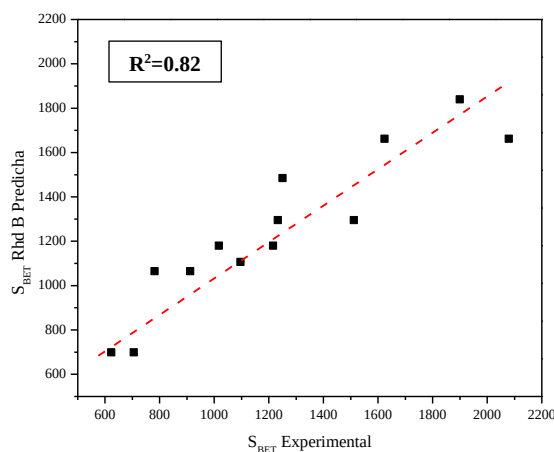


Figura 6.24. Correlación entre los valores experimentales y predichos para S_{BET} .

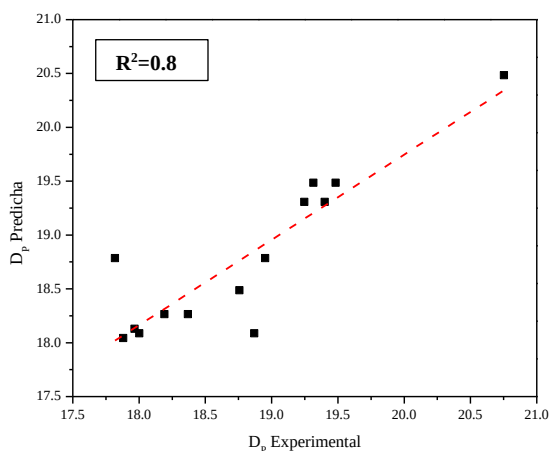


Figura 6.25. Correlación entre los valores experimentales y predichos para D_p .

A partir de las **ecuaciones 6.1 y 6.2** se construyeron las superficies para cada una de las respuestas en función del %p/p de agente químico, el tiempo y la temperatura de activación. En la **Figura 6.26** se observa la correlación de la respuesta S_{BET} la cual se ve afectada por el porcentaje de agente químico impregnado sobre la superficie del carbón y la temperatura de activación. La tendencia arroja que para sintetizar materiales con un área

específica elevada es necesario añadir una relación mayor de KOH (1:3) al carbón, sin tratarlo a una temperatura elevada ($T > 650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Caso contrario si se busca materiales con área menor es necesario una relación equivalente (1:1) de KOH y carbón a temperaturas bajas. Mientras si se desea materiales que presenten áreas que rondan entre los 800 y 1300 m^2/g es necesario incrementar la temperatura de activación del material a 800 $^{\circ}\text{C}$ y presentar una relación 1:1 y 1:2 de KOH.

Otra de las respuestas analizadas es el D_p el cual como se ha discutido a lo largo del proyecto es un factor importante en la capacidad de adsorción con respecto a la morfología y estructura de los adsorbatos. En la **Figura 6.27** se presenta la variación de los D_p con respecto a los factores de tiempo de activación y porcentaje de agente activante. La superficie de respuesta muestra que el D_p incrementa al prolongar el proceso de activación independientemente de las condiciones de temperatura empleadas. Además, se obtendrá con un requerimiento mínimo de KOH, es decir, la relación en peso 1:1. Por el contrario, se encontró el D_p menor de 1.75 nm a condiciones de porcentaje KOH máximo (relación 1:3) y tiempos de activación cortos (1 hora). Lo anterior puede relacionarse con la superficie de respuesta del S_{BET} ya que, a áreas elevadas, los D_p se presentarán más reducidos por lo que el factor en común entre ambos es el impregnar con un porcentaje máximo de KOH (relación 1:3).

