

ELABORACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE ENDOCARPIO DE COCO PARA LA REMOCIÓN DE ANARANJADO DE METILO EN FASE ACUOSA

Activated carbon elaboration from coconut shell for removal of methyl orange in aqueous phase

Miguel Ernesto ZAMBRANO CAMPITELLI y Miguel Manuel PÉREZ HERNÁNDEZ*

Universidad Metropolitana, Distribuidor Universidad, Av. Boyacá con autopista Petare-Guarenas, Urbanización Terrazas del Ávila, Caracas, zona postal 1073, Estado Miranda, Venezuela.

*Autor para correspondencia: mperez@unimet.edu.ve

(Recibido: julio de 2021; aceptado: abril de 2022)

Palabras clave: residuos, colorante, intraparticular, Langmuir, Freundlich, monocapa, Elovich.

RESUMEN

En este trabajo se muestra el proceso de generación de carbón activado a partir de endocarpio de coco, utilizando hidróxido de potasio, en el procedimiento de activación química y en una atmósfera inerte. Se llevaron a cabo estudios de cinética de adsorción para cuatro concentraciones iniciales y estudios de equilibrio por carga en un rango de cuatro concentraciones, con soluciones de anaranjado de metilo a 40, 80, 200 y 400 mg/L para ambos estudios. Se determinó que el modelo cinético de pseudosegundo orden es el que mejor describió el proceso de adsorción en el tiempo para todas las concentraciones iniciales estudiadas. A partir de ese resultado se construyeron los gráficos respectivos para determinar el porcentaje de remoción en función de la cantidad de adsorbente y el tiempo empleado. El modelo de difusión intraparticular arrojó que éste no era el único que determinaba la velocidad del proceso. La expresión lineal de la isoterma de Langmuir muestra un buen ajuste de los datos, dando como resultado una capacidad máxima de adsorción de 147.01 mg/g.

Key words: waste, dye, intraparticular, Langmuir, Freundlich, monolayer, Elovich.

ABSTRACT

This work shows the generation of activated carbon from coconut shells, using chemical activation with potassium hydroxide under an inert atmosphere. Kinetic adsorption studies were performed for four initial concentrations and equilibrium batch studies in a four-concentration range. For both studies, methyl orange solutions at 40, 80, 200, and 400 mg/L were used. The pseudo-second order model showed the best fit to describe the adsorption process for all the initial concentrations studied. From this result, graphs were plotted to determine the percentage of removal as a function of the amount of adsorbent and the contact time. The intramolecular diffusion model showed that it was not the only mechanism restricting the rate of adsorption. The linear Langmuir equation showed a good fit and calculated the maximum adsorption on the monolayer as 147.013 mg/g.

INTRODUCCIÓN

La eliminación de colorantes de los efluentes de las industrias químicas como plásticos, tintes, textiles, pulpa y papel es un problema de creciente preocupación ambiental y sanitaria, porque éstas utilizan grandes cantidades de colorantes sintéticos que no suelen ser eliminados por los medios convencionales de tratamientos de agua. Esto ocurre en la industria textil, cuyas aguas residuales están clasificadas como unas de las más contaminadas del sector industrial por el volumen generado, la composición de sus residuos y el uso de colorantes sintéticos (Drumond et al. 2013).

Estos efluentes perjudican gravemente las aguas receptoras, dañando los ecosistemas acuáticos, porque impiden la penetración de la luz solar y de esta forma deterioran el mecanismo de fotosíntesis. Además, estos efluentes cargados de colorantes pueden afectar la salud de las personas. Entre los más utilizados están los de tipo azo, que constituyen el 60 % de todos los colorantes empleados en la industria textil y poseen efectos tóxicos, especialmente cancerígenos y mutagénicos en los humanos (Bhattacharyya y Sharma 2004, Gita et al. 2017).

Partiendo de estos problemas se han desarrollado alternativas para el control de efluentes contaminados con colorantes, entre las cuales destaca la adsorción con carbón activado, por su baja inversión, diseño simple y fácil operación (Lafi et al. 2019). Este método consiste en la utilización de un adsorbente carbonoso con porosidad y área superficial altamente desarrolladas (Bansal y Goyal 2005) que se encarga de adsorber las moléculas de colorante del efluente de agua. De esta manera, lo ideal sería que la materia prima precursora de estos carbones cuente con una estructura porosa inherente y alto contenido de carbono, además de ser abundante y barata (Gómez et al. 2004). Así, se han desarrollado varios estudios alrededor de la fabricación de adsorbentes a partir de materiales de desecho que cumplen con las características antes mencionadas. El endocarpio de coco, por ejemplo, es un residuo orgánico abundante en países en vías de desarrollo; su cultivo se localiza especialmente en países tropicales situados en el cinturón de humedad caliente, donde las condiciones para sembrar este fruto son favorables (Lokko et al. 2016). Se estima que anualmente se generan unos 15 a 20 millones de toneladas de cáscara de coco (Dam et al. 2004). Estas grandes cantidades suponen una oportunidad para convertir dichos desechos en un producto útil para contrarrestar la problemática de efluentes contaminados. Cabe mencionar que,

entre los métodos de manejo de residuos ricos en carbono, como el endocarpio de coco, destacan los procedimientos de conversión termoquímica, como la pirólisis o carbonización, de la cual resulta, entre otros productos, carbón (Menéndez 2008), que puede ser activado con un agente químico para promover su porosidad y capacidad adsorptiva.

Por esto los estudios en torno a la fabricación y rendimiento de carbón activado constituyen un importante aporte para el desarrollo de técnicas que pueden aplicarse después al control de efluentes residuales de industrias que emplean colorantes. En este trabajo se presenta el método de obtención de carbón activado a partir de endocarpio de coco y su funcionamiento para remover anaranjado de metilo (AM) en fase acuosa, un colorante de tipo azo que se usa ampliamente para preparaciones farmacéuticas y como colorante de teñido al 5% m/m (Ramírez et al. 2015). De esta manera, se busca determinar su viabilidad como alternativa frente a otros adsorbentes para la remoción de colorantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del carbón activado

El procedimiento de activación del carbón se planteó a partir de una revisión bibliográfica de autores que han trabajado en la comparación de distintos parámetros de activación con KOH (Ahmadpour y Do 1995, Tan et al. 2008, Yang et al. 2017). Estos parámetros son, por ejemplo, la temperatura y el tiempo de carbonización y activación, o la relación entre el agente químico activante y el precursor. De esta revisión se tomaron los valores de los parámetros que mejores resultados ofrecieron al adsorbente con relación a su capacidad de remoción.

