

7



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PRODUCCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE
MATERIALES ECONÓMICOS Y SU APLICACIÓN PARA LA
REMOCIÓN DE FENOL Y AZUL DE METILENO CONTENIDOS
EN AGUA**

T E S I S M A N C O M U N A D A

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

ELIZABETH ARREGUIN JUAREZ

FELIPE HERNANDEZ LOPEZ



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MÉXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. Manuel Jesús Aguilar Gómez
VOCAL: Prof. Rodolfo Torres Barrera
SECRETARIO: Prof. Rosa María Ramírez Zamora
1er. SUPLENTE: Prof. José Luis López Martínez
2do. SUPLENTE: Prof. Pablo Sandoval y González

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Departamento de Ingeniería Ambiental
Edificio 5, Instituto de Ingeniería. UNAM.

ASESOR


Dra. Rosa María Ramírez Zamora

SUSTENTANTES


Elizabeth Arreguin Juárez


Felipe Hernández López



AGRADECIMIENTOS

A LA UNAM

Por habernos abierto sus puertas y permitirnos formar parte de ella.

A LA FACULTAD DE QUÍMICA

Por brindarnos sus conocimientos y darnos la oportunidad de demostrarle al mundo que podemos ser mejores.

AL INSTITUTO DE INGENIERÍA

Por permitirnos utilizar sus instalaciones y equipos para la elaboración de este proyecto.

A LA DRA. ROSA MARIA JIMÉNEZ ZAMORA

Por su apoyo, dedicación y paciencia que tuvo con nosotros, por mostrarnos que todo lo que uno se propone se puede lograr y por todo el tiempo que dedico para que este tesis tuviera un buen fin.



AL DR. ELIGIO OROZCO (INSTITUTO DE FÍSICA)

Por brindarnos sus conocimientos, por su apoyo en la construcción del horno, y por permitimos experimentar con sus equipos y utilizar sus instalaciones.

AL DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA Y MTO. JOSÉ OCOTLAN FLORES
(CENTRO DE INSTRUMENTOS)

Por su apoyo en la construcción del horno y por permitimos utilizar el horno de atmosfera inerte que cuentan en sus instalaciones.

A NUESTROS PADRES

Por seguir teniendonos fé y estar junto a nosotros cuando lo necesitamos.



DEDICATORIAS

A MI PAPÁ JOSÉ LUIS

Por tu apoyo a lo largo de este camino, por haber confiado en mí y creer que algún día lo lograría.

A MI MAMÁ MA. DOLORES

Por estar a mi lado durante todo este tiempo, y aunque ahora ya no puedo estar contigo el mismo tiempo que antes siempre me acuerdo de tí.

A MI HERMANO JOSÉ LUIS

Por ayudarme a concluir mi carrera y evitar el quedarme a medio camino, y para que así como hoy yo concluyo esta etapa el día de mañana tu me des esta misma dicha.

A MI HERMANO SERGIO

Por estar conmigo y soportarme todos estos años, por que quiero que cada día seas mejor y que junto con Arcellá logren todo lo que se proponen.



A FELIPE

Por todos estos años que hemos convivido juntos y por estar aquí conmigo.

AL MAESTRO NICOLÁS PESSINA HERNÁNDEZ

Por todos sus consejos que me brindo, por su paciencia a lo largo de todo este tiempo, por brindarme sus conocimientos y por creer en mí.

A MIS AMIGAS ROSALVA PACHECO Y ANGELA MUNGUÍA.

Por brindarme su amistad a lo largo de todos estos años, por todos los momentos agradables que hemos pasado, por aguantarme todo este tiempo, por su apoyo moral que siempre recibí y por ser mis amigas.

A JAIME MATA

Por estar conmigo cuando mas necesite de un amigo, porque gracias a ti he logrado muchas cosas, porque sin tú apoyo no estaría aquí y por brindarme tu amistad.



A MIS AMIGOS DE LA FACULTAD

Por todos estos años que convivimos juntos en la escuela, por seguir adelante a pesar de todas las adversidades, por no dejarse vencer tan fácilmente y por haber hecho tan buen equipo de trabajo en el Instituto de Ingeniería. Sigán adelante : Antonio, Gabriela, Luis, Mario y Rubén.

A TODAS LAS PERSONAS QUE CREYERON EN MÍ.

Y también a las que no creyeron.



DEDICATORIAS

A MIS PADRES MARÍA LUISA Y JOSÉ GUADALUPE

Por enseñarme el invaluable valor de la amistad y la honradez.

A MI HERMANO JOSÉ LUIS

Por ser un hermano ejemplar y magnífica persona.

A MI HERMANO RODRIGO

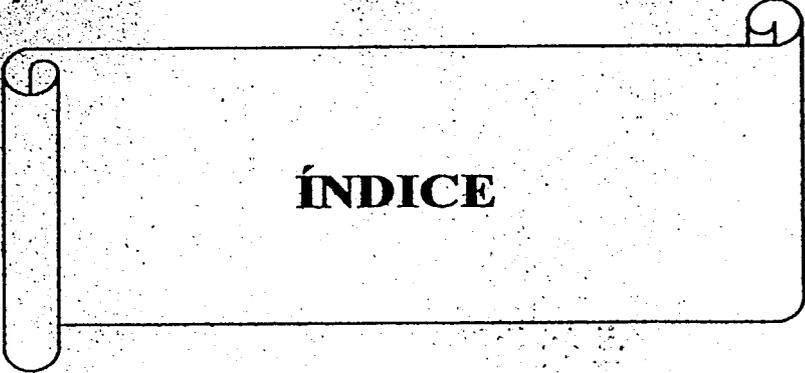
Por ser un magnífico marinero y ser disciplinado.

A MI HERMANA MARGARITA

Por su apoyo y amistad sincera.

A ELIZABETH

Porque que me doy cuenta de su gran amor al seguir conmigo.



ÍNDICE



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1.0 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
1.1.1 Definición y tipos de adsorción	3
1.1.2 Mecanismo de la adsorción	5
1.1.3 Modelos de equilibrio	6
1.1.3.1 Isotermas de adsorción	7
1.2 CARBÓN ACTIVADO	12
1.2.1 Propiedades fisicoquímicas	12
1.2.2 Fabricación	15
1.2.3 Usos y aplicaciones	20
1.2.4 Métodos de regeneración	22
1.3 FENOL Y AZUL DE METILENO	23
1.3.1 Fenol	23
1.3.1.1 Propiedades físicas y químicas	23
1.3.1.2 Toxicología	24
1.3.1.3 Normatividad	26
1.3.1.4 Procesos de tratamiento de fenol en agua	27
1.3.2 Azul de metileno	28
1.3.2.1 Propiedades físicas y químicas	28
2.0 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	30
2.1.1 Materias primas	30
2.1.2 Agentes activantes	32
2.1.3 Productos para la caracterización fisicoquímica de carbón activado	32
2.1.4 Adsorbentes	32
2.1.5 Adsorbatos	33
2.2 SISTEMAS EXPERIMENTALES	33
2.2.1 Proceso de producción de carbón activado	33
2.2.2 Proceso de adsorción de carbón activado	34



2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	34
2.3.1 Fabricación de carbón activado	34
2.3.1 Proceso de adsorción	38
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS	39
2.4.1 Caracterización fisicoquímica	39
2.4.2 Análisis de microscopía electrónica	40
2.4.3 Determinación de fenol y azul de metileno	40
3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO	41
3.1.1 Caracterización fisicoquímica	41
3.1.2 Análisis de características superficiales de adsorbentes en microscopio electrónico de barrido (Scanning Electrón Microscopy SEM)	43
3.2 PROCESO DE ADSORCIÓN	49
3.2.1 Fenol	49
3.2.2 Azul de metileno	51
3.3 ESTUDIO ECONÓMICO	52
CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXO A	72
ANEXO B	84
ANEXO C	94
ANEXO D	96



ÍNDICE DE TABLAS

1.1 Materias primas empleadas en la producción de carbón activado	16
1.2 Agentes activantes de diferente origen empleados para la producción de carbón activado	17
1.3 Normas Oficiales Mexicanas en las que se solicita medición de fenol	27
2.1 Carbones activados comerciales evaluados en este estudio	33
2.2 Técnicas analíticas para la caracterización de carbón activado	40
3.1 Características fisicoquímicas de materiales adsorbentes	42
3.2 Constantes de Langmuir y Freundlich de fenol para diferentes adsorbentes	49
3.3 Balance de materia de la planta productora de carbón activado	53
3.4 Consumo nacional aparente de carbón activado	56
3.5 Programa de producción de carbón activado para el periodo 2002-2011	57
3.6a Activos fijos de la planta productora de carbón activado	58
3.6b Activos diferidos de la planta productora de carbón activado	58
3.7a Costos de la mano de obra directa de la planta productora de carbón activado ...	60
3.7b Costos de la mano de obra indirecta de la planta productora de carbón activado	60
3.8a Depreciación de la inversión fija	61
3.8b Activos diferidos	62
3.9 Costos de producción de carbón activado a partir de cáscara de cacahuete	64
3.10 Costos unitarios de (\$/Kg) de diferentes carbones activados.	66
D.1 Costos de producción para carbón activado a partir de coque de petróleo y ácido fosfórico	96
D.2 Costos de producción para coque de petróleo e hidróxido de sodio	99



ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Mecanismo de adsorción	5
1.2 Isoterma de adsorción	8
1.3 a)Tipo I, b)Tipo II, c)Tipo III, d)Tipo IV, e)Tipo V	8
2.1 Diagrama de bloques para la fabricación de carbón activado	35
3.1 a)Granos tratados con ácido fosfórico que muestran el efecto de la diferencia de reactividad de las partículas, b)Partícula de coque activado con $ZnCl_2$ c)Partícula de coque activado con NaOH, d)Partícula de coque activado con H_3PO_4	44
3.1 e)Partícula de LQ1000, f)Partícula de cáscara de cacahuete activada con $ZnCl_2$...	45
3.2 a)Partículas de coque activado con ácido fosfórico, b)Partículas de carbón activado comercial LQ1000, d)Grano de carbón activado comercial LQ1000. e)Detalle de la superficie de partículas de coque activado, f)Detalle de la superficie de partículas de LQ1000	46
3.3 a)Grano de coque activado con NaOH, b)Mapa del azufre con señal $K\alpha$ obtenido por EDS, que corresponde al grano de la foto 3.3a, c)Mapa del carbono con señal $K\alpha$ obtenido por EDS, d)Espectro EDS de las zonas brillantes (línea gris) comparado con las zonas oscuras (línea negra) observadas en la foto 3.3.a.	48
A.1 Manoleta para hacer las espirales en la resistencia	78



NOMENCLATURA

cm	Centímetros
°C	Grados centígrados
C.A.	Carbón activado
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado peletizado
C.C.	Cáscara de cacahuete
C	Concentración
C.P.	Coque de petróleo
C.P.H.	Carbon activado preparado con H_3PO_4
C.P.N.	Carbón activado preparado con NaOH
C.P.Z.	Carbón activado preparado con $ZnCl_2$
Cs	Concentración de saturación
C.T.	Carbón tostado
g	Gramos
Hz	Hertz
Hg	Mercurio
Hrs	Horas
Kg	Kilogramos
L	Litros
m ²	Metros cuadrados
m ³	Metros cúbicos
mg	Miligramos
mL	Mililitros



Ni	Número de yodo
Nm	Nanómetros
P	Presión de equilibrio
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
rp	Radio de poro
tons.	Toneladas



INTRODUCCIÓN

El término carbón activado comprende a toda una familia de sustancias, ninguno de cuyos miembros está caracterizado por una fórmula estructural definida y no pueden ser identificadas separadamente por análisis químico. La única base para su diferenciación son sus propiedades adsorptivas ya que los carbones provienen de distintas materias primas y/o elaboración por distintos procesos de activación tendrán distintas propiedades adsorbentes asociadas.

El carbón activado es un tipo de carbón con estructura no definida, amorfo, el cual ha sido preparado para exhibir un alto grado de porosidad y una extensa área específica. Estos carbones activados se presentan generalmente en sus formas típicas: granular y polvo.

El área específica de un carbón activado está predominantemente contenida en los microporos, los cuales tienen un diámetro efectivo menor de 2nm. De hecho, una partícula de carbón activado está formada por una compleja red de poros los cuales han sido clasificados por la IUPAC en microporos (diámetros menores de 2nm), mesoporos (diámetros entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetros mayores de 50 nm).

Las pruebas utilizadas para caracterizar al carbón activado usan comúnmente sustancias de alto peso molecular. Los carbones activados para fase líquida son usualmente caracterizados por números de yodo o índices de azul de metileno, mientras que los carbones activados para adsorción en fase gaseosa emplean índices de benceno y tetracloruro de carbono.

Los carbones activados son aplicados como adsorbentes debido a características tales como su extensa área específica, estructura microporosa, alta capacidad de adsorción y alto grado de superficie activa. Son extensamente usados para decolorar, desodorizar y eliminar residuos de múltiples toxinas del agua. Se emplean para recuperar solventes y purificar aire



en espacios habitacionales; en la purificación de productos químicos y alimenticios. Su importancia se incrementa en la hidrometalurgia para la recuperación de plata, oro y otros inorgánicos; en el tratamiento de aguas de desecho de origen doméstico e industrial. Así, las aplicaciones de los carbones activados son de interés para varios sectores económicos que conciernen a diversas áreas de la industria como son la alimenticia, farmacéutica, química, petrolera, minera, automotriz, de tratamiento de aguas residuales y para purificación de gases y vapores.

Con base en los antecedentes presentados, el objetivo de este estudio es producción de materiales económicos (cáscara de cacahuete y coque de petróleo) para la remoción de fenol y azul de metileno contenidos en agua, contribuyendo desde el punto de vista económico el tratamiento de aguas en las industrias.