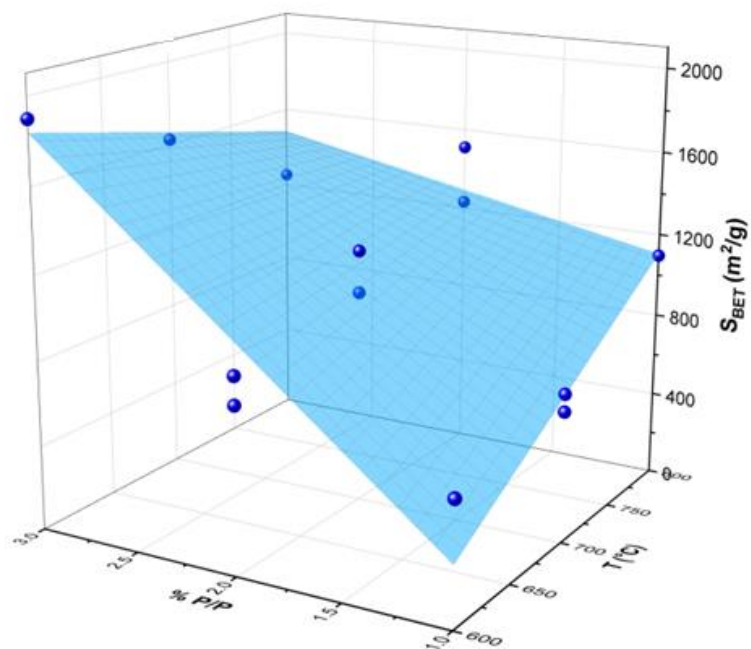


Figura 6.26. Superficie de respuesta para el S_{BET} (m^2/g): %p/p vs T ($^{\circ}C$).

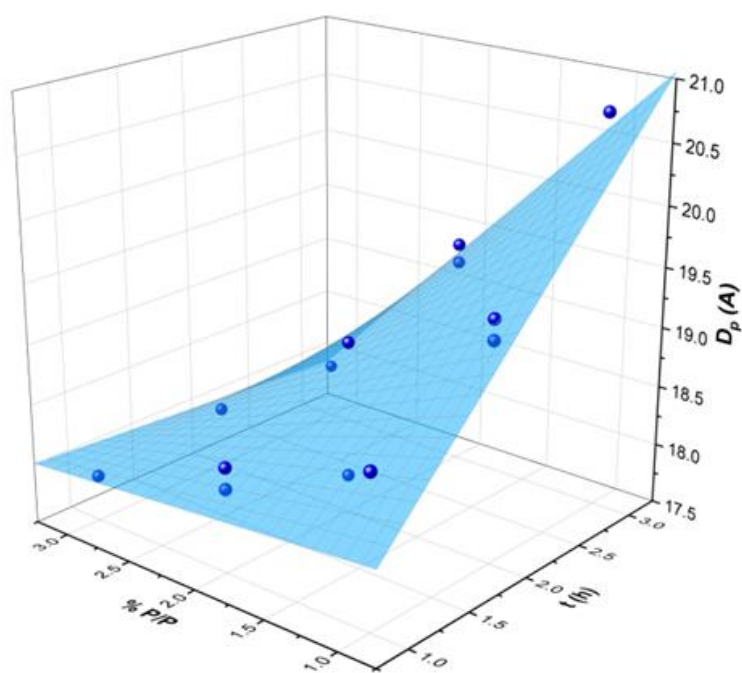


Figura 6.27. Superficie de respuesta para el D_p ($\text{\AA}$): %p/p vs t (h).