En primer lugar, se removieron el agua y la pulpa del endocarpio de coco. Éste fue reducido a trozos no mayores a 6.35 mm. Se realizó un proceso de lavado con agua destilada para eliminar impurezas y finalmente se secó por un tiempo de 2.5 h a 110 °C.

El material obtenido se sometió a un proceso de pirólisis, carbonizándolo en una mufla modelo FE-340 Felisa a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 30 °C/min y un tiempo de 2 h (Tan et al. 2008). Para desalojar el oxígeno de la cabina de la mufla, se hizo pasar continuamente un flujo de nitrógeno antes y durante el proceso de pirólisis, con un sistema de mangueras que conectaba una abertura superior de la mufla con la bombona de nitrógeno. El flujo de gas utilizado se calculó en función de lo propuesto por Oggini et al. (2019) y de las dimensiones

de la mufla utilizada en este trabajo (12 cm x 19 cm x 11 cm), resultando en un caudal de 120 cm³/min, que se regulaba con un rotámetro.

Fueron carbonizados 103 g de endocarpio de coco y se obtuvieron 16 g de material carbonizado. Este producto fue molido y tamizado hasta un tamaño no mayor a 250 µm para permitir una mejor distribución del agente químico en la masa de las partículas carbonosas (Ahmadpour y Do 1995).

Estas partículas de carbón pirolizado fueron impregnadas con una solución de hidróxido de potasio (Akzo nobel en perlas, 86 % de pureza) 50 % m/v, en una relación gramos de carbón a mililitros de solución de 1:4 (Yang et al. 2017) en un matraz de 250 mL. La mezcla obtenida fue secada por 14 h a 110 °C en un crisol de porcelana.

Las partículas impregnadas y secas se sometieron a una segunda pirólisis para su activación, en las mismas condiciones que en la pirólisis inicial salvo por la temperatura, que se llevó hasta 750 °C (Tan et al. 2008).

El carbón obtenido fue lavado con agua destilada y una solución de ácido clorhídrico 0.1 M hasta que el pH se estabilizó. Luego, las muestras se secaron por 14 h a 125 °C y fueron tamizadas hasta un tamaño de 150 a 250 µm (Páez y Plazola 2019). El carbón activado obtenido al final del proceso fue de 3.4 g.

Estudios de cinética y equilibrio por carga

Para estos estudios se utilizó anaranjado de metilo (AM. Merk. peso molecular: 327.34 g/mol). Para los estudios cinéticos se prepararon soluciones de AM con las siguientes concentraciones: 40, 80, 200 y 400 mg/L, a las cuales se les midió el pH (5.87, 5.85, 5.77 y 5.76, respectivamente). Las soluciones con el carbón previamente generado se colocaron en matraces de 250 mL en una relación de 0.1 g de carbón por 100 mL de solución. Las muestras fueron agitadas uniformemente a temperatura ambiente (25 °C) por 2 h. En intervalos de 15 min se tomó una alícuota de 5 mL, obteniéndose ocho muestras que fueron inmediatamente filtradas por gravedad y centrifugadas para eliminar los restos de carbón activado. Estas muestras fueron reservadas para determinación posterior de su concentración por espectrofotometría UV-visible a una longitud de onda de 558 nm.

Luego de 2 h de agitación las muestras se dejaron en agitación por 1 h más para alcanzar el equilibrio. Esta solución también fue filtrada y centrifugada para después examinar su concentración en equilibrio. Pasadas 3 h se consideró haber llegado al equilibrio, porque los intervalos de concentraciones en las últimas lecturas cinéticas en torno a las 2 h no cambiaron significativamente.

Espectrofotometría UV-visible

Se utilizó un espectrofotómetro modelo Genesys 20 Thermo Scientific. Para determinar las concentraciones antes y después de los procedimientos, fue necesario construir previamente una curva de calibración (concentración contra absorbancia). Para ello se realizó inicialmente un barrido para determinar la longitud de onda de trabajo. Se utilizó agua destilada como blanco y soluciones de AM en un intervalo de concentraciones preestablecido. La longitud de onda fue de 558 nm, valor obtenido a partir de la concentración más alta de 400 mg/L. Con esa longitud de onda de trabajo, se construyó la curva de calibración a partir de los triplicados de las concentraciones conocidas, en función de sus absorbancias respectivas.

Modelos cinéticos

Los datos obtenidos de la cinética fueron introducidos en las formas lineales de los modelos cinéticos descritos a continuación, para determinar cuál describiría mejor el comportamiento del proceso de adsorción. Para los valores de la capacidad adsorbida de colorante en el equilibrio y en un tiempo determinado (q_e y q_t , respectivamente) se emplearon:

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{W} \right) \times V \quad (1)$$

$$q_t = \left(\frac{C_o - C_t}{W} \right) \times V \quad (2)$$

donde C_o es la concentración inicial del soluto (mg/L), C_e la concentración en equilibrio (mg/L), C_t la concentración en el tiempo t (mg/L), W la masa del adsorbente (g) y V el volumen de la solución (L).

Modelo de pseudoprimer orden

El modelo de pseudoprimer orden considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido en un tiempo determinado (Lagergren 1907). Su forma lineal puede ser descrita como:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Donde:

k_1 : constante de velocidad pseudoprimer orden (1/min).

t : tiempo (min).

Modelo de pseudosegundo orden

El modelo de pseudosegundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos en el adsorbente. Por lo tanto, la velocidad de adsorción está controlada por la adsorción química. Lo describe el siguiente modelo lineal (Ho y McKay 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudosegundo orden ($\text{g/mg} \times \text{min}$).

Los dos modelos anteriores son ampliamente utilizados para la adsorción de metales, colorantes entre otras moléculas orgánicas en fase acuosa utilizando carbón activado u otros adsorbentes (Ahmad et al. 2013).

Modelo de Elovich

Si bien el modelo de Elovich es utilizado generalmente para determinar cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos, también es adecuado para la cinética de adsorción de contaminantes en disolución acuosa en superficies heterogéneas (García 2014):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

donde α y β son los parámetros de la ecuación de Elovich que representan la velocidad inicial de adsorción (g/mg min) y la constante de desorción que se relaciona con el número de centros activos de adsorción disponibles (g/mg), respectivamente.

Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular fue propuesto por Weber y Morris (1963) y puede describir el proceso de la adsorción en carbones activados granulares. Indica si la difusión intraparticular es el único paso que limita la velocidad del proceso; si tal es el caso, el modelo lineal debería pasar por el origen. De lo contrario, los puntos generarán diversas tendencias denominadas multilinealidad, que corresponden a otros mecanismos y por lo tanto etapas implicadas que también limitan la velocidad del proceso de adsorción (Murillo et al. 2011).

$$q_t = k_{pi} t^{0.5} + B_i \quad (6)$$

donde k_{pi} es el parámetro de velocidad para cada etapa i ($\text{mg/g min}^{0.5}$) y B_i el intercepto de la etapa i , constante proporcional al grosor de la capa límite (mg/g).

Modelo de Langmuir

El modelo propuesto por Langmuir (1918) emplea varias suposiciones: a) que el sólido tenga una

superficie uniforme, b) que no haya interacción entre las distintas moléculas adsorbidas y c) que estas moléculas adsorbidas se encuentren localizadas en posiciones específicas y que sólo se adsorba una monocapa (Levine 2004).

A partir de la forma lineal de la isoterma de Langmuir, presentada a continuación, se introdujeron los datos obtenidos para describir el equilibrio de adsorción a la temperatura que se llevaron a cabo los estudios (25°C).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q} \quad (7)$$

donde Q es la constante de Langmuir asociada con la capacidad máxima de adsorción (de la monocapa) (mg/g) y b es una constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L/mg).

Existe un factor ampliamente utilizado en la bibliografía (Kannan y Meenakshi 2001, Singh et al. 2003, Tan et al. 2008) para determinar qué tan favorable resulta la isoterma de Langmuir para el proceso de adsorción, donde $R_L > 1$ es no favorable, $R_L = 1$ es lineal, $0 < R_L < 1$ es favorable y $R_L = 0$ irreversible.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (8)$$

Si el proceso de adsorción resulta en un ajuste apropiado para esta isoterma, puede utilizarse la constante de Langmuir (Q) para calcular el área superficial del adsorbente por gramo (A), partiendo de la cantidad de moléculas de AM que forman la monocapa y relacionándola con el tamaño de la molécula de AM, que se estima en un área de 1.42 nm^2 por molécula (Kron et al. 1999). Se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$A = \sigma \times N_o \times N \quad (9)$$

$$N = Q \times M \quad (10)$$

donde σ es el área de una molécula de adsorbato ($\text{m}^2/\text{molécula}$), N_o el número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas), N la capacidad máxima de adsorción (mol/g de carbón) y M el peso molecular del adsorbato (mg/mol).

Siguiendo las ecuaciones 9 y 10 puede calcularse el cambio de la energía libre de Gibbs (Milonjic 2007):

$$\Delta G = -RT \ln(b\rho) \quad (11)$$

donde R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K), T la temperatura (K), b la constante

de equilibrio (L/mg) y ρ la densidad de la solución (mg/L).

Modelo de Freundlich

Este modelo asume que el proceso de adsorción se da en superficies heterogéneas, en centros activos no idénticos, con distintos niveles de energía y con una distribución exponencial (Ahmad et al. 2013, Blanco-Flores et al. 2014).

A partir de la forma lineal de la isoterma de Freundlich presentada a continuación, se introdujeron los datos obtenidos para describir el equilibrio de adsorción a la temperatura que se llevaron a cabo los estudios ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

donde K_f es la constante de equilibrio relacionada con la capacidad de adsorción (mg/L) y n la constante de equilibrio de adsorción relacionada con la intensidad.

Estudios comparativos

Para comparar, en esta sección se utilizó una proporción mayor de carbón activado con relación a la solución de colorante (4 g/L), que la utilizada en los estudios anteriores (1 g/L). Así, se colocaron 25 mL de solución a 200 y 400 mg/L de AM con 0.1 g de carbón. La solución se agitó uniformemente por 2 h a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este procedimiento fue el mismo que llevaron a cabo Páez y Plazola (2019) en su estudio de carbón activado con endocarpio de coco activado con ácido fosfórico (H_3PO_4), con el cual se comparó este estudio a partir de los porcentajes de remoción ($\%R$) obtenidos a estas concentraciones.

$$\%R = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (13)$$

donde C_o es la concentración inicial (mg/L) y C_t la concentración final (mg/L).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tiempo de contacto

La **figura 1** evidencia que el tiempo de contacto es directamente proporcional a la cantidad de colorante removido. Para todas las concentraciones, la mayor cantidad de colorante se adsorbe en los primeros 15 min . Esto se explica porque en los primeros minutos del proceso es cuando el adsorbente tiene más sitios de adsorción disponibles y accesibles (Vinod y Anirudhan 2003, Zhao et al. 2017). Además, en los

primeros minutos es cuando el gradiente de concentración entre la fase fluida y el adsorbente es mayor y, por lo tanto, más moléculas de colorante entran en contacto e interactúan con el adsorbente; por ello, q_t es también mayor para las concentraciones iniciales más elevadas. Sin embargo, en cuanto a porcentajes de remoción, éstos son más elevados para concentraciones iniciales más bajas que para concentraciones iniciales más altas.

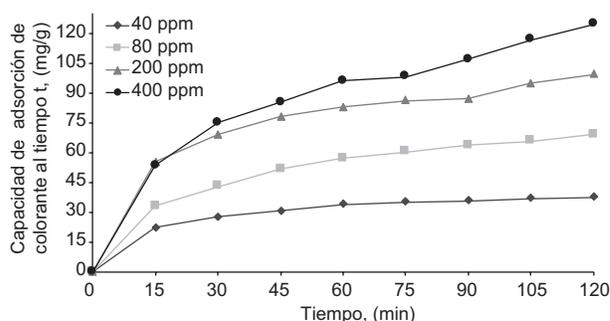


Fig. 1. Cantidad adsorbida de colorante en función del tiempo.

A medida que transcurre el tiempo, el proceso se acerca más al equilibrio y los lugares disponibles quedan ocupados, dificultando el acceso de la molécula de colorante; así, llega a una fase más lenta donde la remoción entre los intervalos de estudio es cada vez más cercana. Esto puede apreciarse en los últimos puntos de la **figura 1**, donde la cantidad removida no aumenta de forma drástica porque la velocidad de adsorción disminuye a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases hasta llegar al equilibrio (García 2014).