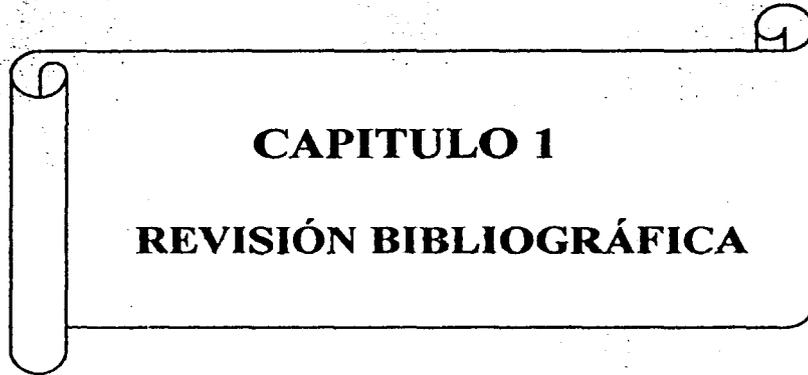
Este trabajo de tesis se divide en tres capítulos. En el capítulo 1 se presentan los conceptos teóricos fundamentales del proceso de adsorción (tipos de adsorción, características fisicoquímicas e isothermas de adsorción); así como los aspectos más importantes del fenol y azul de metileno (propiedades y normatividad).

El capítulo 2 describe la metodología empleada para el estudio experimental realizado en la producción de carbón activado. Se describen los materiales y reactivos (materias primas, agentes activantes), los sistemas experimentales (horno, reactor batch), y las técnicas experimentales y analíticas empleadas para la producción y caracterización de los carbones activados obtenidos en el estudio y de dos carbones activados comerciales de referencia.

En el capítulo 3 se hace un análisis y discusión comparativa de los resultados obtenidos en los procesos de producción y caracterización del carbón activado y de adsorción de fenol y azul de metileno.



Finalmente, se presentan las conclusiones que hemos elaborado con base en la comparación de resultados obtenidos, en la caracterización y en el proceso de adsorción, para los carbones activados producidos y los comerciales.



CAPITULO 1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



1.0 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Definición y tipos de adsorción.

La adsorción es la operación en la que se transfiere un compuesto presente en una fase líquida o gaseosa hacia la superficie de una fase sólida.

En el proceso de adsorción la concentración de una sustancia en la frontera o región que separa dos fases, comúnmente llamada interfase. Este aumento de concentración depende de la presión, temperatura, naturaleza del adsorbato y del adsorbente.

Consideremos la superficie de un sólido en contacto con un líquido: dentro del sólido, las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman su estructura cristalina se alternan ordenadamente de acuerdo con ciertos patrones cristalinos, generados por interacciones casi equilibradas. Pero el estado de las partículas que se encuentran en la superficie es otro, sus potenciales de interacción no están equilibrados y, por lo tanto, la superficie del sólido genera un potencial de atracción neto, que atrae a las moléculas de la fase líquida. Por consiguiente, la densidad de moléculas de líquido en la superficie del sólido se hace mayor que en la fase líquida. De esta manera, la adsorción en una mezcla de líquidos, es un incremento de la concentración del líquido a recuperar en la superficie de separación de las dos fases.

El sólido o material en cuya superficie se produce la adsorción se llama adsorbente, y el compuesto o sustancia que se adsorbe se llama adsorbato. El adsorbato también puede ser gas y, en el caso de soluciones; soluto o disolvente.

En la adsorción, las moléculas de los adsorbatos se mantienen exclusivamente en la interfase con el adsorbente; si penetran y se distribuyen en el interior del adsorbente, el proceso se



llama absorción, como en el caso de la absorción de agua en una esponja, la disolución de un gas en el volumen de un líquido y la absorción de luz por una solución.

Tipos de adsorción

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distinta naturaleza, lo cual nos lleva a la distinción de dos principales tipos de adsorción; adsorción física o fisorción y adsorción química o quimisorción.

1. **Fisorción.** Las energías que mantienen adsorbidas a las moléculas del adsorbato para la fisorción son semejantes a los calores de condensación. No existe intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, lo que permite que el proceso sea reversible, intervienen esencialmente las fuerzas de Van der Waals, la energía involucrada es baja ($E < 40 \text{ kJ/Mol}$).

La fisorción es similar a la condensación, no requiere energía de activación y, por consiguiente, ocurre tan rápido como las moléculas golpeen la superficie. Sin embargo, en adsorbentes porosos tales como zeolitas o algunos carbones, se observará una lenta adsorción del vapor, estando supeditada la velocidad de adsorción a un proceso más lento que es la velocidad de difusión del vapor dentro de los poros finos.

2. **Quimisorción.** La quimisorción es altamente específica, esto significa que ocurrirá únicamente si el adsorbato es capaz de formar un enlace químico con el adsorbente. El alcance de la quimisorción puede variar ampliamente con la naturaleza de la superficie y su previo tratamiento. Es irreversible debido a que ocurren modificaciones en las estructuras químicas del adsorbato y del adsorbente, la energía que interviene es más elevada ($E > 40 \text{ kJ/mol}$).



Además, la quimisorción se limita normalmente a una sola capa de moléculas (monocapa) unida a la superficie (ya que por definición no existe la quimisorción en multicapas). Los calores involucrados en la quimisorción son considerablemente mayores que en la fisisorción.

1.1.2 Mecanismo de la adsorción

El mecanismo de la adsorción ha sido representado por Weber y Smith (1987) en donde proponen que la transferencia de un adsorbato de la fase líquida hacia un sitio de adsorción se realiza en cuatro etapas:

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia la fase líquida situada a proximidad de la superficie sólida del adsorbente.
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie externa del adsorbente.
3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente debido al efecto del gradiente de concentraciones. La molécula puede ser difundida de un sitio de adsorción a otro (difusión superficial) ó difundir en la fase líquida al interior del grano hasta un sitio de adsorción (difusión porosa).
4. La etapa final es el enlazamiento físico o químico del adsorbato a la superficie interna del adsorbato (adsorción).

La figura 1.1 esquematiza cada una de las etapas del proceso de adsorción.

El proceso de adsorción está comprendido por tres etapas de transferencia y una etapa de fijación sobre el material. Debido a que esas cuatro etapas se efectúan en serie, la velocidad de la adsorción está limitada por la etapa más lenta. En las unidades de adsorción, de régimen estático o dinámico, las condiciones hidrodinámicas del sistema están generalmente



controladas para favorecer un tiempo de contacto máximo entre la fase fluida y el adsorbente. Debido a esta condición, la etapa 1 es suficientemente rápida; así como también la última etapa es extremadamente rápida y su contribución a la cinética del proceso es despreciable. Por consecuencia, la cinética de adsorción de un soluto sobre una partícula de adsorbente está determinada por la velocidad de transferencia del adsorbato a través de la película líquida externa (etapa 2) y por la velocidad de difusión del adsorbato al interior de la partícula del adsorbente (etapa 3).

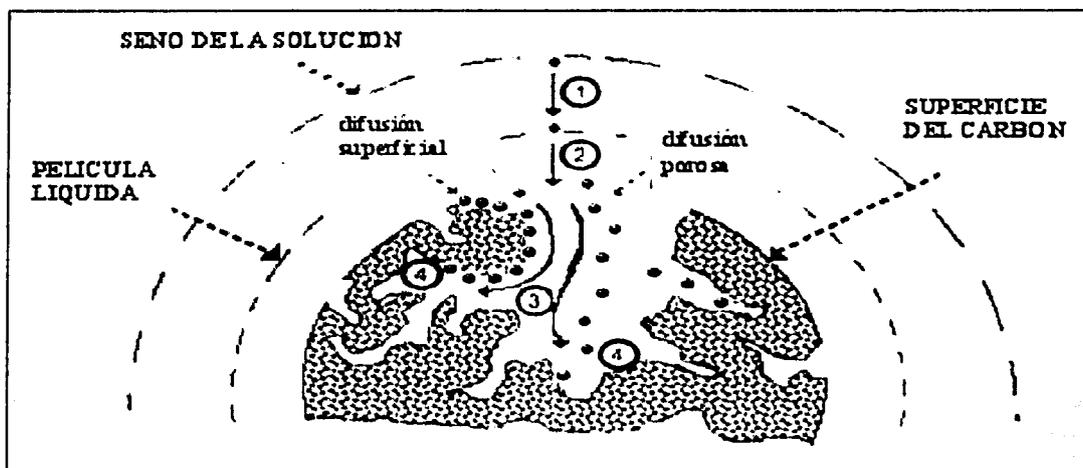


Figura 1.1 Mecanismo de adsorción (Weber y Smith, 1987).

1.1.3 Modelos de equilibrio

Generalmente la adsorción de sustancias en soluciones muestra las mismas características que la adsorción de gases.

En general para compuestos orgánicos, cuanto más alto es el peso molecular y/o compleja es la estructura de la molécula, mayor es la facilidad con que se adsorbe.



Existen expresiones matemáticas que describen las cinéticas de adsorción en función de cada una de estas 2 etapas limitantes. Cuando el equilibrio de la adsorción se establece, éste se puede representar por medio de diferentes expresiones matemáticas.

La modelización del equilibrio de adsorción consiste en representar, por ecuaciones matemáticas, el estado de equilibrio obtenido entre la solución (solvente y soluto) y el material adsorbente. Estas expresiones permiten, en teoría definir la cantidad máxima de soluto susceptible de fijarse sobre el adsorbente para una concentración dada en el solvente. La expresión matemática utilizada más comúnmente para describir el equilibrio de la adsorción es la isoterma.

1.1.3.1 Isotermas de adsorción

Es la ecuación que describe la relación existente en el equilibrio y a temperatura constante, entre la concentración del soluto presente en las fases líquida ó gaseosa y aquella fijada al adsorbente o fase sólida.

Si se pone en contacto una solución de concentración conocida C_0 con carbón activado se ve que la concentración disminuye hasta un valor de equilibrio C .

En cada sistema la cantidad adsorbida es función de 4 factores (Weber y Smith 1987):

- 1) Cantidad de adsorbente (fase sólida)
- 2) C_0 (Concentración) de adsorbato en la fase en contacto con la superficie
- 3) Temperatura
- 4) Tiempo

Si el tamaño de partícula del adsorbente es uniforme, esto es, si el adsorbente tiene un área



fija por unidad de peso, será lógico que la cantidad adsorbida a C_0 y T sea proporcional al peso del adsorbente. Debido a lo anterior, suele darse la cantidad adsorbida en peso, x , por unidad de peso del adsorbente. Así, x/m es el peso de sustancia adsorbida por m gramos de adsorbente o sólido.

Cuando se determina x/m en función de la concentración al equilibrio (a temperatura constante), al curva que resulta se llama isoterma de adsorción y tiene la forma de la figura 1.2.

Esta forma de curva indica que la capacidad de la superficie para adsorber es limitada, y que al aumentar la concentración del adsorbato, esta capacidad se acerca cada vez más a su límite. Este tipo de gráfica corresponde a isothermas experimentales de adsorción de monocapas.

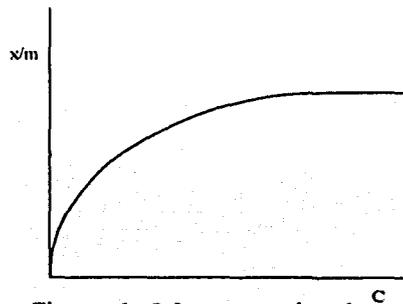


Figura 1. 2 Isotherma de adsorción

Se han observado en general 5 tipos de isothermas de adsorción. En todos los casos la cantidad de vapor adsorbido se incrementa gradualmente, conforme su presión parcial se incrementa, convirtiéndose en algún punto equivalente a una monocapa, pero tiende a una multicapa, la cual se convierte gradualmente en una fase condensada (Knaebel 1995).

Isotherma Tipo I

Es característica de la fisisorción de vapores por sustratos sólidos cuyos poros son lo suficientemente pequeños para evitar la formación de películas más espesas que la constituida



por una capa simple (Figura 1.3a). La adsorción de la mayor parte de los vapores (particularmente no polares) por carbón activado producen isothermas del tipo I, la cual a menudo se le denomina Tipo Langmuir, debido a que corresponde a isothermas experimentales de adsorción de monocapa; el resto de las curvas están asociadas con adsorción de multicapas.

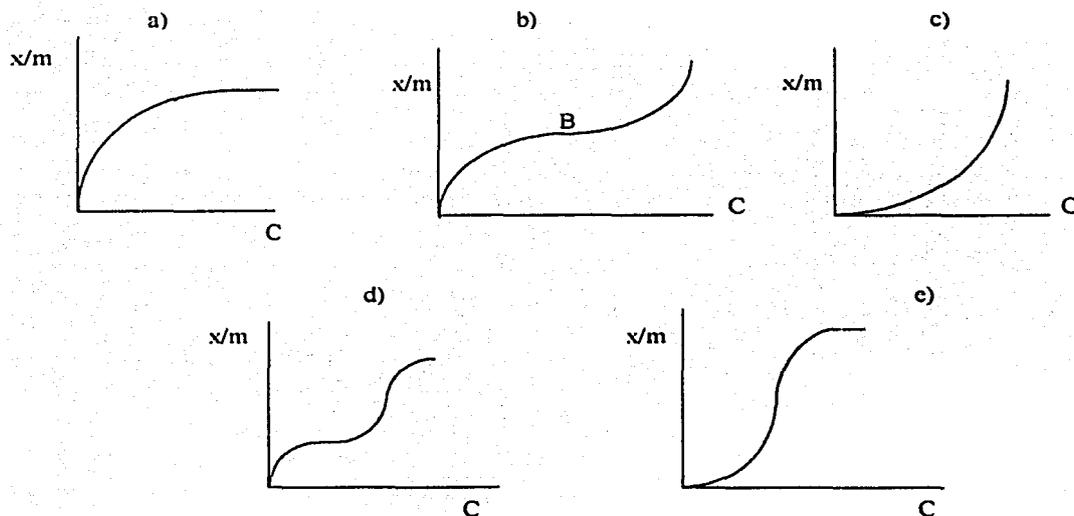


Figura 1.3 a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V.

Isoterma Tipo II

En forma de S (Figura 1.3b), es comúnmente encontrada en estructuras no porosas. En el punto B, ocurre un cambio repentino que indica la etapa en la cual se completa la cobertura de la monocapa. Si la fisisorción se realiza en capas múltiples de espesor indefinido, a presiones relativamente elevadas, se obtienen isothermas del Tipo II.