7. CONCLUSIONES

La síntesis de los 14 materiales obtenidos a partir del DOE generó una gran diversidad de CA. A partir de la aplicación del modelo de superficie de respuesta Box Behnken se obtuvieron modelos matemáticos confiables para predecir las características texturales mediante el control de las variables de temperatura, tiempo y agente químico durante la activación, los cuales resultaron de suma importancia para la caracterización textural como es el caso del S_{BET} , D_p y V_p . Las S_{BET} obtenidas variaron en un rango de 576 a 2080 m^2/g . Los resultados evidenciaron que los materiales 3 y 5 presentaron la mayor S_{BET} con un valor de 1899 y 2080 m^2/g . Mientras que los CA con menor S_{BET} fueron los materiales 2 y 9 con valores de 575 y 705 m^2/g . De igual forma para el V_p los materiales 3 y 5 exhibieron los valores más altos con 0.855 y 0.934 cm^3/g , mientras que los materiales con V_p más bajos con valores de 0.278 y 0.292 cm^3/g fueron los CA 2 y 9. Las variables de proceso que resultaron significativas sobre el S_{BET} y el V_p fueron la temperatura y el porcentaje de KOH, comprobándose que a temperaturas bajas (600 °C) un aumento en la relación de agente químico genera un incremento en el S_{BET} , mientras que la disminución de KOH sobre la superficie del carbón resulta de un decremento del S_{BET} . El D_p obtenido para los 14 materiales varió de 17.8 a 21 Å. Siendo el material 9 con el D_p más grande, mientras que el CA con más pequeño D_p fue el material 13. Se observó que la temperatura no tiene efecto significativo en el D_p , mientras que el factor con mayor efecto es el tiempo ya que el aumento en esta variable favoreció el ensanchamiento del D_p .

Con base en la caracterización química se observa que la síntesis de activación generó materiales con diferente química superficial favoreciendo el uso de los materiales en la remoción de distintos compuestos tóxicos en el agua con diferente naturaleza química. Se

obtuvieron CA con mayor concentración de sitios básicos (materiales 1, 2, 10, 11, 12, 13 y 14), ácidos (materiales 3, 4, 5 y 9) y una equivalencia entre ambos (materiales 6 y 8), así como la presencia de grupos funcionales como ésteres, ácidos carboxílicos, alcoholes y grupos fenólicos sobre la superficie del CA confirmándolo mediante FTIR, los materiales presentaron pH_{pzc} a pH ácidos (materiales 4, 6, 7 y 9), básicos (1, 2, 3, 10, 11, 12, 13 y 14) y neutros (5 y 8).

El punto de equilibrio de adsorción demostró que los materiales poseen afinidad hacia moléculas pequeñas (Fenol) y compuestos con tamaño molecular grande (AM y Rhd B) evaluados a pH diferentes. La máxima capacidad de adsorción para Fenol se presentó a condiciones de pH 7 para el material 3 con un valor de 314.95 mg/g. A partir de la variación de la capacidad de adsorción con el S_{BET} se confirmó que el incremento gradual se debe principalmente al aumento de los anillos aromáticos del carbón activado originando interacciones dispersivas π - π entre ellos y el sistema π de la molécula del fenol. Para el caso de la remoción de AM la adsorción se vio favorecida a pH básicos, donde el material 3 presentó una remoción de 745 mg/g. Los mecanismos predominantes a estas condiciones son las interacciones dispersivas π - π entre los planos grafénicos y los anillos de la molécula del AM y las interacciones electrostáticas debido a la atracción que existe entre la molécula disociada en su forma catiónica y la superficie negativa de los materiales. Finalmente, la mejor capacidad de remoción de Rhd B se presentó a pH 7 con el material 5 obteniendo un valor de 469.47 mg/g. El mecanismo que gobernó la adsorción fueron las interacciones dispersivas, se observó que a medida que el pH aumentó, la capacidad de adsorción decreció debido a la agregación entre moléculas de Rhd B por la naturaleza de la misma formando dímeros los cuales impedían la difusión entre las partículas y los poros del material. Por otro

lado, a partir de la evaluación de la velocidad de adsorción el modelo de pseudo-segundo orden presentó un mejor ajuste que el modelo cinético de pseudo-primer orden para predecir los datos experimentales.