Modelo cinético

En el **cuadro I**, se observan los parámetros de cada modelo cinético a las distintas concentraciones iniciales. Así, se determinó el modelo que mejor describió la cinética del proceso de adsorción, es decir, aquel que puede determinar con mayor exactitud la cantidad de colorante removido en función del tiempo. Dicho modelo fue el de pseudosegundo orden (**Fig. 2**) para todas las concentraciones por dos razones: la primera, por los coeficientes de determinación, ya que en el caso del pseudosegundo orden el ajuste es más cercano a 1 en comparación con los modelos de pseudoprimer orden (**Fig. 3**) y de Elovich (**Fig. 4**). Sin embargo, siguiendo los resultados para el coeficiente de determinación obtenidos con el modelo de Elovich, podría decirse que es adecuado para las concentraciones iniciales más bajas. La segunda

CUADRO I. PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDOPRIMER ORDEN, PSEUDOSEGUNDO ORDEN Y ELOVICH PARA REMOCIÓN DE ANARANJADO DE METILO A DISTINTAS CONCENTRACIONES EN CARBÓN ACTIVADO.

Modelo	Parámetro	40 mg/L	80 mg/L	200 mg/L	400 mg/L
Pseudoprimer orden	$q_{e,cal}$ (mg/g)	21.28	60.46	74.93	109.2
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	39.82	72.47	125.9	140.1
	K_1 (1/min)	0.01847	0.02284	0.008394	0.01478
	R^2	0.9831	0.9594	0.9666	0.9628
Pseudosegundo orden	$q_{e,cal}$ (mg/g)	41.87	83.039	110.1	150.6
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	39.82	72.47	125.9	140.1
	K_2 (1/min)	0.001586	0.0004527	0.0004960	0.0002055
	R^2	0.9992	0.9960	0.9915	0.9823
Elovich	β (g/mg)	0.1329	0.05674	0.05001	0.03080
	α (mg/g.min)	9.727	7.242	20.84	10.58
	R^2	0.9893	0.9953	0.9825	0.9779

$q_{e,cal}$: capacidad de adsorción de colorante en el equilibrio, calculado; $q_{e,exp}$: capacidad de adsorción de colorante en el equilibrio, experimental; K_1 : constante de velocidad de pseudoprimer orden; R^2 : coeficiente de determinación; K_2 : constante de velocidad pseudosegundo orden; β : parámetro de la ecuación de Elovich, que representa la constante de desorción; α : parámetro de la ecuación de Elovich, que representa la velocidad inicial de adsorción.

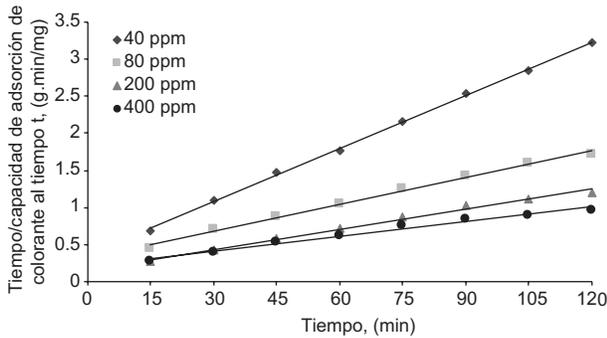


Fig. 2. Modelo de pseudosegundo orden.

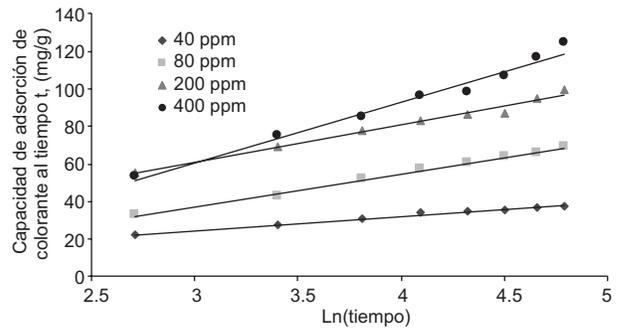


Fig. 4. Modelo de Elovich

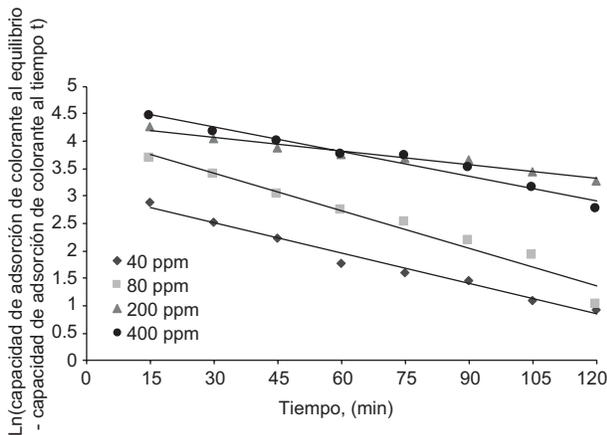


Fig. 3. Modelo de pseudoprimer orden.

razón es la cercanía entre el valor de q_e experimental y el calculado por el modelo. Esta comparación sólo puede apreciarse entre los modelos de pseudoprimer y pseudosegundo orden, donde q_e puede calcularse con la ordenada en el origen y el valor de la pendiente, respectivamente. De esta manera, se observa una desviación mayor entre ambos valores para el primer modelo. Se esperaba que el modelo de pseudosegundo orden fuera el que mejor se ajustara a los datos experimentales como describieron Ho y McKay (1999) para varios adsorbentes, al igual que otros trabajos sobre adsorción.

Los datos para la concentración a 200 mg/L parecen apartarse de la tendencia. En la **figura 2**, los datos a 200 y 400 mg/L son bastante cercanos y en las **figuras 3 y 4** los datos se cruzan entre 200 y 400 mg/L. Respecto a los valores de la constante K_2 ,

la tendencia es la disminución de su magnitud con el aumento de la concentración inicial. Por lo tanto, se puede inferir que el proceso de adsorción es más lento con el aumento de la concentración inicial. Esto es cierto excepto para la concentración de 200 mg/L, cuyo valor de K_2 sólo es menor al de la concentración de 40 mg/L.

En el modelo de difusión intraparticular (**Fig. 5**), en ninguno de los casos de concentraciones iniciales el comportamiento fue descrito por una línea recta, y tampoco se obtuvo que la representación lineal del modelo pasara por el origen. En este sentido, se determinó que el proceso de adsorción no únicamente está regido por la difusión intraparticular, sino que hay otros mecanismos (Bilgili 2006). En los casos de 80, 200 y 400 mg/L el proceso se puede representar en tres líneas de tendencia separadas y en dos para 40 mg/L; no obstante, se presume que con más puntos experimentales en este último caso se observaría la tendencia de tres líneas encontradas para el resto de las concentraciones iniciales. En el **cuadro II** se muestran los parámetros del modelo.