Isoterma Tipo III

Si el calor de adsorción de un gas o un vapor es menor que el calor de licuefacción, se observan las isotermas del Tipo III (Figura 1.3c). Esta es convexa sobre el intervalo y no muestra un punto B. Es relativamente rara y típica de un sistema donde las fuerzas de adsorción son relativamente débiles.

Isotermas Tipo IV

Si un sólido tiene poros de tamaño medio (20 a 500 Å de diámetro) proporciona las isotermas de adsorción del Tipo IV (Figura 1.3d), que se supone representan una combinación de la adsorción en capas únicas, la adsorción en capas múltiples y la condensación capilar. A valores bajos de P/P_0 la isoterma es similar al Tipo II, pero la adsorción se incrementa marcadamente a valores más altos de P/P_0 donde se verifica la condensación capilar.

Isotermas Tipo V

Si el calor de adsorción es pequeño, los sólidos que tienen poros diminutos producirán las isotermas del Tipo V (Figura 1.3d), que es similar al Tipo III, pero con condensación capilar que se observa para altos valores de P/P_0 . Es también relativamente rara y puede ilustrarse por las curvas para la adsorción de vapor de agua por carbón.

ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich se desarrolló originalmente sobre bases empíricas. Las hipótesis de este modelo establecen que la adsorción es de tipo físico, que no se verifica asociación de las moléculas después de su adsorción y que la superficie del adsorbente es heterogénea.

De acuerdo con la ecuación de Freundlich (1906), la cantidad de soluto adsorbido aumentaría al infinito en relación directa con un aumento de la concentración en el líquido o



de la presión en el caso de gases. Lo anterior representa, por consecuencia, una limitante de este modelo.

La ecuación de Freundlich se aplica frecuentemente a la adsorción de solutos en diluciones líquidas sobre sólidos.

En general esta ecuación no permite obtener buenos resultados para concentraciones elevadas de soluto, pero sus previsiones para soluciones diluidas son bastante aceptables. La forma general de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

donde q_e es el peso del soluto adsorbido por gramo de adsorbente, k_F y n son constantes y C_e es la concentración de soluto en la disolución.

La ecuación linealizada de este modelo es:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.2)$$

Las constantes k_F y n se calculan a partir de la ordenada al origen y la pendiente de un gráfica del $\ln q_e$ en el eje de ordenadas y $\ln C_e$ en el eje de las abscisas.

ISOTERMA DE LANGMUIR

En 1918, Langmuir utilizó un modelo simple de superficie del sólido para obtener una ecuación para una isoterma. Supuso que el sólido tiene una superficie uniforme, que no hay interacciones de las moléculas adsorbidas entre sí, que las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en centros específicos y que solo puede adsorberse una monocapa.



En este modelo, se verifica un equilibrio termodinámico entre la adsorción (caracterizada por una constante de velocidad k_1) y la desorción (caracterizada por una constante de velocidad k_2). Este equilibrio se traduce por la relación siguiente:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C(q_m - q) - k_2 q = 0 \quad (1.3)$$

En el equilibrio, la ecuación de Langmuir se escribe de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m * m * C_e}{1 + b * C_e} \quad (1.4)$$

En esta expresión “ q_m ” representa la capacidad máxima de adsorción y “ b ” es la constante de equilibrio de adsorción determinada como la relación entre las constantes de velocidad k_1 y k_2 .

Linealizando la ecuación se obtienen dos formas:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * b} * \frac{1}{C_e} \quad \text{Forma I} \quad (1.5)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * b} * C_e \quad \text{Forma II} \quad (1.6)$$

1.2 CARBÓN ACTIVADO

El término carbón activado comprende a toda una familia de sustancias, ninguno de cuyos miembros está caracterizado por una fórmula estructural definida y no pueden ser



identificados separadamente por análisis químico. Nuestra única base para su diferenciación son sus propiedades adsorptivas ya que, como es bien conocido, los carbones provienen de distintas materias primas y/o son elaborados por distintos procesos de activación por lo que tendrán distintas propiedades adsorbentes asociadas.

1.2.1 Propiedades Físicoquímicas

Estructura cristalina

La estructura del carbón activado se describe mejor como una malla cruzada de capas cristalinas no ordenadas, con enlaces cruzados por grupos de enlaces alifáticos. Los patrones de difracción de rayos X del carbón revelan que no es grafitico, permaneciendo amorfo debido a que la malla de enlaces cruzados al azar inhibe el reordenamiento de la estructura aún cuando se calienta hasta 3000°C. Esta propiedad del carbón activado contribuye a su aspecto único y predominante, que es la altamente desarrollada estructura interna del poro.

Area

El área específica de un carbón activado está predominantemente contenida en los microporos. De hecho, una partícula de carbón activado está constituida por una compleja red de poros los cuales han sido clasificados en microporos, mesoporos y macroporos.

El área específica del carbón activado se determina usualmente por medio de la aplicación del modelo de adsorción física de Brunaver-Emmett-Teller (BET), usando nitrógeno como adsorbato. Los productos típicos comerciales tienen áreas específicas dentro del intervalo de 500-2000 m²/g.

La capacidad de adsorción y velocidad de adsorción depende del área específica interna, de la distribución, forma y tamaño del poro. La macroporosidad del carbón es importante para la transferencia de moléculas en sitios de adsorción dentro de la partícula.



Porosidad

Los tamaños de poros se clasifican de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIPAC), como:

Microporos: menores de 2 nm

Mesoporos: entre 2 y 50 nm

Macroporos: mayores de 50 nm.

Los macroporos no contribuyen mucho al área específica total, pero sirven como conductos que permiten el paso del adsorbato al área específica de los mesoporos y microporos en donde la mayor parte de la adsorción toma lugar. La distribución de los microporos y macroporos depende del tipo de materia prima usada y del método de activación, así como también del agente activante.

La principal operación en la manufactura del carbón activado es el calentamiento de materiales que contienen carbón, así que los componentes volátiles que están presentes originalmente y los formados durante el calentamiento son destilados, dejando una estructura altamente porosa.

Grupos funcionales

Durante la activación se forman grupos funcionales, por medio de la interacción de radicales libres en la superficie del carbón con átomos como el oxígeno y el nitrógeno, ambos provenientes del centro del precursor o de la atmósfera. Los grupos funcionales confieren a la superficie del carbón activado una reactividad química que influyen sus propiedades adsorptivas.



Generalmente se considera que el carbón activado presenta una baja afinidad por el agua, lo cual constituye una importante propiedad con respecto a la adsorción de gases en presencia de humedad.

Además del área específica, la distribución del tamaño de poro y los grupos funcionales, otras propiedades importantes de los productos comerciales del carbón activado, incluyen el volumen del poro, la distribución del tamaño de partícula, la resistencia a la abrasión, la dureza y el contenido de cenizas.

Humedad

Un carbón activado es comúnmente valorado en base a muestras libres de humedad, si se almacena en un lugar húmedo, absorbe en el transcurso de unos meses una considerable cantidad de humedad dando la apariencia de estar seco. Cabe mencionar que, esta humedad no afecta la capacidad de adsorción.

Dureza

El carbón granular con muchos poros debe ser lo suficientemente duro para resistir los efectos de su manejo y el retrolavado de filtros. Una forma de probar su dureza es medir la cantidad de finos formados en una molienda ligera, como lo es usar bolas pequeñas de acero bajo condiciones fijadas arbitrariamente para efectuar el experimento.

Tamaño de partícula

Existen aplicaciones específicas para cada carbón con determinado tamaño de partícula, el carbón activado peletizado o granular de varios tamaños de malla (8X14, 8X30, etc.) son utilizados en la adsorción de gases y limitadamente para purificación de soluciones.



pH

El valor numérico del pH es afectado por las condiciones de tiempo y temperatura de extracción y la relación agua-carbón.

El pH con que se obtienen los carbones influye en el pH de la sustancia que se está tratando. Un carbón cercano a neutro es ideal para la caña de azúcar, en cambio para el azúcar de maíz es conveniente un pH entre 4 y 6, dependiendo de las condiciones individuales de operación.

Para un carbón con bajo contenido de cenizas, el pH depende de la temperatura a las cuales el carbón se produce; el pH aumenta con la temperatura en el rango de 20 a 900°C. Después de 900°C el pH baja.

1.2.2 FABRICACIÓN

La fabricación del carbón activado implica varias operaciones desde las más importantes como la activación y la carbonización, y otras menores, pero necesarias, como molienda, selección del tamaño de partícula, lavado y secado (Jiménez 1988).

Dependiendo del tipo de materia prima y del tipo de propiedades que se desean impartir al carbón activado, son importantes criterios de selección del método en particular para la fabricación de éste.

Los métodos de fabricación de carbón activado se pueden dividir en dos grupos según el agente activante:

- Métodos de activación que emplean gases para la activación, como CO₂, N₂, vapor de agua, óxidos de nitrógeno; se denominan "físicos".



- Métodos de activación que emplean sustancias químicas que son impregnadas a la materia prima cruda, se conocen como “químicos”.

La activación química se lleva a cabo antes de la carbonización, y la activación física después de ésta.

Tabla 1.1 Materias primas empleadas en la producción de carbón activado

ORIGEN MINERAL	ORIGEN VEGETAL	ORIGEN ANIMAL
Grafito	Tallo y mazorca de maiz	Sangre
Lodos acidos de petróleo	Bagazo	Huesos
Residuos de ferrocianuro de potasio	Cáscara y semilla de algodón	Pescados
Coque de petróleo	Cereales	
Lignita	Huesos de fruta	
	Lirio acuático	
	Cáscara de coco	
	Melaza	
	Cáscara de nuez	
	Cáscara de cacahuete	
	Desechos de hule	
	Aserrín	
	Cáscara de arroz	



Tabla 1.2 Agentes activantes de diferente origen empleados para la producción de carbón activado

ACTIVANTES FISICOS	ACTIVANTES QUÍMICOS
Dióxido de carbono	Acidos:
Hidrógeno	Clorhídrico
Bromuro y Cloruro de Hidrógeno	Fosfórico
Nitrógeno	Nítrico
Oxígeno	Sulfúrico
Oxidos de Nitrógeno	Azufre
Vapor de agua	Boratos
	Cianuros
	Cloruros:
	de Aluminio
	de Sodio
	de Zinc
	Fosfatos
	Hidróxido:
	de Calcio
	de Sodio
	Dióxido de Manganeso
	Sales:
	de Amonio
	de Níquel
	Sulfatos
	Sulfuros
	Tiocianatos



Activación y activantes

En la manufactura del carbón activado, el proceso de activación se refiere a la capacidad de desarrollar propiedades específicas que proporciona al carbón la capacidad de adsorber una gran variedad de sustancias en fase gaseosa o líquida. Estas propiedades desarrolladas durante la activación son la formación de centros activos.

Existe una gran variedad de materias primas que se pueden emplear para producir carbón activado. La tabla 1.1 ilustra algunos ejemplos de materias primas utilizadas para producir carbón activado.

Así como existe una gran variedad de materias primas también hay una gran variedad de activantes físicos y químicos (Tabla 1.2).

Activación química

La activación química se lleva a cabo antes de la carbonización. Durante la activación se forman los centros activos, que son los que proporcionan al carbón la capacidad de adsorber gran variedad de sustancias en fase gaseosa o líquida.

Estos centros activos formados dependen de variables que son: tiempo, tipo de activante y temperatura de activación.

El tiempo para la impregnación del activante químico sobre el material, puede variar desde los 15 minutos, hasta 1, 2 o 3 horas.

Las temperaturas de activación varían según el tipo de materia prima, pero no deben sobrepasar los 90 – 150°C, ya que se observa un descenso considerable en la actividad a consecuencia de un cambio rápido de la estructura y configuración del carbón mismo.



La acción del activante es proveer al carbón la capacidad adsorptiva, por deshidratación de las estructuras orgánicas, así como su oxidación y orientación a formar la estructura que con la carbonización adquirirá el carbón activado.

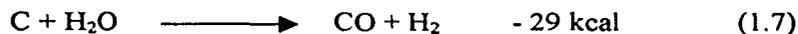
La formación del carbón se logra por pirólisis de la materia prima. La temperatura de carbonización de un material previamente activado varía desde los 400 a 900°C, en ausencia de aire.

La eliminación de cenizas tiene como finalidad, separar las sales inorgánicas, algunos iones como Zn, Fe, provenientes de los activantes, usando frecuentemente soluciones de HCl, H₂SO₄, HNO₃ diluidas según sea el caso. Es un parámetro muy importante ya que influye bastante en la calidad del carbón activado.

Activación física

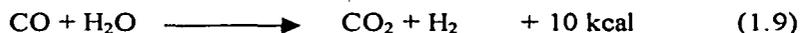
La activación física es un proceso a través del cual el producto carbonizado desarrolla una extensa área superficial acompañada de una estructura porosa de dimensiones moleculares. Esta etapa es generalmente efectuada a temperaturas entre 800 y 1100°C en presencia de un gas oxidante tal como vapor de agua, bióxido de carbono, aire o alguna mezcla de estos gases. La extensión de la gasificación depende de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación.

La gasificación del material carbonizado con vapor de agua y bióxido de carbono ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones endotérmicas:





La reacción del vapor de agua con carbón es acompañada de la reacción de formación de óxido de carbono la cual es catalizada por el carbón:



Puesto que las reacciones del carbón con vapor y con bióxido de carbono son ambas endotérmicas, el proceso de activación es dirigido por un preciso control de las condiciones en el horno. El calentamiento externo es requerido para dirigir las dos reacciones y mantener la temperatura de reacción.

1.2.3 Usos y aplicaciones

El carbón activado, dependiendo de su origen y del tipo de procesamiento usado para su activación, posee especificidad hacia su uso y aplicación. Es decir, por ejemplo, un carbón activado de origen vegetal, procesado con ácido fosfórico, da excelentes resultados en la refinación de azúcar; sin embargo, presenta dificultades en técnicas de la decoloración de glucosa; sin significar este hecho que, este carbón sea de mala calidad, sino que sencillamente hay carbones activados producidos por otros procedimientos que presentan características fisicoquímicas adecuadas (porosidad, tamaño de poro, etc), para la decoloración de la glucosa.