Con respecto a la bibliografía se puede deducir que los materiales obtenidos en este trabajo son CA competitivos en la remoción de moléculas pequeñas como el fenol y a partir de la estructura y química superficial generada mediante una activación química con KOH incrementa el rango de aplicabilidad hacia compuestos con tamaño molecular mayor como es el caso de los colorantes. El uso de estos CA permite la remoción de contaminantes en efluentes como el fenol, AM y Rhd B los cuales presentaron capacidades de adsorción que se encuentran en competencia con los obtenidos con otros precursores provenientes de residuos agroindustriales y en algunos casos con CA industriales.

8. REFERENCIAS

- [1] “noticias - bbc news mundo.” <https://www.bbc.com/mundo> (accessed apr. 09, 2023).
- [2] “informe-colillas-libera-2018”.
- [3] “throughout its life cycle, tobacco pollutes the planet and damages the health of all people.”
- [4] n. z. arman et al., “a review on emerging pollutants in the water environment: existences, health effects and treatment processes,” *water (switzerland)*, vol. 13, no. 22. mdpi, nov. 01, 2021. doi: 10.3390/w13223258.
- [5] “las colillas permanecen durante doce años en la naturaleza | national geographic.” <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/2020/07/las-colillas-permanecen-durante-doce-anos-en-la-naturaleza> (accessed apr. 09, 2023).
- [6] s. w. hu and c. m. shy, “health effects of waste incineration: a review of epidemiologic studies,” *journal of the air and waste management association*, vol. 51, no. 7. pp. 1100–1109, 2001. doi: 10.1080/10473289.2001.10464324.
- [7] x. zhang et al., “effectiveness of discarded cigarette butts derived carbonaceous adsorbent for heavy metals removal from water,” *microchemical journal*, vol. 168, sep. 2021, doi: 10.1016/j.microc.2021.106474.
- [8] l. li, c. jia, x. zhu, and s. zhang, “utilization of cigarette butt waste as functional carbon precursor for supercapacitors and adsorbents,” *j clean prod*, vol. 256, may 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120326.

- [9] m. ángel, á. merino, f. carrasco, m. francisco, and j. maldonado hódar, “desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón.”
- [10] s. li, k. song, d. zhao, j. r. rugarabamu, r. diao, and y. gu, “molecular simulation of benzene adsorption on different activated carbon under different temperatures,” microporous and mesoporous materials, vol. 302, aug. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110220.
- [11] a. dąbrowski, p. podkościelny, z. hubicki, and m. barczak, “adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review,” chemosphere, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.067.
- [12] f. t. ademiluyi and e. o. david-west, “effect of chemical activation on the adsorption of heavy metals using activated carbons from waste materials,” isrn chemical engineering, vol. 2012, pp. 1–5, dec. 2012, doi: 10.5402/2012/674209.
- [13] j. c. serna-carrizales et al., “optimization of binary adsorption of metronidazole and sulfamethoxazole in aqueous solution supported with dft calculations,” processes, vol. 11, no. 4, p. 1009, mar. 2023, doi: 10.3390/pr11041009.
- [14] s. pérez et al., “valorization of lemon peels wastes into a potential adsorbent for simultaneous removal of copper ion (Cu^{2+}) and congo red from wastewater,” environ nanotechnol monit manag, vol. 20, dec. 2023, doi: 10.1016/j.enmm.2023.100795.
- [15] n. a. medellín-castillo et al., “insights into equilibrium and adsorption rate of phenol on activated carbon pellets derived from cigarette butts,” processes, vol. 9, no. 6, jun. 2021, doi: 10.3390/pr9060934.

