



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/).

<input type="checkbox"/>	PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE FILTROS DE CIGARRO PARA APLICACIONES AMBIENTALES 1 part - 0 words	27%	Karina Esmeralda Mota Reséndiz	4 Jul 2023 17:04:35	 
--------------------------	---	-----	--------------------------------	---------------------	---



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 m^2/g . La caracterización textural demostró la obtención de materiales microporosos con áreas entre 576 y 2080 m^2/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 pHPZC 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	3
2.1. Proceso de adsorción	3
2.1.1. Definición de adsorción.....	3
2.1.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción	4
2.1.3. Aplicaciones del proceso de adsorción.....	5
2.2. Carbón activado	6
2.2.1. Formas del Carbón Activado.....	6
2.2.2. Características fisicoquímicas del CA.....	7
2.2.4. Métodos de síntesis del CA	8
2.3. Colillas de cigarro.....	11
2.4. Contaminación del agua.....	17
2.4.1. Fenol	18
2.4.2. Rodamina B	21
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
7. CONCLUSIONES	44
8. REFERENCIAS	47

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 fisorción 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 (Å): %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].

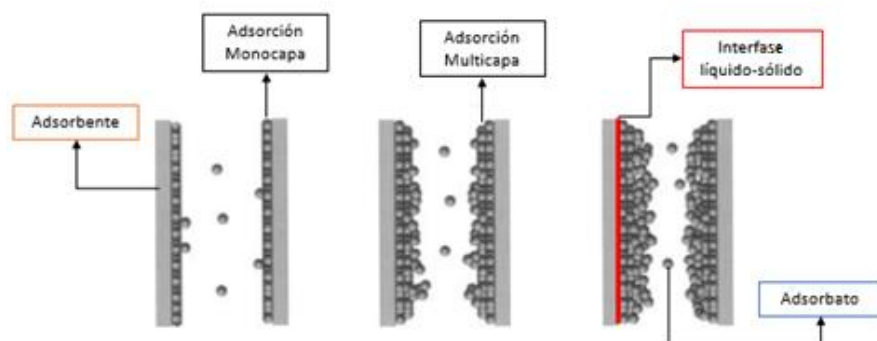


Figura 2.1. Representación del proceso de adsorción fase líquido-sólido.

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].

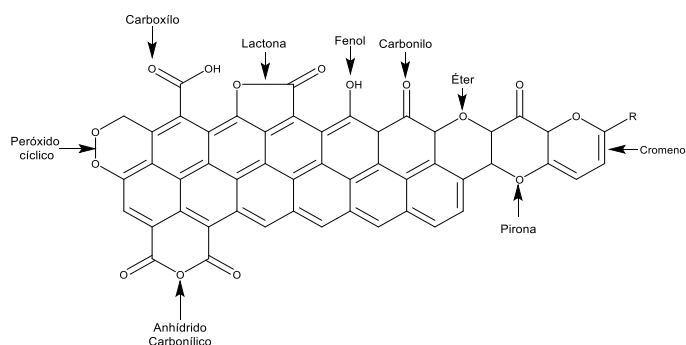


Figura 2.2. Representación química superficial del CA.

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].

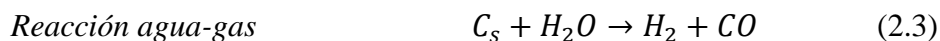
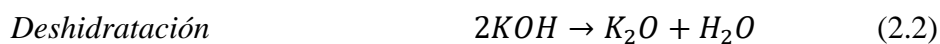
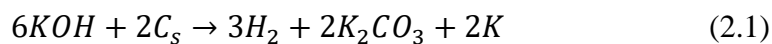
2.2.4.2. Activación química