Así, se pueden encontrar tres etapas, como describen Figaro et al. (2009). La primera porción (descrita por el color negro en el gráfico), para todas las concentraciones, se atribuye a la difusión del anaranjado de metilo del seno de la solución hacia la superficie

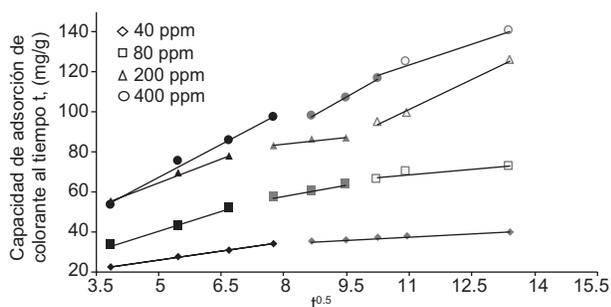


Fig. 5. Modelo de difusión intraparticular.

externa del carbón activado. La siguiente porción (destacada en gris) corresponde a la etapa de adsorción gradual, en que las moléculas de anaranjado de metilo se difunden en los poros del adsorbente, siendo aquí donde la difusión intraparticular limita la velocidad. La última porción (representada en las figuras blancas) corresponde a la etapa de finalización, que corresponde al equilibrio. En este punto la difusión intraparticular es frenada por la concentración más baja en la solución.

Los valores de B son proporcionales al grosor de la capa límite, la cual actúa como un arrastre viscoso al proceso de difusión antes de que ocurra la adsorción (Igwe et al. 2010). En el **cuadro II**, B (y por lo tanto la capa límite) tiene un valor más alto en las concentraciones iniciales más elevadas y también aumenta con el paso de las etapas, excepto para 200 mg/L, que no se ajusta a la tendencia descrita anteriormente. Por lo tanto, el proceso de difusión es más lento según el proceso se acerca al equilibrio y la concentración inicial es más elevada. Esto también concuerda con los valores de k_{pi} , que está relacionado con la velocidad del proceso de cada etapa, cuyo valor para los datos obtenidos se reduce según avanza el proceso.

Influencia del tiempo de contacto y de la cantidad de carbón activado

El modelo cinético de pseudosegundo orden, que obtuvo el mejor ajuste, describe la cantidad de AM adsorbida a lo largo del tiempo. Esto puede relacionarse con la cantidad de carbón activado a través de q_t . A partir de las ecuaciones 2, 4 y 13, el %R se obtiene en función de esas dos variables como se describe a continuación.

La ecuación 2 permite conocer el valor de q_t , a partir de ésta se obtiene la ecuación 14.

$$(C_o - C_t) = W \times q_t V \quad (14)$$

CUADRO II. PARÁMETROS DEL MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTICULAR Y LÍNEAS DE TENDENCIA.

Concentraciones (mg/L)	Primera parte			Segunda parte			Tercera parte		
	k_{p1} (mg/g min ^{0.5})	B_1 (mg/g)	R^2	k_{p2} (mg/g min ^{0.5})	B_2 (mg/g)	R^2	k_{p3} (mg/g min ^{0.5})	B_3 (mg/g)	R^2
40	3.019	10.47	0.9956	1.048	25.81	0.9915	-	-	-
80	6.572	7.258	0.9975	3.779	27.60	0.9977	1.880	47.60	0.8358
200	8.052	24.22	0.9974	2.464	64.03	0.9102	10.10	-9.927	0.9944
400	11.35	10.32	0.9918	5.413	53.95	0.9960	4.103	76.91	0.9697

k_{pi} : parámetro de velocidad para la etapa i ; B_i : intercepto de la etapa i y constante proporcional al grosor de la capa límite; R^2 : coeficiente de determinación.

La ecuación 13 expresa el porcentaje de remoción. Sustituyendo la ecuación 14 en la 13 se obtiene el porcentaje de remoción, ahora en función del volumen de la solución y cantidad de adsorbente:

$$%R = \frac{W}{V} \times \frac{q_t}{C_o} \times 100 \quad (15)$$

Tomando en consideración la forma lineal del modelo de pseudosegundo orden o la ecuación 4, puede despejarse q_t , quedando éste en función del tiempo:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (16)$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación 16 en la ecuación 15 se obtiene:

$$%R = \frac{W}{V} \times \frac{(t/(q_e^{-1} \times t + (k_2 q_e^2)^{-1}))}{C_o} \times 100 \quad (17)$$

donde W es la masa del adsorbente (g), V el volumen de la solución (L), C_o la concentración inicial del soluto (mg/L), t el tiempo (min), q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) y k_2 la constante de velocidad de pseudosegundo orden (g/mg × min).

De las **figuras 6 y 7** puede inferirse que, para obtener una remoción del 100 % en una solución de un 1 L de AM a 200 mg/L, son necesarios de 1.5 a 2 g de carbón activado. De hecho, la cantidad mínima para un tiempo máximo de 3 h corresponde a 1.973 g para alcanzar un 100 % de remoción.

El valor del tiempo puede disminuir significativamente si se aumenta la cantidad de carbón activado; en la **figura 6** se puede observar que, con un tiempo alrededor de los 20 min, es posible alcanzar teóricamente un 100 % de remoción cuando se utiliza una cantidad de 3.5 g de carbón.

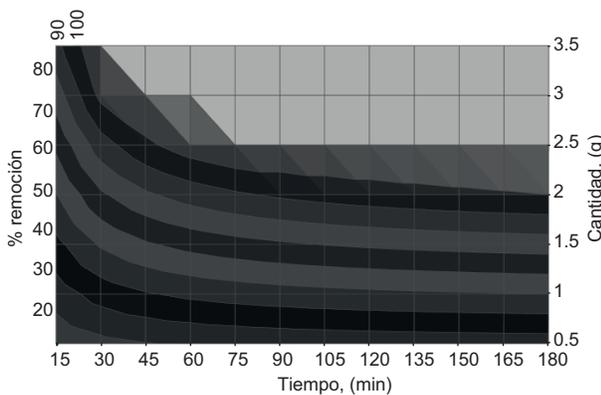


Fig. 6. Porcentaje de remoción de anaranjado de metilo a 200 mg/L en el plano según el tiempo de contacto y cantidad de carbón para 1 L.