- [16] t. s. blankenship and r. mokaya, “cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity,” *energy environ sci*, vol. 10, no. 12, pp. 2552–2562, dec. 2017, doi: 10.1039/c7ee02616a.
- [17] “chemical engineering methods and technology activated carbon classifications, properties and applications.”
- [18] c. (christiane) gottschalk, j. a. (judy a.) libra, and a. (adrian) saupe, *ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its applications*. wiley-vch, 2010.
- [19] s. lowell, j. e. shields, m. a. thomas, and m. thommes, *characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, vol. 16. in *particle technology series*, vol. 16. dordrecht: springer netherlands, 2004. doi: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [20] “adsorption design for wastewater treatment - david o. cooney - google libros.” [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=js3bvk1t3iic&oi=fnd&pg=ia9&dq=cooney.,+d.+o.+\(1998\).+adsorption+design+for+wastewater+treatment.+usa:+lewis+publisher&ots=fqyciv-j3w&sig=jswjzg22pxjonap5y2xtnlbwp2a&redir_esc=y#v=onepage&q=cooney.%2c%20d.%20o.%20\(1998\).%20adsorption%20design%20for%20wastewater%20treatment.%20usa%3a%20lewis%20publisher&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=js3bvk1t3iic&oi=fnd&pg=ia9&dq=cooney.,+d.+o.+(1998).+adsorption+design+for+wastewater+treatment.+usa:+lewis+publisher&ots=fqyciv-j3w&sig=jswjzg22pxjonap5y2xtnlbwp2a&redir_esc=y#v=onepage&q=cooney.%2c%20d.%20o.%20(1998).%20adsorption%20design%20for%20wastewater%20treatment.%20usa%3a%20lewis%20publisher&f=false) (accessed apr. 09, 2023).
- [21] c. (christiane) gottschalk, j. a. (judy a.) libra, and a. (adrian) saupe, *ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its applications*. wiley-vch, 2010.

- [22] j. c. cortés, l. giraldo, a. a. garcía, c. garcía, and j. c. moreno, “oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales oxidation of an activated carbon commercial and characterization of the content of superficial acid groups oxidación de um carvão ativado comercial e caracterização do conteúdo de grupos ácidos superficiais.”
- [23] “metodología experimental.”
- [24] k. k. kar, ed., “handbook of nanocomposite supercapacitor materials i,” vol. 300, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-43009-2.
- [25] m. l. sekirifa, m. hadj-mahammed, s. pallier, l. baameur, d. richard, and a. h. al-dujaili, “preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide,” *j anal appl pyrolysis*, vol. 99, pp. 155–160, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.10.007.
- [26] s. mopoung, p. moonsri, w. palas, and s. khumpai, “characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by koh activation for fe(iii) adsorption from aqueous solution,” *scientific world journal*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/415961.
- [27] m. a. lillo-ródenas, j. juan-juan, d. cazorla-amorós, and a. linares-solano, “about reactions occurring during chemical activation with hydroxides,” in *carbon*, elsevier ltd, 2004, pp. 1371–1375. doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.008.
- [28] u. revista, “revista tecnica de la facultad de ingenieria universidad del zulia.”
- [29] s. mopoung, p. moonsri, w. palas, and s. khumpai, “characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by koh activation for fe(iii) adsorption

from aqueous solution,” scientific world journal, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/415961.

[30] “8377.96”.

[31] m. w. beutel et al., “a review of environmental pollution from the use and disposal of cigarettes and electronic cigarettes: contaminants, sources, and impacts,” sustainability (switzerland), vol. 13, no. 23. mdpi, dec. 01, 2021. doi: 10.3390/su132312994.

[32] j. e. prada-ríos, m. maría, and z. ortiz, “toxicidad aguda y bioacumulación de dos hidrocarburos aromáticos policíclicos (naftaleno y fluoranteno) en un molusco bivalvo.”

[33] m. michael et al., “the content of heavy metals in cigarettes and the impact of their leachates on the aquatic ecosystem,” sustainability (switzerland), vol. 14, no. 8, apr. 2022, doi: 10.3390/su14084752.

[34] g. rodrigues filho et al., “synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper,” carbohydr polym, vol. 73, no. 1, pp. 74–82, jul. 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.11.010.

[35] k. stefanny et al., “obtención de acetato de celulosa a partir de papel reciclado: una alternativa para la producción de acetato de celulosa en colombia obtaining cellulose acetate from recycled paper: an alternative for the production of cellulose acetate in colombia.”