A continuación se presenta una lista no exhaustiva de las diferentes aplicaciones que tiene el carbón activado:



Purificación de azúcares

La purificación del azúcar de caña involucra un gran número de etapas. El suero que se obtiene del azúcar se pasa por un tratamiento de carbón de huesos o carbón activado para remover las impurezas, posteriormente el carbón se separa por filtración.

Bebidas alcohólicas

El uso del carbón activado remueve sustancias que causan el olor desagradable en los whiskys, rones y brandis. Su aplicación en whiskys jóvenes ejerce un mayor y más rápido mejoramiento cuando están almacenados, la maduración natural de un whisky consiste en el aumento de contenido de ácido y ésteres, estos aparecen en whiskys tratados con carbón activado.

Alimentos

Su uso constituye una parte integral del procesamiento de muchos productos alimenticios. Se usa en alimentos que se encuentran en estado líquido o pueden disolverse en un determinado disolvente.

Los usos más importantes del carbón activado en productos alimenticios son:

- Jugo de frutas
- Gelatinas
- Café
- Vinagre.

Purificación de aire

Muchos sistemas de aire acondicionado emplean carbón activado para reducir la concentración de olores y, así minimizar la cantidad de aire fresco que debe ser introducido.



El aire es circulado a través de delgados lechos de carbón activado granular. El diseño de la mayoría de los sistemas de aire acondicionado requiere que el lecho carbón no ofrezca resistencia apreciable al flujo de aire, por esta razón se usan camas delgadas. La pintura frecuentemente o el uso de insecticidas frecuentemente acortan la vida útil del carbón.

Recuperación de solventes

Para eliminar la contaminación por vapores, éstos pueden ser condensados por enfriamiento o por absorción en los líquidos adecuados, pero en la mayoría de los casos se utiliza la adsorción sobre carbón activado. Un sistema de carbón activado apropiadamente diseñado es seguro y fácil de operar, la operación puede ser realizada casi completamente de forma automática.

Tratamiento de agua

En la mayoría de las plantas purificadoras de agua, el carbón puede ser aplicado en una o varias etapas. La adsorción con carbón es un proceso de separación, donde predominantemente los contaminantes orgánicos, son físicamente atraídos a la superficie de las partículas de carbón activado.

El carbón activado se utiliza en forma granular y en polvo. En polvo se agrega directamente para mezclarlo con el agua y propiciar la adsorción de los organismos en sistemas e inhibir el proceso de degradación biológica. En forma granular es usado para remover compuestos orgánicos por medio de filtración.

1.2.4 Métodos de regeneración

La regeneración consiste en devolver al carbón su capacidad adsorbente eliminando al compuesto adsorbido. Existen varios métodos para lograr esto.



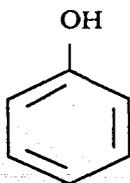
El primero se lleva a cabo por solventes y soluciones ácidas o básicas, lo cual resulta significativamente costoso, por lo que sólo en ciertos casos este procedimiento no es económicamente viable. El segundo consiste en desorber el contaminante del carbón saturado con un volumen pequeño de agua, lo cual lleva a concentrar el soluto con fines de recuperarlo.

El proceso de regeneración térmica involucra varias etapas, la primera de el secado a temperaturas entre 105 y 110°C, después de la etapa de secado se lleva a cabo un tratamiento a temperaturas entre 700 y 800°C, a estas temperaturas se produce la desorción de los compuestos orgánicos que son más volátiles y también ocurre la pirólisis de otros adsorbentes orgánicos. Por último se lleva a cabo la gasificación del residuo carbonoso. Esta gasificación es usualmente realizada utilizando vapor de agua a temperaturas entre 800 y 900°C.

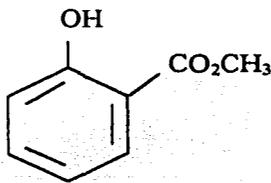
1.3 FENOL Y AZUL DE METILENO

1.3.1 Fenol

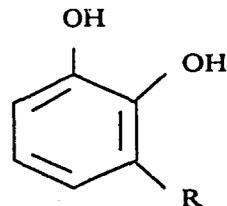
Los fenoles son compuestos con un grupo hidroxilo unido directamente a un anillo aromático, ArOH. Abundan en la naturaleza y sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos. Por ejemplo, el fenol mismo es un desinfectante general que se encuentra en el alquitrán de hulla; el salicilato de metilo es un agente saborizante y el linimento que se encuentra en el aceite de la gaulteria, alguna vez usado contra el reumatismo; y los urushioles son los principales constituyentes alérgicos del encino venenoso y de la hiedra venenosa.



Fenol



Salicilato de metilo



Urushiloes

1.3.1.1 Propiedades físicas y químicas

Fórmula: C_6H_5OH

Sinónimo: ácido carbólico, monohidróxido de benceno.

Peso fórmula: 94.11g/mol

Densidad: 1.0576

Punto de fusión: 40.9°C

Punto de ebullición: 181.8°C

El estallido de la Primera Guerra Mundial proporcionó los estímulos para la producción industrial de una gran cantidad de fenol sintético, necesario como materia prima para la manufactura del explosivo llamado ácido picrico (2,4,6-trinitrofenol). En la actualidad, se emplea para la manufactura de una gran variedad de productos, entre los que se incluyen resinas de baquelita y adhesivos para madera terciada.

Durante muchos años el fenol fue manufacturado por el proceso Dow, en el cual el clorobenceno reacciona con hidróxido de sodio a temperatura y presión elevadas. Sin embargo, en la actualidad se usa una síntesis alternativa a partir de isopropilbenceno (cumeno). Este reacciona con aire a alta temperatura para formar el hidroperóxido de cumeno



mediante un mecanismo por radicales, el posterior tratamiento con ácido produce fenol y acetona.

Además de usarse en resinas y adhesivos, el fenol también sirve como materia prima para la síntesis de fenoles clorados y de los conservadores de alimentos BHT (hidroxitolueno butilado) y BHA (hidroxianisol butilado). Así, el pentaclorofenol que se usa ampliamente para preservar la madera, se elabora por la reacción del fenol con un exceso de cloro. El herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) se produce a partir del 2,4-diclorofenol, y el antiséptico usado en los hospitales llamado hexaclorofeno, se obtiene a partir del 2,4,5-triclorofenol.

1.3.1.2 Toxicología

Limite de exposición permisible. (LEP)

El estándar actual de OSHA (Occupational Safety and Health Administration) para fenol es 5 partes de fenol partes por millón (ppm) de aire promedio sobre un turno de trabajo de 8 horas. Se podría expresar como 19 mg. de fenol por m³ de aire. (mg/m³). NIOSH (National Institute Occupational Safety and Health) ha recomendado que el limite de exposición permisible se cambie a un máximo de (20 mg/m³) promedio sobre un periodo superior de trabajo de 10 horas diarias, 40 horas por semana. El criterio de NIOSH se sugiere sea consultado más detalladamente.

Información de riesgos de salud.

Rutas de exposición.

El Fenol puede afectar la salud del cuerpo humano si se inhala o si tiene contacto con los ojos o la piel. Puede afectar el cuerpo si se traga. Puede entrar al cuerpo a través de la piel.

**Efectos de sobrexposición.****1. Exposición a corto plazo:**

El Fenol tiene un severo efecto corrosivo, cuando entra en contacto con los ojos, causa severos daños y ceguera, en lo que se refiere al contacto de la piel no causa daño pero si blanquea la piel. Puede causar quemaduras o envenenamiento. Los efectos sistemáticos pueden ocurrir de cualquier ruta de contacto especialmente después del contacto con la piel.

2. Exposición a largo plazo:

La exposición constante o prolongada al Fenol puede producir envenenamiento crónico. Los síntomas del envenenamiento crónico incluyen vómito, dificultad para tragar, diarrea, falta de apetito, dolor de cabeza, desmayo, mareo, orina oscura, confusión mental y posible erupción en la piel, daño en el hígado y decoloración de la piel.

Reporte de síntomas y padecimientos.

Se recomienda contactar a un médico si existe algún síntoma o padecimiento que se sospeche sea causado por la exposición al Fenol.

Recomendación de vigilancia medica.

El siguiente procedimiento médico debe estar disponible a todos los empleados quienes están expuestos al Fenol a elevados niveles de riesgo.

Prueba física inicial.

Una historia completa y prueba física: El propósito es detectar las condiciones preexistentes que puedan colocar al empleado en un incremento de riesgo y establecer una base para futuros monitoreos de salud.



Personas con antecedentes de convulsiones o anomalías de la piel, problemas respiratorios, hígado o riñón incrementa su riesgo en la exposición. Se sugiere mantener en vigilancia.

1.3.1.3 Normatividad

La norma que establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano es la NOM-127-SSA1-1994.

Límite permisible de calidad del agua para uso y consumo humano: 0.001 mg/L.

Las normas que establecen los límites máximos permisibles de fenol en descarga de aguas residuales a cuerpos receptores se presentan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Normas Oficiales Mexicanas en las que se solicita medición de fenol.

NORMA OFICIAL MEX	GIRO INDUSTRIAL	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE	
		PROM. DIARIO	INSTANTANEO
NOM-001-ECOL-1993	CENTRALES TERMOELÉCTRICAS	AUSENTE	AUSENTE
NOM-002-ECOL-1993	PRODUCTORAS DE CAÑA DE AZÚCAR	0.5 mg/L	0.75mg/L
NOM-003-ECOL-1993	REFINACIÓN DE PETRÓLEO Y PETROQUÍMICA	70 mg/L	85 mg/L
NOM-005-ECOL-1993	PLÁSTICOS Y POLÍMETROS SINTÉTICOS	0.5 mg/L	0.75 mg/L
NOM-014-ECOL-1993	TEXTIL	0.1 mg/L	0.2 mg/L
NOM-019-ECOL-1993	IMPREGNACION DE PRODUCTOS DE ASERRADERO	0.1 mg/L	0.2 mg/L



Actualmente a los giros industriales a los que se les exige la medición de fenol son:

- Elaboración de piezas plásticas automotrices.
- Cervecera.
- Automotriz.

1.3.1.4 Procesos de tratamiento de fenol en agua

A continuación se indican los procesos más comúnmente empleados en el tratamiento del fenol.

a) Adsorción en carbón activado

El proceso de adsorción consiste, en general, en la captación de sustancias solubles presentes en una solución por una interfase conveniente. La interfase puede encontrarse entre el líquido y un gas, un sólido u otro líquido.

El tratamiento del agua residual con carbón activado suele considerarse como un proceso de afinado del agua ya tratada por procesos de tratamiento biológicos normales. En este caso, el carbón se utiliza para eliminar parte de la materia orgánica residual disuelta.

b) Oxidación con ozono

En las aplicaciones del tratamiento avanzado del agua residual, la oxidación con ozono puede reducir la concentración de materia orgánica residual. Cuando se emplea la desinfección del agua residual constituye generalmente un beneficio adicional.

Se emplea para la remoción de compuestos de materia orgánica remanentes tras el tratamiento biológico, que están constituidos generalmente, por compuestos orgánicos



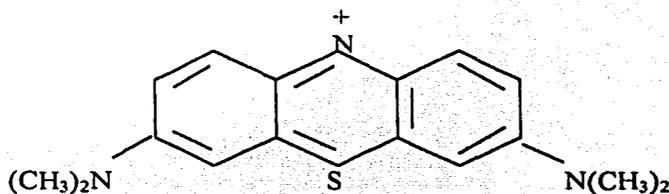
polares de bajo peso molecular y por compuestos orgánicos complejos dispuestos alrededor de la estructura anular del benceno.

1.3.2 Azul de Metileno

Es un colorante derivado de la fenotiazina. Por ser un compuesto colorido, es útil en determinaciones cuantitativas por colorimetría y fotometría.

1.3.2.1 Propiedades físicas y químicas

Fórmula:



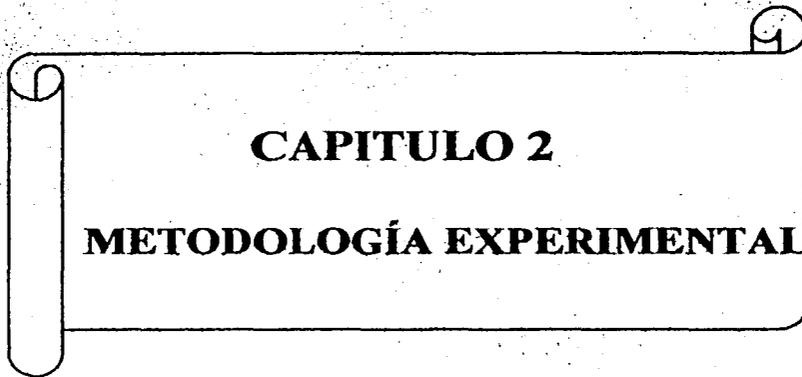
Peso fórmula: 373.90 g/mol

Punto de fusión: 190°C

Se emplea para teñir principalmente algodón, el lino y las sedas artificiales del tipo de celulosa regenerada, están formados por moléculas de celulosa neutra. Estas se combina con sustancias conocidas como colorantes sustantivos, como el azul de metileno, que se fijan por adsorción o por enlaces de hidrógeno en una cantidad determinada en parte por la compatibilidad de la molécula del colorante con las agrupaciones en el espacio en la fibra.



El azul de metileno se emplea en una de las pruebas de caracterización del carbón activado; ya que es un colorante catiónico que al ionizarse en solución acuosa se carga positivamente; así interactúan con grupos ácidos negativos y la cantidad de colorante adsorbida en la primera monocapa puede considerarse, en ausencia de otros factores, medida de la superficie total físicamente disponible y limitada únicamente por el tamaño del poro.



CAPITULO 2
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



2.0 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para la fabricación del carbón activado, justificando la selección de las materias primas empleadas, los agentes activantes, y las moléculas seleccionadas para adsorber. Asimismo, se presentan los sistemas experimentales y técnicas analíticas para la producción de carbón activado.