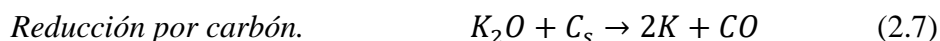
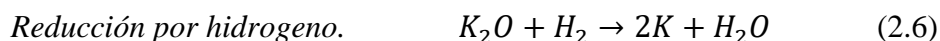
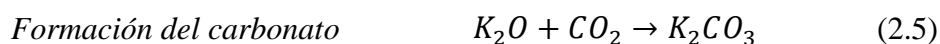
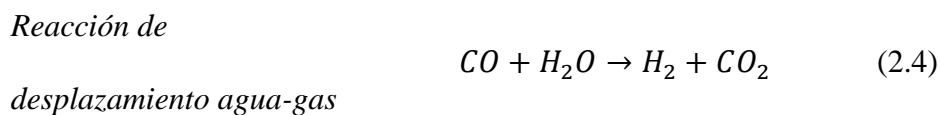
Existen dos tipos de activación química, denominada de uno o dos pasos. Es decir, la activación y carbonización en un solo paso y la carbonización seguida del proceso de activación. En la primera los agentes activantes se mezclan con el material precursor.

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 $ZnCl_2$, H_3PO_4 , $NaOH$ 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 $700\text{ }^\circ\text{C}$ (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.

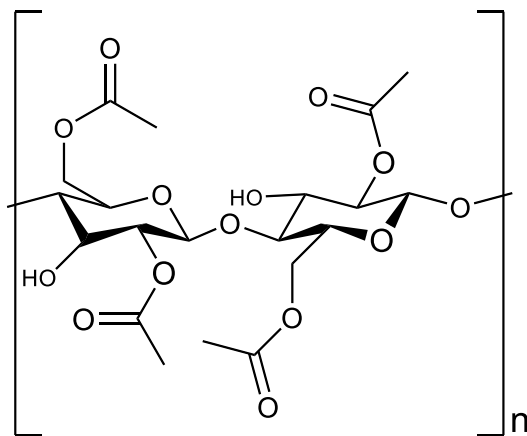


Figura 2.3. Estructura química del acetato de celulosa.

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, albacá y cilantro los cuales si muestran una acumulación significativa de nicotina. Montalva 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 cigarrillos 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 \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 °C. Los resultados del análisis de fisisorción de N₂ a 77 K mostraron que todas las isothermas 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 m²/g con la relación de 1:5 (carbón/KOH) y una temperatura de 900 °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 °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 CO₂ para la activación física. Los resultados obtenidos a partir del análisis textural mostraron materiales con el mismo comportamiento en las isothermas de fisisorción de N₂ 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 m²/g en comparación con el área de 1,232 m²/g correspondiente al CA con CO₂. 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 cigarrillos 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 m²/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 m²/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].

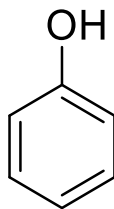


Figura 2.4. Estructura química del fenol.

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 $\text{pH}=7$. El CA obtenido presentó isoterma 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 $2,135 \text{ m}^2/\text{g}$ a $2,690 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 (pirólisis) 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].

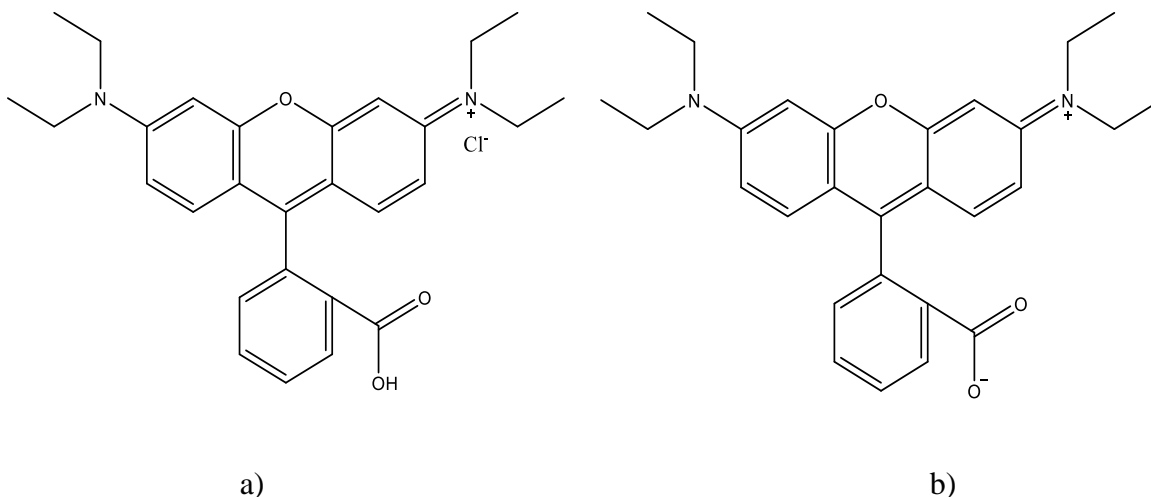


Figura 2.5. Estructura química de la Rhd B en su forma: catiónica a); zwitteriónica b).