- [36] “¿cuánto tiempo tardan los materiales más cotidianos en degradarse? » planta vida.”
<https://plantavida.org/cuanto-tiempo-tardan-materiales-cotidianos-en-degradarse/>
 (accessed apr. 09, 2023).
- [37] m. f. montalvão, l. l. g. sampaio, h. h. f. gomes, and g. malafaia, “an insight into the cytotoxicity, genotoxicity, and mutagenicity of smoked cigarette butt leachate by using allium cepa as test system,” *environmental science and pollution research*, vol. 26, no. 2, pp. 2013–2021, jan. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3731-2.
- [38] e. bernabeu, “la adicción a la nicotina: vulnerabilidad, epigénesis y modelos animales de estudio psicología comparada y cognición animal,” *rev argent cienc comport*, vol. 5, pp. 61–73, 2013, [online]. available: www.psych.unc.edu.ar/racc
- [39] j. antonio, “impacto ambiental de las incineradoras (environmental impact of incineration plants).” [online]. available: <http://informesdelaconstruccion.revistas.csic.es>
- [40] “uso integral de colillas de cigarrillo con fines ambientales y comerciales. proyecto piloto en la facultad del medio ambiente de la universidad distrital francisco josé de caldas.”
- [41] h. h. c. lima et al., “hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants,” *j environ chem eng*, vol. 6, no. 6, pp. 7054–7061, dec. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.11.012.
- [42] d. pu et al., “waste cigarette filters: activated carbon as a novel sorbent for uranium removal,” *j radioanal nucl chem*, vol. 320, no. 3, pp. 725–731, jun. 2019, doi: 10.1007/s10967-019-06502-z.

- [43] c. fn and m. mf, “factors affecting water pollution: a review,” *j ecosyst ecography*, vol. 07, no. 01, 2017, doi: 10.4172/2157-7625.1000225.
- [44] li, “guías para la calidad del agua potable segunda edición volumen 3 viligancia y control de los abastecimientos de agua a la comunidad.”
- [45] r. elena armijo miranda -nathalia vanini basegio castellani -brinidilda dolores cofrade romero -teresa ramos carreño, “contaminantes químicos del agua: contaminación antropogénica.”
- [46] k. mahammedilyas basha, a. rajendran, and v. thangavelu, “recent advances in the biodegradation of phenol: a review.”
- [47] h. babich and d. l. davis, “phenol: a review of environmental and health risks,” 1981.
- [48] r. ocampo-pérez, r. leyva-ramos, m. sanchez-polo, and j. rivera-utrilla, “role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon,” *adsorption*, vol. 19, no. 5, pp. 945–957, oct. 2013, doi: 10.1007/s10450-013-9502-y.
- [49] k. h. park, m. s. balathanigaimani, w. g. shim, j. w. lee, and h. moon, “adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons,” *microporous and mesoporous materials*, vol. 127, no. 1–2, pp. 1–8, jan. 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.06.032.
- [50] s. f. lütke, a. v. igansi, l. pegoraro, g. l. dotto, l. a. a. pinto, and t. r. s. cadaval, “preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption,” *j environ chem eng*, vol. 7, no. 5, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103396.

- [51] “norma-127”.
- [52] q. miao, y. tang, j. xu, x. liu, l. xiao, and q. chen, “activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption,” *j taiwan inst chem eng*, vol. 44, no. 3, pp. 458–465, 2013, doi: 10.1016/j.jtice.2012.12.006.
- [53] d. s. p. franco et al., “highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the ceiba speciosa forest species,” *j environ chem eng*, vol. 9, no. 5, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105927.
- [54] h. daraei, a. mittal, m. noorisepehr, and f. daraei, “kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste,” *environmental science and pollution research*, vol. 20, no. 7, pp. 4603–4611, jul. 2013, doi: 10.1007/s11356-012-1409-8.
- [55] l. giraldo and j. c. moreno-piraján, “study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells,” *j anal appl pyrolysis*, vol. 106, pp. 41–47, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.12.007.
- [56] a. a. al-gheethi et al., “sustainable approaches for removing rhodamine b dye using agricultural waste adsorbents: a review,” *chemosphere*, vol. 287, jan. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132080.
- [57] l. li, s. liu, and t. zhu, “application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of rhodamine b,” *journal of environmental sciences*, vol. 22, no. 8, pp. 1273–1280, aug. 2010, doi: 10.1016/s1001-0742(09)60250-3.