2.1. Materiales y reactivos

2.1.1 Materias primas

Coque de petróleo

La industria petroquímica genera una amplia variedad y una gran cantidad de residuos carbonáceos como el coque, cuya disposición final representa grandes problemas. Actualmente se produce en México 3,000 ton/día de coque de petróleo. Considerando estos volúmenes de producción, no se puede realizar una disposición de este residuo sin provocar un importante impacto ambiental. Por lo tanto, es necesario encontrar alternativas viables para su aprovechamiento.

Los procesos que pueden considerarse para darle una aplicación a este residuo son la gasificación, la producción de energía por combustión, la recuperación de metales de aguas contaminadas y la remoción de compuestos orgánicos, después de efectuar una transformación del coque de petróleo en adsorbente. Las dos primeras opciones confrontan severas limitantes tecnológicas debido al alto contenido de azufre en el coque (6% en peso). Por consecuencia, este residuo solamente puede encontrar aplicaciones en el área ambiental.



El coque es el residuo que resulta de la destilación del petróleo crudo. Se forma por descomposición de materiales pesados, ya sea del crudo o de materiales que polimerizan durante la destilación.

La temperatura de descomposición varía según el crudo. La descomposición se ha reportado desde temperaturas de 325°C hasta 850°C. Los compuestos polinaftalénicos, los asfaltenos y resinas son los que más se descomponen en coque.

Su uso más común es como combustible y en la industria para electrodos de carbón. El coque para uso industrial requiere estar libre de compuestos inorgánicos en especial de azufre. El coque por lo general tiene menos de 1% de cenizas, sales y el 5-10% de volátiles que se remueven con calcinación.

Cáscara de cacahuete

Las semillas del cacahuete se consumen en forma directa, sin cáscara, tostadas y saladas o en productos elaborados como dulces, pasteles, galletas, etcétera.

El aceite que constituye aproximadamente el 45% de la semilla, se aprovecha industrialmente para la elaboración de mayonesas, mantequilla e inclusive en jabonería fina, cosméticos, productos farmacéuticos, adhesivos, pinturas y lubricantes especiales. La pasta que se obtiene como un subproducto de la extracción del aceite por medios físicos, contiene 40% de proteínas y 22% de carbohidratos; se utiliza principalmente en raciones alimenticias para el ganado. De la pasta residual se obtienen también productos industriales como materiales plásticos, pinturas, adhesivos, emulsificantes, etcétera.

El follaje se proporciona al ganado, en forma de heno, como forraje verde o ensilado. Las cáscaras son utilizadas como combustible para calderas o para hacer furfural, el cual a su vez se convierte en nylon, o bien, como materia inerte en fertilizantes químicos y en alimentos o complemento de raciones para el ganado.



La producción nacional de cacahuete es de 80,000 ton/ año de los cuales el 35% es la cáscara. A nivel nacional treinta y una entidades producen cacahuete. La época de cosecha para el cacahuete es de octubre a noviembre.

2.1.2 Agentes activantes

En el capítulo anterior se enumeró una gran variedad de agentes activantes para producir carbón activado, para este estudio, se emplearon las siguientes sustancias químicas:

ZnCl₂ grado industrial, pureza 98%, marca REASOL.

H₃PO₄ grado industrial, pureza 85%, marca REASOL.

NaOH grado analítico, pureza 98.7%, marca J.T. Baker.

2.1.3 Productos para la caracterización fisicoquímica de carbón activado

Para la caracterización de los carbones activados se emplearon las siguientes sustancias:

Azul de metileno, pureza 99%, marca REASOL.

Yodo, pureza 99.8%, marca REASOL.

Tiosulfato de sodio 0.1N, pureza 99.8%, marca REASOL.

2.1.4 Adsorbentes

Se realizó una comparación de los carbones activados comerciales con los fabricados en el laboratorio.

Carbones fabricados:

Coque + ZnCl₂

Coque + NaOH

Coque + H₃PO₄

Cáscara de cacahuete + ZnCl₂



Tabla 2.1 Carbones activados comerciales evaluados en este estudio

	LQ1000	MD
Fabricante	CARBOCHEM	NOBRAC
Origen	Mineral	Madera
Activación	Física	Química
Dens. aparente	0.47 g/ml	0.26 g/ml
Dureza	75	-
Sup. específica	1100 m ² /g	1000 m ² /g
Índice de yodo	1050 mg/g	900 mg/g

2.1.5 Adsorbatos

Como adsorbatos se emplearon el Fenol grado industrial, pureza 99.9%, marca REASOL, y azul de metileno, pureza 99%, marca REASOL.

2.2 Sistemas experimentales

2.2.1 Proceso de producción de carbón activado

El equipo principal utilizado en el proceso de producción fue un horno prototipo elaborado en el Instituto de Ingeniería.

Este horno consta de las siguientes partes: un tubo de cerámica (mullita) de 60 cm de largo, 5.5 cm de diámetro externo y 5.0 cm de diámetro interno, resistencia de kanthal de 13.1 Ω , fibra de vidrio con una conductividad térmica de 0.06 W/m $^{\circ}\text{C}$, montados en un tubo de asbesto recubierto con cemento refractario.



La velocidad de calentamiento se controla variando el voltaje por medio de un Variac (autotransformador variable). La temperatura se mide por medio de un termopar tipo K (cromel/alumen). Los recipientes que se utilizaron fueron de cerámica, y colocados dentro de la cámara del horno.

Las bases teóricas, la construcción del horno y la operación del mismo se describen completamente en el ANEXO A.

2.2.2 Proceso de adsorción de carbón activado.

El proceso de adsorción se realizó en reactor batch con matraces de 250 mL. Cada reactor constó de un agitador magnético y tapas para cerrarlo y con esto evitar pérdidas por evaporación de la solución. La agitación de la mezcla carbón solución en los reactores se realizó mediante una parrilla de agitación de seis lugares, la cual constaba de un dispositivo para regular la velocidad.

2.3 Técnicas experimentales

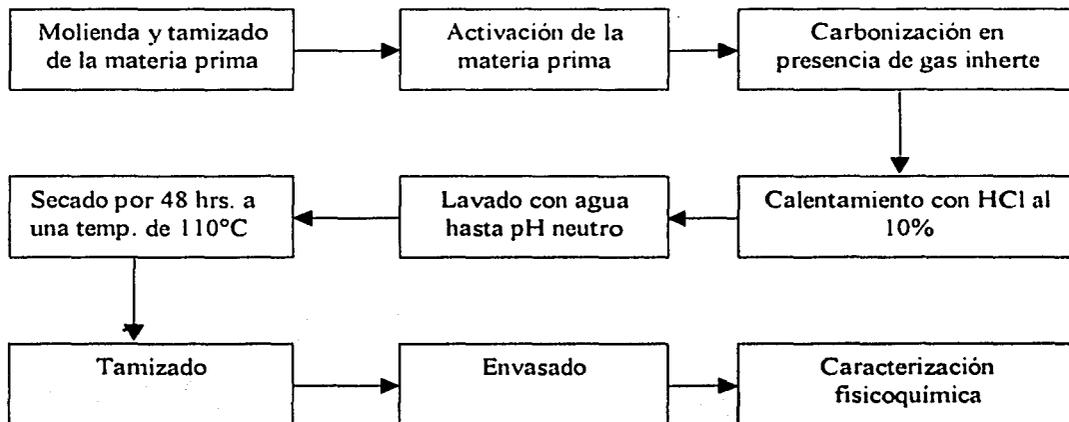
2.3.1 Fabricación de carbón activado

El proceso de fabricación de carbón activado involucra diversas operaciones entre las que se encuentran la molienda, tamizado, activación carbonización y secado.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama de bloques indicando todas las operaciones por las que debe pasar la materia prima para convertirse en carbón activado.



Figura 2.1 Diagrama de bloques para la fabricación de carbón activado



Molienda y tamizado

- Cáscara de cacahuete: se muele en un molino y se hace pasar por una malla #16 (1.19 mm).
- Coque de petróleo: se utiliza sin moler, ni tamizar.

Activación

La activación se lleva a cabo por impregnación de la sustancia activante a un tiempo y temperatura seleccionados, sobre la materia prima.

Las soluciones se deben preparar a las siguientes concentraciones:

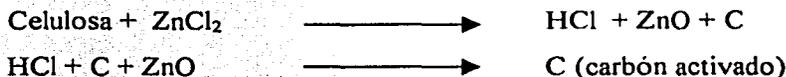
ZnCl ₂	50% en peso
H ₃ PO ₄	1:1 (v/v)
NaOH	50% en peso.



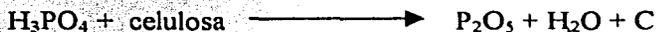
La relación de la materia prima y el agente activante es de 50:50.

Se pesan 15 g de la materia prima y se le adiciona una solución del agente activante a emplear; ZnCl_2 (15 mL), NaOH (15 mL), o H_3PO_4 (15 mL). Esta mezcla se calienta en un baño de vapor a una temperatura constante de 90°C por un tiempo de 3 horas.

El ZnCl_2 efectúa sobre la materia prima una deshidratación y durante el calentamiento hace que se verifique una carbonización completa de las sustancias orgánicas. En la reacción se forma óxido de zinc que se introduce a la red molecular del carbón al llegar a su punto de fusión, durante la formación del carbón activado. La reacción que explica el proceso es la siguiente:



El ácido fosfórico ataca a la materia orgánica produciendo P_2O_5 , H_2O y carbón activado.



El pentóxido de fósforo (P_2O_5) se puede recuperar al tratar el carbón obtenido con agua, y volver a obtener el ácido fosfórico.



Carbonización

La materia prima se carboniza en el horno. Para que se lleve a cabo de forma adecuada la carbonización es necesario pasar un gas inerte dentro del tubo del horno; en este caso se



empleó el nitrógeno. La materia prima se coloca en recipientes de cuarzo, y se coloca dentro del horno.

La temperatura de carbonización varía de acuerdo a la materia prima y al agente activante empleado.

Para la cáscara de cacahuete se aplicó un tiempo de 30 minutos a una temperatura de 700°C, con el fin de obtener una carbonización óptima. Para el coque de petróleo se empleó un tiempo de 30 minutos a una temperatura de 800°C.

Concluida la carbonización, se deja enfriar el horno con una alimentación continua en el horno de gas inerte, hasta alcanzar una temperatura de 300°C.

Tratamiento con HCl al 10%

Se saca el carbón activado del horno y se coloca en vasos de precipitados. Posteriormente, se le adicionan 20mL de HCl al 10% y se deja 15 minutos en ebullición y agitación constante.

Lavado

Se filtra a vacío y se lava con agua destilada hasta obtener un pH neutro en el agua.

Secado

El secado se lleva a cabo en una estufa eléctrica a una temperatura superior a los 110°C por 48 horas. Al final de este tiempo, se retira de la estufa y se coloca en un desecador, evitando que el carbón tenga contacto con el ambiente porque adquiriera humedad.

Tamizado

El carbón es tamizado para tener un tamaño uniforme de carbón.



Envasado

Por último se coloca en recipientes y se guarda perfectamente cerrado hasta que se utilice en las pruebas analíticas de caracterización y adsorción.

2.3.2 Proceso de adsorción

En el proceso de adsorción en reactor batch, se aplicó la técnica "point by point". Los parámetros variables fueron la dosis de los adsorbentes producidos y el tipo de carbón activado (comercial o fabricado en el laboratorio).

Para el proceso de adsorción, el carbón activado se muele y se tamiza por la malla #325 hasta que pase un 95%.

Se pesaron varias dosis de carbón activado molido y tamizado y se colocaron en varios matraces iguales. A cada matraz se le adicionaron 200 mL de la muestra de agua a tratar.

Se pusieron los matraces en agitación magnética y a temperatura ambiente (20°C) por 24 hrs. Después de transcurrido ese tiempo de agitación, se filtra por separado el contenido de cada matraz, a través de filtros Swinnex de 25mm de diámetro, utilizando papel filtro GF/A circles 24mm θ Whatman. Finalmente se cuantifica el fenol y azul de metileno residual en el filtrado.

La concentración inicial y las dosis aplicadas para la adsorción de fenol y azul de metileno se presentan a continuación:

Adsorción de fenol

Solución de agua con fenol de 100 mg/L

Las dosis de carbón activado fueron: 0.25 g, 0.50 g, 0.75 g y 1 g.



Adsorción de azul de metileno

Solución de azul de metileno a una concentración de $6 \cdot 10^{-4}$ g/ml

Las dosis de carbón activado fueron: 0.01 g, 0.02 g, 0.03 g, 0.04 g y .05 g

2.4 Técnicas analíticas

2.4.1 Caracterización fisicoquímica

Las técnicas de caracterización de los carbones activados se realizarán de acuerdo a lo estipulado por las correspondientes normas ASTM para índice de yodo, azul de metileno para determinar área superficial, humedad y pH.

En el análisis de carbón activado se utilizaron las técnicas analíticas que se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Técnicas analíticas para la caracterización de carbón activado

TÉCNICA ANALÍTICA	NORMA ASTM
Humedad	D-2867
pH	D-3838
Cenizas totales	D-2866
Índice de yodo	D-4607
Azul de metileno para área superficial	D-3037

Cada una de estas técnicas se describe completamente en el ANEXO B.



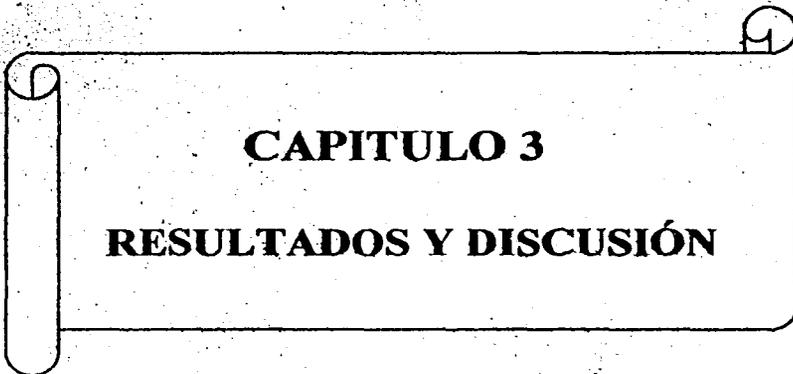
2.4.2 Análisis de microscopía electrónica

Con el fin de observar la morfología y detalles de la superficie de las partículas de los materiales se realizó un estudio de los carbones activados en microscopio electrónico de barrido. El estudio se efectuó en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido, marca PHILIPS XL20, que funciona con un voltaje de aceleración de 15 Kvolts y está equipado con espectroscopia (E.D.S Energy Dispersed Spectroscopy). Estas características permiten al equipo realizar un análisis químico cualitativo de las muestras observadas.