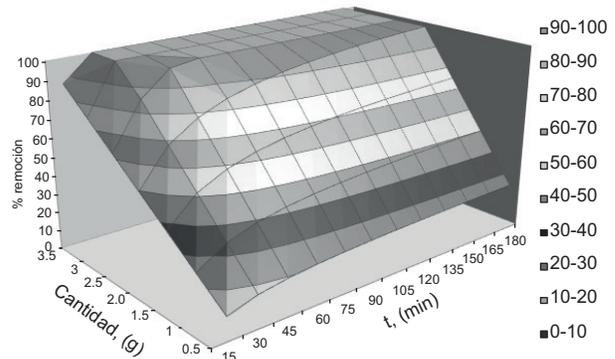


Fig. 7. Porcentaje de remoción de anaranjado de metilo a 200 mg/L según el tiempo de contacto y cantidad de carbón para 1 L.

Las **figuras 8 y 9** muestran que para obtener una remoción del 100 % en una solución de 1 L de AM a 400 mg/L son necesarios de 3 g a 3.5 g de carbón activado. Se puede observar que, con el intervalo de cantidades manejadas, no es posible la remoción completa sino hasta después de 30 min de contacto. La cantidad mínima para un 100 % de remoción en un tiempo de 3 h corresponde a 3.1 g, en tanto que el tiempo mínimo, utilizando la cantidad máxima reflejada en el grafico (5.5 g), corresponde a 29 min.

Efectivamente, la eficiencia de remoción aumenta cuando hay más carbón activado, porque esto aumenta la disponibilidad de sitios activos a los cuales las moléculas de AM pueden quedar adheridas (Kousha

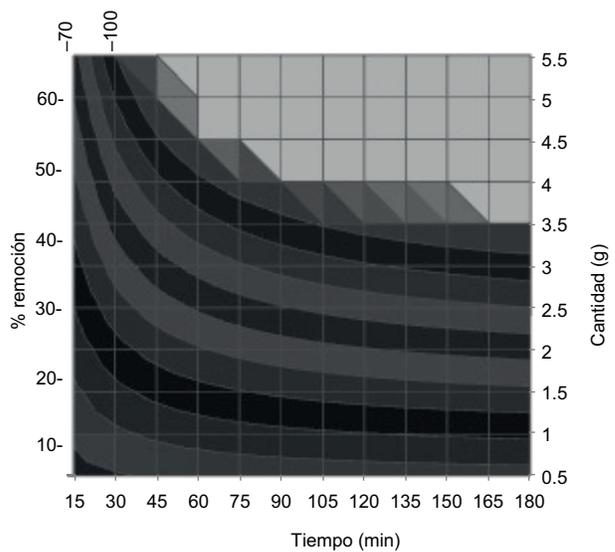


Fig. 8. Porcentaje de remoción de anaranjado de metilo a 400 mg/L en el plano según el tiempo de contacto y cantidad de carbón para 1 L.

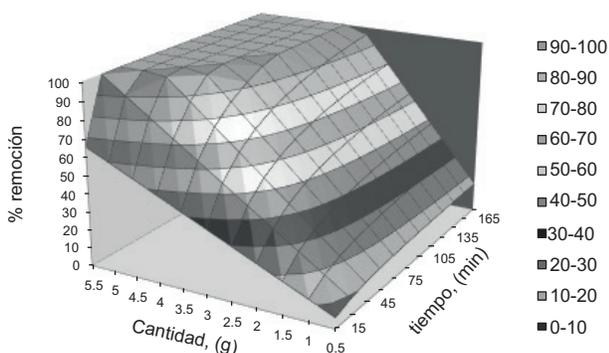


Fig. 9. Porcentaje de remoción de anaranjado de metilo a 400 mg/L según el tiempo de contacto y cantidad de carbón para 1 L.

et al. 2012). Este proceso ocurre en menor tiempo, además, porque existe una diferencia de concentración más acentuada entre la fase fluida y el adsorbente, lo que impulsa el proceso a ser más rápido (García 2014), a diferencia del uso de cantidades más pequeñas, con lo cual el proceso es más lento y por lo tanto requiere de más tiempo.

Isotermas de adsorción

En el **cuadro III** se reúnen todos los parámetros recopilados a partir de las isotermas de Langmuir y Freundlich (**Figs. 10 y 11**, respectivamente). El coeficiente de determinación R^2 muestra que los datos se ajustan muy bien al modelo de Langmuir, y el valor de R_L está entre 0 y 1, lo que indica que el tipo de isoterma es favorable. Por otro lado, el modelo de Freundlich no muestra un ajuste tan adecuado de los datos partiendo del valor de R^2 .

CUADRO III. PARÁMETROS OBTENIDOS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Q (mg/g)	147.0	K_f	32.52
b (L/mg)	0.1164	n	3.444
R^2	0.9997	R^2	0.8993
R_L	0.02143		

Q: constante de Langmuir asociada con la capacidad máxima de adsorción de la monocapa; b: constante de Langmuir relacionada a la energía de adsorción; R^2 : coeficiente de determinación; R_L : factor para determinar qué tan favorable resulta la isoterma de Langmuir en el proceso de adsorción; K_f : constante de equilibrio relacionada con la capacidad de adsorción; n: constante de equilibrio de adsorción relacionada con la intensidad.

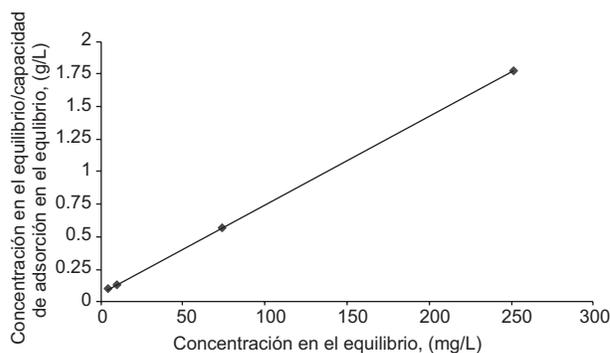


Fig. 10. Isoterma de Langmuir.

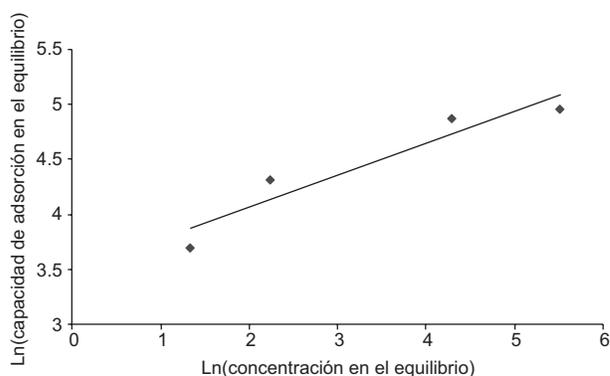


Fig. 11. Isoterma de Freundlich.