- [58] w. xiao et al., “preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine b dye,” *j clean prod*, vol. 253, apr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.119989.
- [59] t. l. yusuf, b. o. orimolade, d. masekela, b. mamba, and n. mabuba, “the application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine b in aqueous solutions: a review,” *rsc advances*, vol. 12, no. 40. royal society of chemistry, pp. 26176–26191, sep. 21, 2022. doi: 10.1039/d2ra04236c.
- [60] f. hayeeye, m. sattar, w. chinpa, and o. sirichote, “kinetics and thermodynamics of rhodamine b adsorption by gelatin/activated carbon composite beads,” *colloids surf a physicochem eng asp*, vol. 513, pp. 259–266, jan. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.10.052.
- [61] s. sahu, s. pahi, j. k. sahu, u. k. sahu, and r. k. patel, “kendu (*diospyros melanoxylon* roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study,” *environmental science and pollution research*, vol. 27, no. 18, pp. 22579–22592, jun. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08561-2.
- [62] b. saha, s. chowdhury, d. sanyal, k. chattopadhyay, and g. suresh kumar, “comparative study of toluidine blue o and methylene blue binding to lysozyme and their inhibitory effects on protein aggregation,” *acs omega*, vol. 3, no. 3, pp. 2588–2601, mar. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01991.

- [63] n. kannan and m. m. sundaram, “kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study.” [online]. available: www.elsevier.com/locate/dyepig
- [64] j. cheng et al., “highly efficient removal of methylene blue dye from an aqueous solution using cellulose acetate nanofibrous membranes modified by polydopamine,” *acs omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5389–5400, mar. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b04425.
- [65] y. n. kavi et al., “the removal of methylene blue as a remedy of dye-based marine pollution: a photocatalytic perspective,” *research on chemical intermediates*, vol. 46, no. 1, pp. 755–768, jan. 2020, doi: 10.1007/s11164-019-03988-w/figures/8.
- [66] i. khan et al., “review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation,” *water (switzerland)*, vol. 14, no. 2. mdpi, jan. 01, 2022. doi: 10.3390/w14020242.
- [67] c. p. lawagon and r. e. c. amon, “magnetic rice husk ash ‘cleanser’ as efficient methylene blue adsorbent,” *environmental engineering research*, vol. 25, no. 5, pp. 685–692, 2020, doi: 10.4491/eer.2019.287.
- [68] b. h. hameed, a. l. ahmad, and k. n. a. latiff, “adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust,” *dyes and pigments*, vol. 75, no. 1, pp. 143–149, 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.05.039.
- [69] c. yan, c. wang, j. yao, l. zhang, and x. liu, “adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite x as the template,” *colloids surf a physicochem eng asp*, vol. 333, no. 1–3, pp. 115–119, feb. 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.09.028.