2.4.3 Determinación de fenol y azul de metileno

El fenol y azul de metileno se determinaron de acuerdo a la técnica de espectrofotometría UV-Vis.

La metodología se describe completa en el ANEXO C.



CAPITULO 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio experimental realizado sobre la producción de carbón activado a partir de materiales económicos (coque de petróleo y cáscara de cacahuete) y, su aplicación para remover fenol y azul de metileno contenidos en agua.

La eficiencia de la activación se evaluó con base en una caracterización fisicoquímica comparativa entre los carbones activados producidos y dos de tipo comercial. La eficiencia de la adsorción de fenol y azul de metileno se determinó en función de los coeficientes de las isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir calculadas para los carbones activados producidos y los comerciales.

Finalmente, en este capítulo se presenta un estudio económico de la factibilidad de producir carbón activado a partir de los dos materiales de desecho seleccionados. El precio unitario de producción se comparó con respecto a los costos de algunos carbones disponibles en el mercado mexicano.

3.1 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

3.1.1 Caracterización fisicoquímica

La tabla 3.1 resume los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de las materias primas empleadas (coque de petróleo y cáscara de cacahuete), de los carbones producidos y de los adsorbentes de tipo comercial seleccionados.



Tabla 3.1 Características fisicoquímicas de materiales adsorbentes

Clave	Material	Índice de yodo (mg/g)	Índice de azul de metileno (mg/g)	Área Superficial (m ² /g)	pH	Contenido total de cenizas	% Rendimiento
LQ1000	Carbón comercial	492	233	435	6.5	11.7	--
MD	Carbón comercial	485	185.2	370.4	6.2	--	--
CP	Coque de petróleo	4	52.7	0.3	3.9	13.4	--
CPCZ	Coque + ZnCl ₂	73	146.3	16.3	3.5	10.9	84.7
CPHS	Coque + NaOH	42	203	35.4	9.4	12.3	83.9
CPAF	Coque + H ₃ PO ₄	57	160	31.6	2.7	6.6	80.9
CC	Cáscara de cacahuete	26	79.6	83.2	--	--	--
CCCZ	Cáscara de cacahuete + ZnCl ₂	233	245	189	4.5	--	73.5

Si consideramos las tres primeras propiedades (índices de yodo y azul de metileno y área específica), a partir de esos resultados podemos observar que, de manera general, la activación química de coque y de cáscara de cacahuete aumenta de manera significativa las propiedades adsorptivas de estos materiales. En efecto, en el caso del coque después de la activación, el índice de yodo aumenta de 10 a 18 veces, el índice de azul de metileno aumenta de 2.8 a 3.9 veces y el área aumenta de 5 a 118 veces, en función del agente químico



activante. La activación de la cáscara de cacahuete con $ZnCl_2$ mostró resultados que son comparables a los mencionados para el coque de petróleo.

Por otra parte, es importante mencionar que dos de estas tres características determinadas a los carbones activados producidos (índice de yodo y área) son 10 veces inferiores a los valores obtenidos para los dos carbones activados comerciales. El único parámetro comparable entre los carbones activados producidos en este estudio y los comerciales es el índice de azul de metileno. Lo anterior indica la predominancia de macroporosidad, la cual es comparable entre los 2 grupos de adsorbentes evaluados, lo que favorece la adsorción de macromoléculas (tipo colorantes) es decir, el tamaño de los poros (macroporos) de los adsorbentes y el de las moléculas de azul de metileno permiten tener una mayor interacción de fuerzas de atracción de Van der Waals entre el adsorbato y los sitios activos para la adsorción.

3.1.2 Análisis de características superficiales de adsorbentes en microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM)

El estudio en microscopio electrónico de barrido (SEM) permitió observar de manera clara las diferencias superficiales que se produjeron en las partículas de coque como una consecuencia del ataque de los diferentes agentes activantes evaluados. Las fotos (3.1a) a (3.1f) permiten comparar detalles de las características superficiales observadas en microscopio electrónico de barrido para el carbón activado comercial (LQ1000) y para los diferentes adsorbentes producidos. Cabe mencionar que las imágenes presentadas se seleccionaron de una serie de fotografías tomadas de estos materiales y, son representativas para ilustrar las principales características de los adsorbentes estudiados en microscopio.

La foto 3.1a) muestra dos granos de coque de petróleo activados con ácido fosfórico. Esta imagen ilustra la diferencia de reactividad que presentan entre sí ambos granos, ya que tiene una partícula no afectada por el proceso de activación y otra que muestra un claro ataque en



su superficie. El grano no afectado muestra una superficie lisa, sin porosidad, con relieves y manchas negras, blancas y grises repartidas en diferentes zonas de la partícula. Las manchas de color negro son grietas superficiales que se produjeron como resultado del ataque del agente activante (cloruro de zinc), como se puede apreciar en la foto 3.1b.

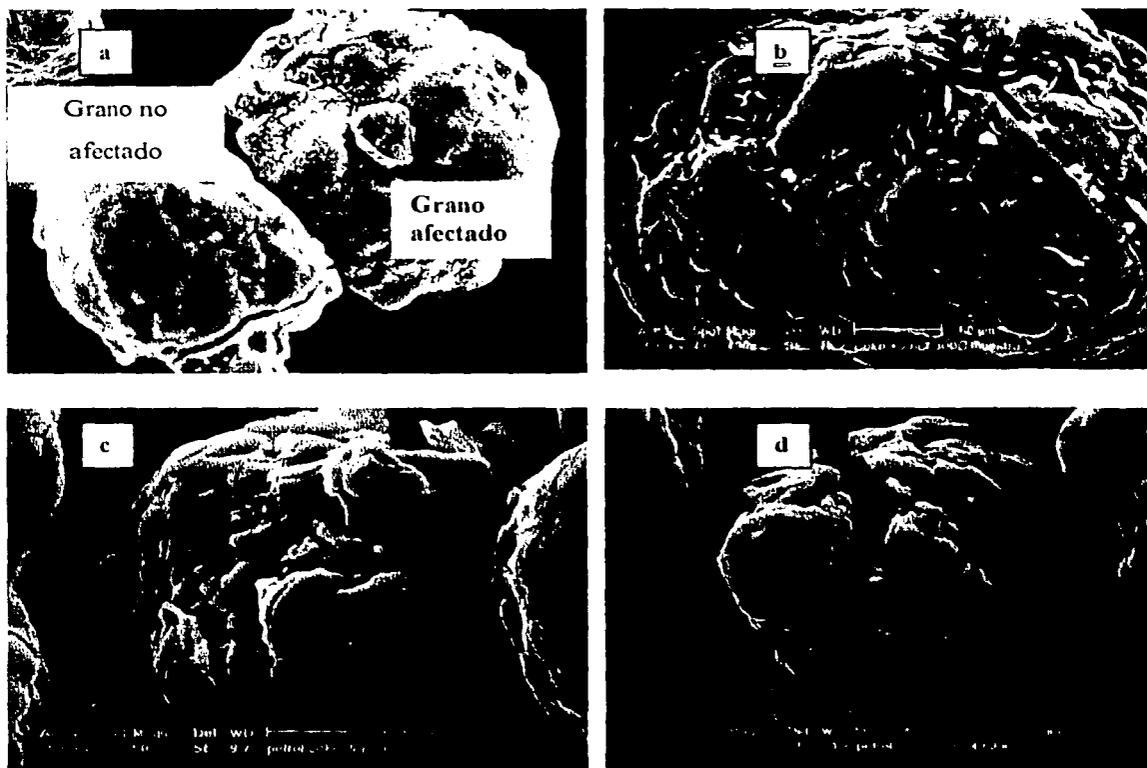


Foto 3.1a) Granos tratados con ácido fosfórico que muestran el efecto de la diferencia de reactividad de las partículas, b) Partícula de coque activado con $ZnCl_2$, c) Partícula de coque activado con $NaOH$, d) Partícula de coque activado con H_3PO_4 .



El ataque del ácido fosfórico origina una fisuración más general y profunda de la superficie de la partícula (Foto 3.1c). En esta imagen se aprecia más claramente que el ataque se inicia en las zonas más oscuras, formando como consecuencia un gran número de fisuras. Posteriormente, estas fisuras se extienden más profundamente lo que origina un fenómeno de desprendimiento de las capas concéntricas que forman la partícula de coque. Este efecto se muestra en la foto 3.1d, la cual presentan una partícula activada con ácido fosfórico. Otras partículas activadas con hidróxido de sodio y cloruro de zinc muestran el mismo fenómeno, lo cual permite inferir un mismo mecanismo de ataque en diferente grado. El agente activante más fuerte es el ácido fosfórico, seguido por el hidróxido de sodio y el cloruro de zinc. Este mecanismo se puede observar también en la foto del carbón comercial evaluado (foto 3.1e) y la de cáscara de cacahuate activado con cloruro de zinc (foto 3.1f). En las partículas de estos materiales se observa una porosidad significativa.

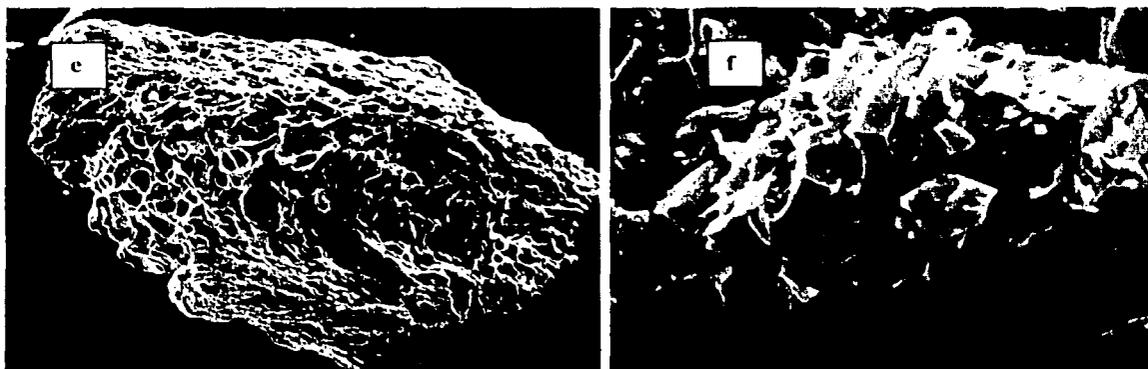


Foto 3. 1e) Partícula de LQ1000 (carbón activado comercial) y f) Partícula de cáscara de cacahuate activada con $ZnCl_2$.

En las siguientes seis fotos se comparan partículas de coque activado con ácido fosfórico y del carbón comercial LQ 1000 de origen mineral. Las fotos 3.2a-3.2b presentan una vista general de las partículas de coque activado y de los granos del carbón activado LQ 1000. Las partículas del coque activado presentan una forma más esférica y lisa con respecto al



LQ1000. Esto se puede apreciar mejor en las fotos 3.2c y 3.2d, en las que se presentan respectivamente partículas de coque activado y de LQ 1000. En la foto 3.2c se puede observar también la presencia de algunas grietas sobre la superficie de coque activado, lo que es una indicación de porosidad. En el LQ 1000 esta porosidad es más evidente, debido a la cantidad significativa y homogénea de poros que presentan en su superficie los granos de este adsorbente.

La presencia de estas grietas sobre las partículas del coque activado no es homogénea, se observa principalmente sobre las zonas más oscuras o de bajo contenido de carbono. Lo anterior permite proponer que el ácido fosfórico ataca primero estas zonas, penetrando posteriormente las capas más profundas de las partículas de coque. El ataque del ácido fosfórico sobre estas áreas origina la formación de mesoporos como se observa en la foto 3.2e.

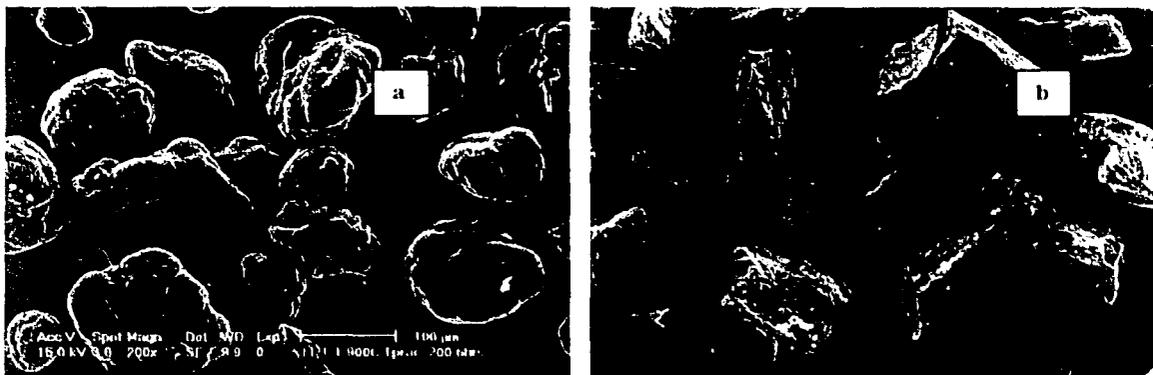


Foto 3.2. a) Partículas de coque activado con ácido fosfórico, b) Partículas de carbón activado comercial LQ 1000.