Dado el buen ajuste con la isoterma de Langmuir, puede determinarse a partir de este modelo la capacidad máxima de adsorción (Q) de anaranjado de metilo en el carbón activado. Con el valor de Q y las ecuaciones 9 y 10 se calculó una estimación del área superficial por gramo de carbón, que resultó en $384.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, partiendo del valor de b y la ecuación 11 se calculó el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG) que resultó en -27.605 kJ/mol . Finalmente, la constante de Langmuir (b), que refleja la fuerza con que se adsorbe el adsorbato en el adsorbente (Castro et al. 2013), tiene un valor bajo. Esto puede revelar que el anaranjado de metilo no se adsorbe fuertemente en la superficie del carbón activado.

Estudios comparativos

En el **cuadro IV** se muestra la comprobación de que el carbón activado fabricado en este trabajo tiene un poder de adsorción mayor que el carbón activado con el cual se le compara, ya que incluso con una cantidad de adsorbente cuatro veces menor, el porcentaje de remoción se mantiene por encima del otro. A partir de las ecuaciones 9 y 10, Páez y Plazola (2019) estimaron un área de $86 \text{ m}^2/\text{g}$ en su adsorbente, es decir,

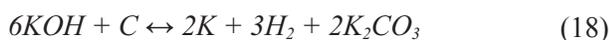
CUADRO IV. PORCENTAJES DE REMOCIÓN DE AM CON DOSIS DE 1 y 4 g/L DE CARBÓN ACTIVADO GENERADO EN ÉSTE Y OTROS TRABAJOS.

Carbón	Concentración Inicial (mg/L)	% R
Este trabajo 1 g/L	200	50.69
	400	33.37
Este trabajo 4 g/L	200	98.30
	400	88.63
Páez, I y Plazola, I 4 g/L	200	34.37
	400	22.54

%R: porcentaje de remoción.

unas 4.46 veces más pequeña que la estimada en este trabajo mediante la misma ecuación.

La principal diferencia entre ambos carbones activados, cuyo material precursor es el endocarpio de coco, radica en el método de activación. Páez y Plazola (2019) emplearon H_3PO_4 como agente químico activante y no utilizaron ningún gas inerte en los procesos de activación. Este último, junto con temperaturas más altas en este trabajo, se consideran la mayor diferencia, dado a que el H_3PO_4 se ha utilizado como agente químico activante en muchos trabajos de fabricación de carbón activado que han obtenido áreas superficiales de buen tamaño. Sin embargo, la utilización de KOH y el gas inerte generó una mejor promoción del área superficial. Esto puede explicarse porque el KOH erosiona la estructura al generar potasio metálico (K), de acuerdo con la siguiente ecuación:



El K se incrusta en la estructura carbonosa y luego es volatilizado por las altas temperaturas (750 °C), pero además es arrastrado por el gas inerte, lo que

promueve la generación de más potasio metálico al desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos (Lozano-Castelló et al. 2001). Al salir de su lugar por cualquiera de los dos medios, el potasio metálico deja en la estructura carbonosa poros o espacios que promueven el tamaño del área superficial (Jiménez 2011).

El **cuadro V** muestra la comparación de los valores de Q (capacidad máxima de adsorción de la monocapa), el valor de la energía libre de Gibbs y el modelo cinético (para los casos en que se reportó) del carbón activado de este trabajo con otros dos fabricados a partir de la cáscara de coco y un carbón activado comercial. Los otros trabajos también se enfocaron al anaranjado de metilo. Con relación a los valores de Q , el carbón activado producido en este trabajo tiene, en la monocapa, una capacidad de adsorción superior respecto de los otros carbones.

Con relación a la energía libre de Gibbs, el valor encontrado en este trabajo es cercano al de Singh et al. (2003). Por otro lado, los valores reportados son negativos, lo que confirma la naturaleza espontánea del proceso de adsorción. Finalmente, Djilani et al. (2015) también reportaron que el modelo cinético que mejor se ajustó fue el de pseudosegundo orden.

CONCLUSIONES

El trabajo realizado demostró que la obtención de carbón activado a partir de endocarpio de coco tiene un buen potencial para la remoción de AM, con base en los porcentajes de remoción obtenidos a varias concentraciones iniciales y a la comparación con otros adsorbentes del mismo precursor o de tipo comercial.

El estudio de equilibrio mostró un ajuste acertado con el modelo lineal de la isoterma de Langmuir, obteniendo una capacidad máxima de adsorción en la monocapa de 147.01 mg de colorante por gramo de carbón.

CUADRO V. COMPARACIÓN DE PARÁMETROS DE VARIOS CARBONES ACTIVADOS ENFOCADOS AL ANARANJADO DE METILO.

Precursor/Carbón	Activación	Colorante	Q (mg/g)	T (°C)	-ΔG (kJ/mol)	Modelo cinético	Referencia
Endocarpio de coco	KOH	AM	147.0	25	28.59	Pseudosegundo orden	Este trabajo
Endocarpio de coco	H_3PO_4	AM	22.78	25	-	-	Páez y Plazola (2019)
Fibras de cáscara de coco	H_2SO_4	AM	9.430	30	34.21	-	Singh et al. (2003)
Comercial (Riedel-de Haën; No. 18001)	N/A	AM	35.43	25	-	Pseudosegundo orden	Djilani et al. (2015)

Q: capacidad máxima de adsorción de la monocapa; T: temperatura; ΔG: energía libre de Gibbs; AM: anaranjado de metilo.

El área del carbón por gramo resultó en 384.11 m²/g y se obtuvo un valor negativo de la energía libre, que comprobó la espontaneidad del proceso de adsorción.

El estudio cinético por carga demostró que el modelo de pseudosegundo orden es el que mejor se ajusta, demostrándose la dependencia entre el tiempo de contacto y la cantidad de carbón.

El ajuste a la isoterma de Langmuir y el modelo de pseudosegundo orden mostraron que el proceso de adsorción es más cercano al de quimisorción.

El modelo de difusión intraparticular mostró que este no es el único mecanismo que limita la velocidad del proceso de adsorción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y al Departamento de Energía y Automatización de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, por permitir la realización de esta investigación en sus laboratorios.