- [70] j. renau-piqueras and m. faura, “principios básicos del microscopio electrónico de barrido 1.-introducción,” 1994.
- [71] “3.1 la naturaleza de la luz.”
- [72] a. perejón, p. e. sánchez-jiménez, j. m. criado, and l. a. perez-maqueda, “kinetic analysis of complex solid-state reactions. a new deconvolution procedure,” *journal of physical chemistry b*, vol. 115, no. 8, pp. 1780–1791, mar. 2011, doi: 10.1021/jp110895z.
- [73] j. otero, “espectroscopía raman: fundamento y aplicaciones,” 2015, doi: 10.13140/rg.2.1.5015.5362.
- [74] r. ocampo-perez, r. leyva-ramos, j. mendoza-barron, and r. m. guerrero-coronado, “adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: surface diffusion and kinetic models,” *j colloid interface sci*, vol. 364, no. 1, pp. 195–204, dec. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.08.032.
- [75] d. figueroa, a. moreno, a. hormaza, m. sc, and p. asociado, “equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de rojo 40 sobre tuza de maíz.”
- [76] h. wu, y. lin, j. wu, l. zeng, d. zeng, and j. du, “surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter,” *earth science frontiers*, vol. 15, no. 6, pp. 133–141, nov. 2008, doi: 10.1016/s1872-5791(09)60013-0.
- [77] z. heidarinejad, m. h. dehghani, m. heidari, g. javedan, i. ali, and m. sillanpää, “methods for preparation and activation of activated carbon: a review,” *environmental chemistry letters*, vol. 18, no. 2. springer, pp. 393–415, mar. 01, 2020. doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.

- [78] d. s. p. franco et al., “highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the ceiba speciosa forest species,” *j environ chem eng*, vol. 9, no. 5, oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105927.
- [79] p. s. thue et al., “preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution,” *j mol liq*, vol. 223, pp. 1067–1080, nov. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.09.032.
- [80] y. gokce and z. aktas, “nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol,” *appl surf sci*, vol. 313, pp. 352–359, sep. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.214.
- [81] a. kumar and h. m. jena, “removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column,” *j clean prod*, vol. 137, pp. 1246–1259, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.177.
- [82] m. kilic, e. apaydin-varol, and a. e. pütün, “adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics,” *j hazard mater*, vol. 189, no. 1–2, pp. 397–403, may 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.051.
- [83] h. m. h. gad and a. a. el-sayed, “activated carbon from agricultural by-products for the removal of rhodamine-b from aqueous solution,” *j hazard mater*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1070–1081, sep. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.155.
- [84] m. mohammadi, a. j. hassani, a. r. mohamed, and g. d. najafpour, “removal of rhodamine b from aqueous solution using palm shell-based activated carbon:

- adsorption and kinetic studies,” *j chem eng data*, vol. 55, no. 12, pp. 5777–5785, dec. 2010, doi: 10.1021/je100730a.
- [85] m. u. dural, l. cavas, s. k. papageorgiou, and f. k. katsaros, “methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies,” *chemical engineering journal*, vol. 168, no. 1, pp. 77–85, mar. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.12.038.
- [86] s. senthilkumaar, p. r. varadarajan, k. porkodi, and c. v. subbhuraam, “adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies,” *j colloid interface sci*, vol. 284, no. 1, pp. 78–82, apr. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.09.027.
- [87] n. kannan and m. m. sundaram, “kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study.” [online]. available: www.elsevier.com/locate/dyepig
- [88] t. h. do et al., “study on methylene blue adsorption of activated carbon made from *Moringa oleifera* leaf,” *mater today proc*, vol. 38, pp. 3405–3413, jan. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.834.
- [89] g. sharifzade, a. asghari, and m. rajabi, “highly effective adsorption of xanthene dyes (rhodamine b and erythrosine b) from aqueous solutions onto lemon citrus peel active carbon: characterization, resolving analysis, optimization and mechanistic studies,” *rsc adv*, vol. 7, no. 9, pp. 5362–5371, 2017, doi: 10.1039/c6ra23157h.
- [90] n. abdollahimi and a. tadjarodi, “adsorption of rhodamine-b from aqueous solution by activated carbon from almond shell,” *mdpi ag*, jan. 2020, p. 51. doi: 10.3390/ecsoc-23-06619.

- [91] l. ding et al., “adsorption of rhodamine-b from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon,” *colloids surf a physicochem eng asp*, vol. 446, pp. 1–7, apr. 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.030.
- [92] y. s. al-degs, r. abu-el-halawa, and s. s. abu-alrub, “analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis,” *chemical engineering journal*, vol. 191, pp. 185–194, may 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.002.