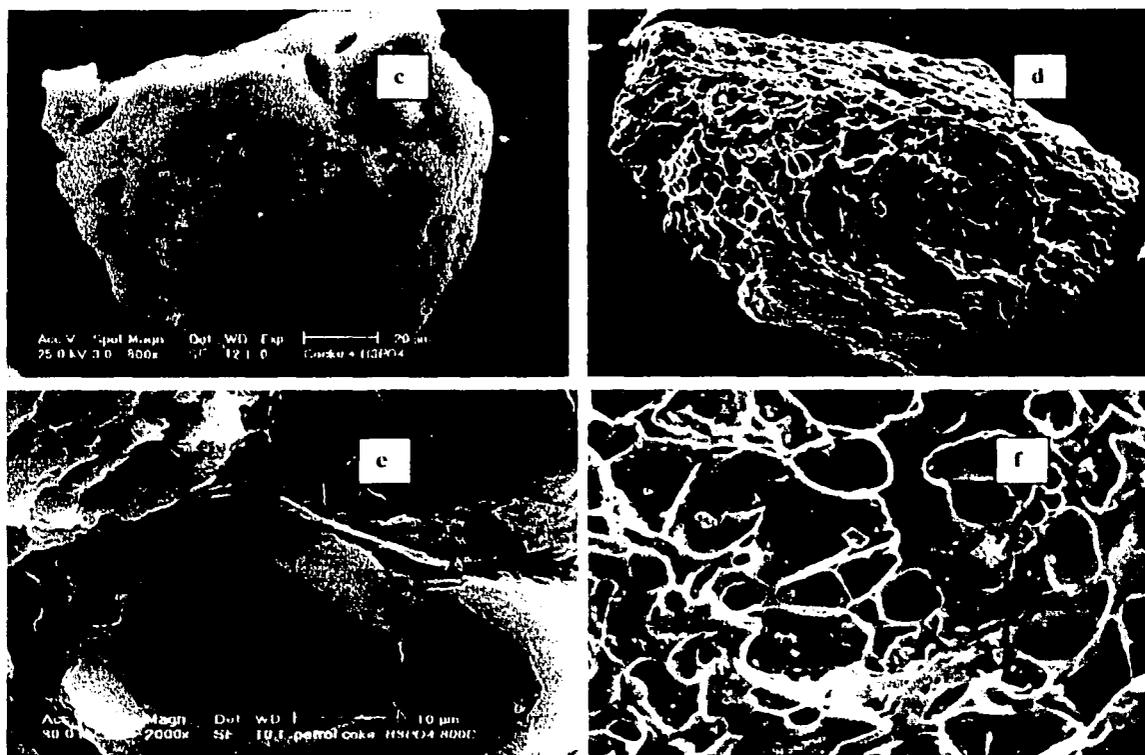


Foto 3.2 d) Grano de carbón activado comercial LQ 1000, e) Detalle de la superficie de partículas de coque activado, f) Detalle de la superficie de partículas de LQ 1000.

Un aspecto interesante de las observaciones es el hecho que las zonas oscuras del coque son atacadas primero. Una herramienta útil para explicar la formación de contraste observada en el microscopio electrónico, es el concepto de electrones secundarios. Mientras los electrones secundarios son principalmente influenciados por la superficie topográfica, ellos también experimentan la influencia de la densidad del material. La topografía de las regiones oscuras indica que éstas son menos elevadas que las blancas, pero la diferencia es insuficiente para completar la explicación de la variedad en el contraste.



Debido a que el material contiene principalmente carbono y azufre, una distribución no homogénea de ambos elementos debe ser la responsable por esta diferencia de brillo. Para explicar este efecto, fueron usadas dos técnicas complementarias. La primera consiste en una medición precisa de EDS en dos puntos contiguos del grano de la superficie (en ambas de zonas), eliminando tan bien como fue posible la influencia de la superficie inclinada y los efectos topográficos, los cuales afectan la detección de los rayos-X. El segundo método consiste en una representación completa del área de un grano de coque por escaneo de su superficie para determinar la presencia de S y C. Los resultados se presentan en las fotos (3.3a) a (3.3d).

La foto 3.3a presenta una imagen electrónica secundaria de una partícula de coque activada con hidróxido de sodio. El grano fue muy afectado por este proceso. Las zonas iluminadas y oscuras se distinguen claramente.

La figura 3.3b muestra la distribución homogénea del azufre sobre la superficie, en las zonas claras y oscuras. La figura 3.3c permite observar que las zonas iluminadas son áreas de alta densidad de carbono, esto puede ser explicado asumiendo una diferencia de configuración química de las moléculas de carbono en ambas zonas. La figura 3.3d, compara dos espectros diferentes obtenidos usando una corriente modelo constante en zonas, las cuales son topográficamente similares. El eje vertical representa conteos por segundo y el horizontal es eV. No se realizó ningún tratamiento de datos, la coincidencia de los picos de azufre en ambas zonas fue completamente al azar.

Los resultados de ambas técnicas indican la misma tendencia. Los puntos medidos de la composición indican que, mientras los picos del azufre de las zonas claras y oscuras coinciden perfectamente, los picos de carbono difieren significativamente. El mapeo con rayos-X de ambas señales muestran que la imagen del carbono reproduce el contraste del electrón secundario bastante bien, mientras el mapa del azufre solo reproduce las características



topográficas más significativas. Esto prueba que las diferencias en el brillo se debe a diferencias en la densidad del componente de carbono, mientras el azufre se distribuye homogéneamente sobre todo el material.

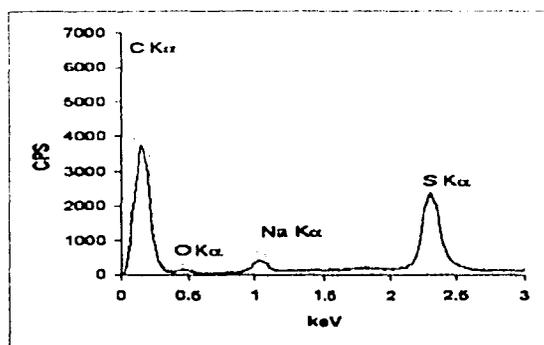
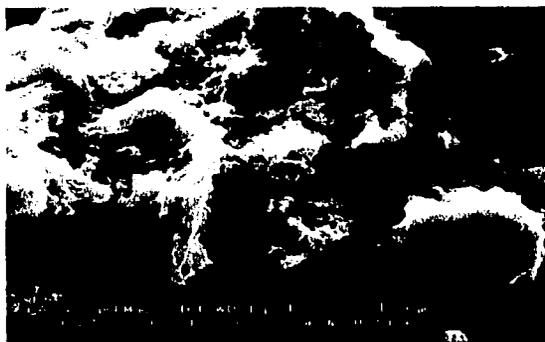


Foto 3.3a) Grano de coque activado con NaOH b) Mapa del azufre con señal K α obtenido por EDS, que corresponde al grano de la foto 3.3a. c) Mapa del carbono con señal K α obtenido por EDS. d) Espectro EDS de las zonas brillantes (línea gris) comparado con las zonas oscuras (línea negra) observadas en la foto 3.3a.



3.2 PROCESO DE ADSORCIÓN

La representación y análisis de los resultados se realizó con base en los valores determinados para las constantes de las isoterma de Langmuir (q_m = capacidad máxima de adsorción) y Freundlich (K , n).

3.2.1 Fenol

Como se puede observar en la tabla 3.2 los coeficientes de regresión (R^2) se sitúan dentro de un intervalo aceptable, entre 0.87 y 0.99, con un valor promedio de 0.95 para Langmuir y Freundlich. Por lo que se puede concluir que el fenómeno es correctamente descrito por los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Tabla 3.2 Constantes de Langmuir y Freundlich de fenol para diferentes adsorbentes.

Clave	LANGMUIR 2		FREUNDLICH		
	q_m (mg/g)	R^2	K (mg/g)	$1/n$ (L/mg)	R^2
LQ1000	151.2	0.90	41.42	0.41	0.92
MD	197.54	0.98	64.99	0.51	0.97
CP	28.96	0.94	43.2	0.38	0.98
CPCZ	124.26	0.99	66.83	0.25	0.97
CPHS	41.02	0.93	34.49	0.61	0.99
CPAF	117.08	0.93	27.9	0.42	0.87
CCCZ	114.49	0.99	36.22	0.40	0.99

En el caso de Langmuir, los materiales que presentan los valores más elevados de la capacidad máxima de adsorción de fenol son los dos comerciales MD y LQ1000, y tres de los



producidos (CPCZ, CPAF y CCCZ). Mientras que el CP y el CPHS tiene poca capacidad de adsorción.

Esto se debe a que los primeros cinco carbones presentan una mayor mesoporosidad, o mayor área disponible (como se verá en las fotos del estudio en microscopio electrónico) con respecto al CP y CPHS, lo que favorece la eficiencia de adsorción de fenol para estos materiales.

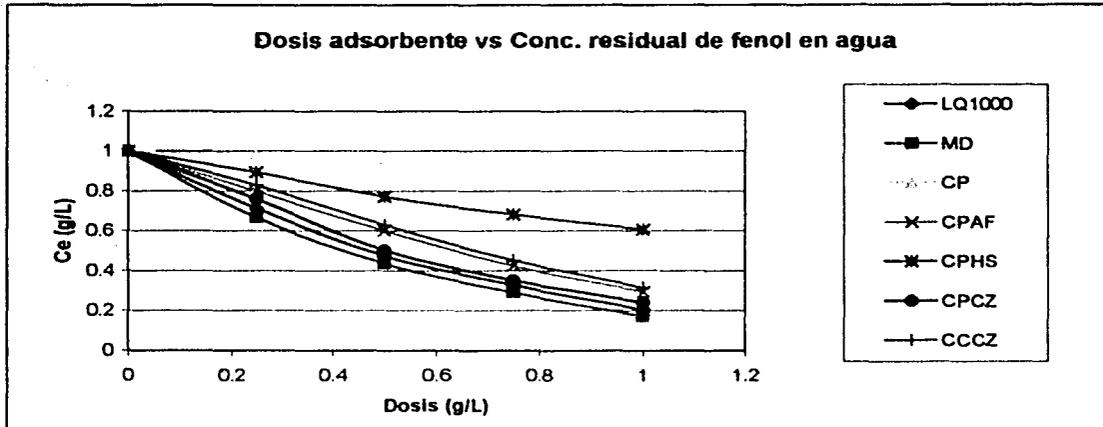
Si se consideran los valores de las constantes de la isoterma de Freundlich se debe partir de la base que conforme el valor de K aumenta, la capacidad de adsorción del carbón se incrementa para un compuesto dado. La pendiente ($1/n$) caracteriza la variación de la capacidad de adsorción en función de la concentración al equilibrio. Para un mismo valor de K y a una pendiente mayor, mejor será la capacidad de adsorción de carbón activado para concentraciones residuales de soluto. Por lo tanto, se puede concluir que el MD, CPCZ, y CPAF son los mejores adsorbentes del grupo evaluado, para remover este compuesto del agua.

En la gráfica 3.1 se ilustran los resultados obtenidos de la concentración residual de fenol en agua, para diferentes carbones activados, en función de la dosis aplicada de adsorbente.

Las curvas de la gráfica 3.1 permiten observar 3 grupos principales de perfiles de adsorción de fenol en función de la dosis de carbón activado aplicada. El primer grupo compuesto por el CP que para cualquier dosis aplicada la concentración residual al equilibrio (C_e) es la misma, es decir, el perfil obtenido es una recta paralela al eje de las "x" lo que indica que en el intervalo de dosis evaluado este adsorbente no es eficiente para remover fenol. El segundo grupo se compone del CPHS cuyo perfil de C_e en función de la dosis es de una eficiencia media comparada con el perfil del tercer grupo compuesto por 5 carbones activados (MD, LQ1000, CPCZ, CPAF y CCCZ). Este último grupo presenta curvas con pendientes



media comparada con el perfil del tercer grupo compuesto por 5 carbones activados (MD, LQ1000, CPCZ, CPAF y CCCZ). Este último grupo presenta curvas con pendientes importantes, es decir, eficiencias elevadas de adsorción de fenol para el intervalo de dosis evaluado.



Gráfica 3.1 Resultados obtenidos de la concentración residual de fenol en agua.

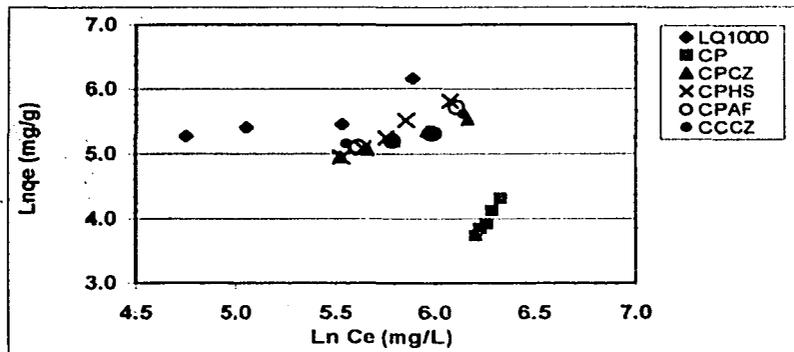
3.2.2 Azul de metileno

La figura 3.2 muestra las isotermas de adsorción de azul de metileno obtenidas, según el modelo de Freundlich, para los diferentes adsorbentes evaluados.

En esta gráfica se puede observar claramente, por una parte, un incremento significativo de la capacidad de adsorción de azul de metileno después de una activación del coque de petróleo (CP) con los tres agentes activantes utilizados (ácido fosfórico, cloruro de zinc e hidróxido de sodio). Por otra parte, las capacidades de adsorción de los diferentes adsorbentes producidos (CCCZ, CPAF, CPCZ y CPHS) son similares a los valores obtenidos



con un carbón activado comercial tipo mineral lignítico (LQ1000). Lo anterior, puede atribuirse al desarrollo de una macro-porosidad y, particularmente meso-porosidad en las materias primas utilizadas (como podrá observarse en el análisis de las características superficiales de los adsorbentes con microscopio electrónico de barrido), además de una actividad para adsorber moléculas con las características fisicoquímicas que presenta el azul de metileno.



Gráfica 3.2 Isotermas de adsorción de azul de metileno

Con base en estos resultados, se puede mencionar que los carbones activados obtenidos en este estudio presentan *a priori* una factibilidad técnica elevada para tratar aguas contaminadas con compuestos similares al azul de metileno. la factibilidad global debe también considerar el aspecto económico, es decir, los costos del adsorbente. este aspecto se determina en el inciso 3.3 estudio económico del proceso de producción de carbón activado.