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 Rhd 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 m²/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 m²/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 $q_{m\acute{a}x}$ de 155.2 mg/g mientras que las perlas obtuvieron una $q_{m\acute{a}x}$ 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 H₂SO₄ 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 $q_{\text{máx}}$ 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 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$) 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 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].

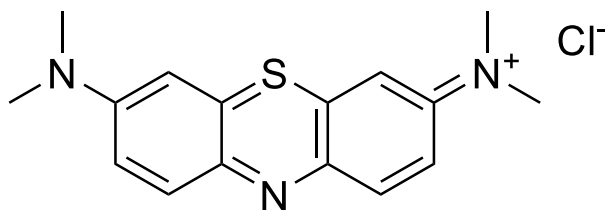


Figura 2.6. Estructura química del AM.

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.

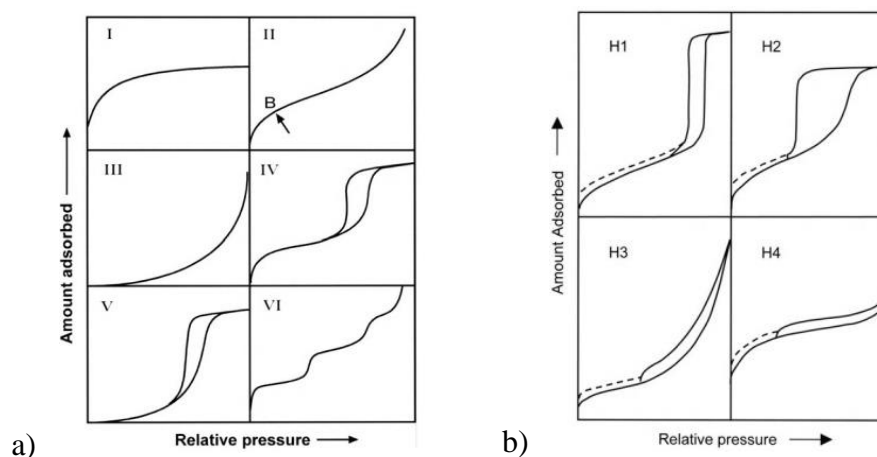


Figura 5.1. a) Clasificación de las isothermas de sorción. **b)** Tipo de histéresis.

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 microscopía 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.

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

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.

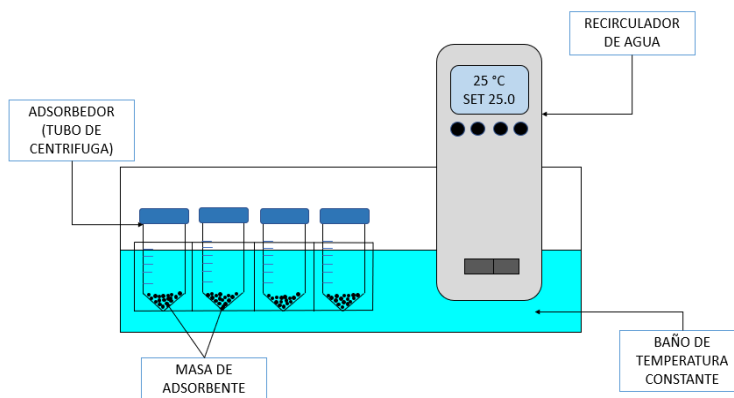


Figura 5.2. Esquema del sistema utilizado en los experimentos tipo Batch.

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:

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

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.%20%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.%20%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.psyche.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. kamil 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.