REFERENCIAS

- Ahmad M., Bachmann R.T., Khan M.A., Edyvean R.G. J., Farooq U. y Athar M.M. (2013). Dye removal using carbonized biomass, isotherm and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment* 53 (8), 2289-2298. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.867818>
- Ahmadpour A. y Do D. (1995). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34 (4), 471-479. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00204-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00204-9)
- Bansal R. y Goyal M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC Press, Boca Raton, EUA, 520 pp. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>
- Bhattacharyya K.G. y Sharma A. (2004). Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: A case study with aqueous Congo red solutions. *Journal of Environmental Management* 71 (3), 217-229. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.03.002>
- Bilgili M. (2006). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* 137 (1), 157-164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.005>
- Blanco-Flores A., Colín-Cruz A., Gutiérrez-Segura E., Sánchez-Mendieta V., Solís-Casados D.A., Garrudo-Guirado M.A. y Batista-González R. (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environmental Technology* 35 (12), 1508-1519. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.871352>
- Castro S., Cerda R., Betanco N., Canelo F., López X., García A. y Benavente M. (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando quitosano y quitosano modificado con cobre. *Nexo Revista Científica* 26 (2), 56-68. <https://doi.org/10.5377/nexo.v26i2.1285>
- Dam J., Oever M., Teunissen W., Keijzers E. y Peralta A. (2004). Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. *Industrial Crops and Products* 19 (3), 207-216. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2003.10.003>
- Djilani C., Zaghdoudi R., Djazi F., Bouchekima B., Lallam A., Modarressi A. y Rogalski M. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>
- Drumond F., Rodrigues G., Anastácio E., Carvalho J., Boldrin M. y Palma D. (2013). Textile dyes: Dyeing process and environmental impact. En: *Eco-friendly textile dyeing and finishing* (Günay M., Ed.). IntechOpen, Londres, Reino Unido, pp. 151-176. <https://doi.org/10.5772/53659>
- Figaro J., Brouers F., Ouensanga A. y Gaspard S. (2009). Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. *Journal of Hazardous Materials* 161, 649-656. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.006>
- García N. (2014). Una nueva generación de carbones activados se altas prestaciones para aplicaciones medio ambientales. Tesis de Doctorado. Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de Oviedo. Oviedo, España, 217 pp.
- Gita S., Hussan A. y Choudhury T. (2017). Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environment and Ecology* 35 (3C), 2349-2353.
- Gómez A., Klose W., Rincón S.L. y Wiest W. (2004). Proceso de producción de carbón activado a partir de cáscaras de palma de aceite en un horno rotatorio y su aplicación en la limpieza de NO. *Revista Palmas* 25 (especial), 461-471.
- Ho Y. y McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (5), 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Igwe J., Onyegbado C. y Abia A. (2010). Adsorption isotherm studies of BOD, TSS and colour reduction

- from palm oil mill effluent (POME) using boiler fly ash. *Eclética Química* 35 (3), 195-208. <https://doi.org/10.1590/s0100-46702010000300020>
- Jiménez V. (2011). Síntesis, activación química y aplicaciones de nanoestructuras de carbono. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real, España, 416 pp.
- Kannan N. y Meenakshi M. (2001). Kinetic and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments* 51 (1), 25-40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)
- Kousha M., Daneshvar E., Dopeikar H., Taghavi D. y Bhatnagar A. (2012) Box-Behnken design optimization of acid black 1 dye biosorption by different brown macroalgae. *Chemical Engineering Journal* 179, 158-168. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.073>
- Kron D., Holland B., Wipson R., Maleke C. y Stein A. (1999). Anion exchange properties of a mesoporous aluminophosphate. *Langmuir Journal* 15 (23), 8300-8308. <https://doi.org/10.1021/la990553r>
- Lafi R., Montasser I. y Hafiane A. (2019) Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorption Science & Technology* 37 (1-2), 160-181. <https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- Lagergren S. (1907). Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Zeitschr f Chem und Ind der Kolloide* 2 (1), 15-15. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>
- Langmuir I. (1918). The Adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40 (9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Levine I. (2004) *Fisicoquímica*, vol. 1. 5a ed. McGraw Hill, Nueva York, EUA, 535 pp.
- Lokko M., Rowell M., Dyson A. y Rempel A. (2016). Development of affordable building materials using agricultural waste by-products and emerging pith, soy and mycelium biobinders. *Memorias. 32nd International Conference on Passive and Low Energy Architecture*. Los Angeles, EUA. 11-13 de julio.
- Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D. y Linares-Solano A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. *Carbon* 39 (5), 741-749. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00185-8](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00185-8)
- Menéndez A. (2008). Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico. En: *El mundo del residuo: caracterización, tratamiento, gestión*. Curso de extensión universitaria. Universidad de Oviedo, 7-18 de abril. Oviedo, España.
- Milonjic S. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (12), 1363-1367. <https://doi.org/10.2298/JSC0712363M>
- Murillo Y., Giraldo L. y Moreno J. (2011). Determinación de la Cinética de Adsorción de 2,4-Dinitrofenol en Carbonizado de Hueso Bovino por Espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química* 40 (1), 91-103.
- Oggini A., Singh K., Oporto G., Dawson B., McDonald L. y Sabolsky E. (2019). Effect of one and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics. *Bioresource Technology Reports* 8, 100307. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100307>
- Páez I. y Plazola I. (2019) Obtención y evaluación de carbón activado a partir del endocarpio de coco (*Cocos nucifera*) para la remoción de compuestos minerales en agua potable. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela, 98 pp.
- Ramírez L., Jacobo A. y Martínez M. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta Universitaria* 25 (4), 25-34. <https://doi.org/10.15174/au.2015.778>
- Singh K., Moha D., Sinha S., Tondon G. y Gosh D. (2003). Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (9), 1965-1976. <https://doi.org/10.1021/ie020800d>
- Tan I., Ahmad A. y Hameed B. (2008) Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1-3), 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.031>
- Vinod V. y Anirudhan T. (2003) Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. *Water, Air, and Soil Pollution* 150 (1-4), 193-217. <https://doi.org/10.1023/a:1026145631713>
- Yang H., Zhang D., Chen Y., Ran M. y Gu J. (2017) Study on the application of KOH to produce activated carbon to realize the utilization of distiller's grains. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 69, 012051. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/69/1/012051>
- Weber W. y Morris J. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers* (89), 31-38. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- Zhao P., Zhang R. y Wang J. (2017) Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan/diatomite composite. *Water Science and Technology* 75 (7), 1633-1642. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.034>