3.3 ESTUDIO ECONÓMICO.

En esta parte se presentan los resultados de los cálculos realizados para determinar los costos de producción de carbón activado, a partir de cáscara de cacahuate o coque de petróleo. Empleando como agentes activantes ácido fosfórico, cloruro de zinc e hidróxido de sodio.



Tabla 3.3 Balance de materia de la planta productora de carbón activado

Corrientes	1	2	3	4	5	6
Flujo (kg/h)	1666	1666	1666	1666	1666	1666
Composición	C. C 100%	C. C 100%	C. C 100%	C. C 100%	C. C 100%	Gas 100%
Temperatura	32°C	32°C	32°C	32°C	32°C	32 °C
Corrientes	7	8	9	10	11	12
Flujo (kg/h)	333	750	583	583	583	641
Composición	Gases	residuo	C. T. 100%	C. T. 100%	C. T. 100%	C. T. 100%
Temperatura	400°C	400°C	400°C	40°C	40°C	40°C
Corrientes	13	14	15	16	17	18
Flujo (kg/h)	641	58	58	583	741	741
Composición	C. T. 100%	C. T. 100%	C. T. 100%	C. T. 100%	C. T. 90% C 10%	C. T. 80% C 20%
Temperatura	40°C	40°C	40°C	40°C	32°C	32°C
Corrientes	19	20	21	22	23	24
Flujo (kg/h)	116	675	208	883	883	883
Composición	Agua	C.T 90%	ZnCl ₂	C.T. ZnCl ₂	C. A. 90% Max	C. A. 90% Max
Temperatura	150°C	150°C	32°C	40°C	800°C	40°C
Corrientes	25	26	27	28	29	30
Flujo (kg/h)	883	883	971	88	88	883
Composición	C. A. 90% Max	C. A. 90% Max	C. A. 90% Max	C. A. 90% Max	C. A. 90% Max	C. A. 90% Max
Temperatura	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C

Notas :

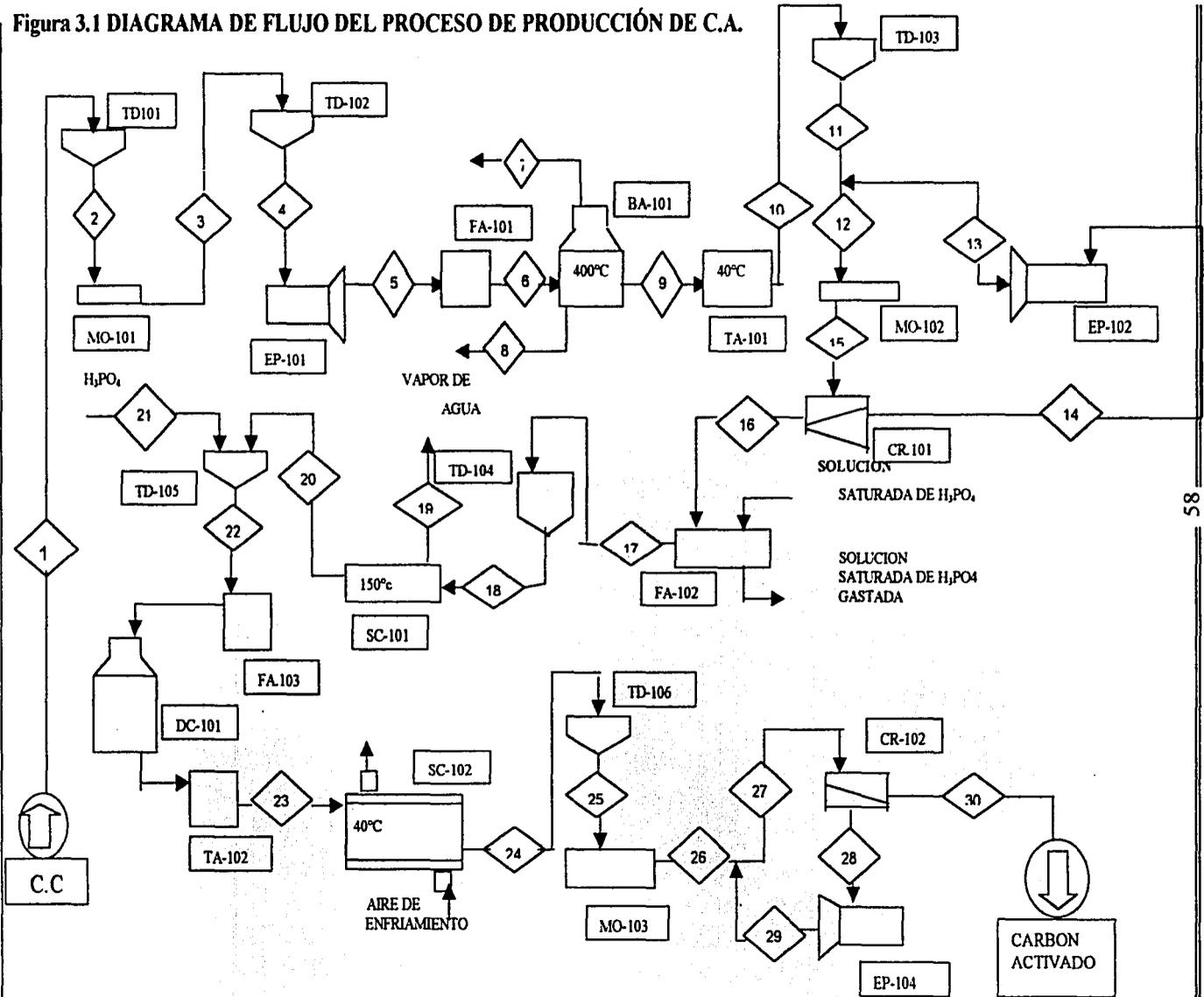
C. T: CARBON TOSTADO.

COMP: EN PESO.

C. A: CARBON ACTIVADO.

C.C. CASCARA DE CACAHUATE.

Figura 3.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE C.A.





Lista de equipo principal de la planta de carbón activado

- BA-101 Horno de destilación.
- CR-101 Criba para carbón.
- CR-102 Criba para carbón activado.
- DC-101 Reactor calcinador.
- EC-101 Enfriador de carbón.
- FA- 101 Tanque de destilación.
- FA-102 Tanque de mezclado.
- FA-103 Tanque de reacción.
- MO-101 Molino de cáscara de cacahuete.
- MO-102 Molino de carbón.
- EP-101 Equipo de peletización de materia prima.
- EP-102 Equipo de peletización secundaria.
- EP- 103 Equipo de peletización terciario.
- SC-101 Secador de carbón.
- TD-101 Tolva de recepción de materia prima.
- TD-102 Tolva de la prensa hidráulica.
- TD-103 Tolva del molino de carbón.
- TD-104 Tolva del secador.
- TD-105 Tolva de tanque de calcinación.
- TD-106 Tolva de molino de carbón activado.



La metodología aplicada para el estudio económico considera los costos directos e indirectos que se realizarían para instalar una planta de producción de carbón activado que cubra la demanda de este producto del mercado nacional.

La figura 3.1 representa el diagrama de flujo del proceso de producción de C.A. Con base en este diagrama, la tabla 3.3 ilustra el balance de materia para la planta productora de carbón activado.

Como se ha mencionado anteriormente, el carbón activado tiene innumerables usos dentro de la industria mexicana. A continuación se calcula el consumo nacional aparente de carbón activado a partir de los datos de producción doméstica, importaciones y exportaciones, con el objeto de definir el tamaño de una planta productora acorde a las necesidades del mercado.

Como puede apreciarse en la tabla 3.4 el ritmo al que aumenta el consumo de carbón activado en el país es muy grande, ya que casi duplicó dicha cantidad en diez años, lo cual representa un mercado en amplio crecimiento.

Tabla 3.4 Consumo nacional aparente de carbón activado.

Años	Producción Nacional (ton)	Importaciones (ton)	Exportaciones (ton)	Consumo (ton)
1994	11,000	6,398	2,189	15,159
1995	11,500	6,398	2,189	15,159
1996	12,397	6,590	2,926	16,061
1997	13,363	6,788	3,379	16,772
1998	14,406	7,000	3,903	17,503
1999	15,530	7,202	4,507	18,225



Si bien las empresas nacionales poseen una gran capacidad de producción de carbón activado, la falta de diversidad de este adsorbente obliga a importar considerables cantidades de carbón provenientes de procesos y materias primas diferentes a los utilizados en México.

Aunque se ha determinado con base en el tamaño del mercado la capacidad de la planta como de 4,000 ton/año para producir carbón activado que se aplicará en tratamiento de aguas residuales, por cuestiones prácticas, en los cálculos se considerará una capacidad de producción inicial de 3,000 ton/año y, aumentará paulatinamente a su capacidad de diseño en un lapso de cinco años, como se muestra en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Programa de producción de carbón activado para el período 2002-2011.

Año	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Producción (ton)	3,000	3,000	3,500	3,500	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
%Capacidad de producción	75	75	88	88	100	100	100	100	100	100

Este aplazamiento de la utilidad de la capacidad en su totalidad se debe a factores tales como la penetración en el mercado del producto, la capacidad y experiencia que adquieran el personal a cargo de la comercialización.

Con el fin de anticipar los resultados económicos que produciría el proyecto, se ha calculado el costo de producción que estaría vigente durante los primeros cinco años de operación. En este cálculo se ha considerado una tasa promedio de inflación de 9.81% anual.



Tabla 3.6a Activos fijos de la planta productora de carbón activado

CONCEPTO	CANTIDAD
Equipo de proceso	\$ 4'878,000.00
Equipo auxiliar	\$ 3'902,400.00
Equipo y vehículos de transporte	\$ 2'926,800.00
Equipo para prevenir la contaminación ambiental	\$ 1'951,200.00
Mobiliario y equipo auxiliar	\$ 1'951,200.00
Instalación de equipos	\$ 4'146,300.00
Terreno y acondicionamiento	\$ 4'390,200.00
Edificios	\$ 11'210,400.00
Subtotal	\$ 35'356,500.00

Tabla 3.6b Activos diferidos de la planta productora de carbón activado

CONCEPTO	CANTIDAD
Planeación e interpretación del proyecto	\$ 1'219,500.00
Ingeniería de proyectos	\$ 3'902,400.00
Supervisión de la construcción	\$ 2'439,000.00
Administración del proyecto	\$ 975,600.00
Fletes y seguros	\$ 731,700.00
Subtotal	\$ 9'268,200.00

TOTAL	\$44'622,700.00
--------------	------------------------



Los costos de producción se pueden clasificar como directos e indirectos, siendo los primeros los costos que intervienen directamente en la producción como lo son el costo de la materia prima, la mano de obra del personal que labora directamente en la transformación de los materiales o bien electricidad o combustible necesarios para el funcionamiento del equipo. Los costos indirectos son aquellos como los salarios del personal que no interviene en forma directa en la producción, que si bien son desembolsos directamente ligados a la producción, no interviene en forma directa en ella.

En esta primera parte se determinará el monto de los recursos económicos necesarios para realizar el proyecto y el costo de operación de la planta. Las tablas 3.6a y 3.b presentan los resultados de la estimación de la inversión fija total.

Costos directos

Materia prima: El material básico que se utilizará en este proceso es la cáscara de cacahuete y el coque de petróleo, los cuales no tienen un costo, ya que son materiales de desecho. Para producir una tonelada de carbón activado se requieren dos toneladas de cada una de las materias primas para obtener una de producto.

Otros materiales que se utilizan en el proceso son: Cloruro de Zinc, el cual tiene un valor de \$ 19,600.00/ton. De éste se utilizan 0.3 ton por cada tonelada de carbón activado producido por lo que el precio unitario de este material es de \$ 5,880/ton. de carbón activado.

Para el caso de los otros dos activantes se sigue el mismo procedimiento anterior teniendo un precio unitario para NaOH de \$ 3,465.00/ton. de carbón activado, y el H₃PO₄ que tiene un precio unitario de \$ 9,765.00/ton. de carbón. Activado.



Electricidad: el costo de la electricidad anual de los equipos para el proyecto se calculó como un 70% anual del valor de los equipos lo que da para el primer año \$6'146,280.00.

Combustible: El combustible que se utilizará en la planta será diesel, el cual tiene un precio de \$ 2.25/L. El consumo de este combustible por tonelada de carbón activado es de 1,020 L. con un precio de \$ 2,295.00.

Agua se requiere aproximadamente 25 m³ de agua diariamente para servicios generales dado que el proceso consume solamente 1 m³/día. El precio de agua cruda es de \$ 3.25 por m³. Anualmente se consumirán 7,500 m³ con un costo de \$ 24,375.00.

Los costos de mano de obra directa e indirecta se presentan en las tablas 3.7a y 3.7b.

Tabla 3.7a Costos de la mano de obra directa de la planta productora de carbón activado

Mano de obra directa	No de plazas por día		Sueldo Mensual por día		Sueldo total anual
	1 Turno	2 Turnos		1 Turno	2 Turnos
Jefe de turno	1	2	\$ 8,000.00	\$ 124,800.00	\$ 249,600.00
Obreros	15	30	\$ 3,000.00	\$ 702,000.00	\$ 1'404,000.00
Ayudante general	3	6	\$ 2,000.00	\$ 93,600.00	\$ 187,200.00
Total	19	38		\$ 920,400.00	\$ 1'840,800.00

Incluye un 30% de prestaciones en el sueldo total anual



Tabla 3.7b Costos de la mano de obra indirecta de la planta productora de carbón activado

Mano de obra indirecta	No de plazas por día		Sueldo Mensual por día		Sueldo total anual
	1 Turno	2 Turnos		1 Turno	2 Turnos
Jefe de Lab. C.A	1	2	\$ 8,000.00	\$ 124,800.00	\$ 249,600.00
Técnico de Lab. C.A.	5	10	\$ 5,000.00	\$ 390,000.00	\$ 780,000.00
Jefe de almacén	1	2	\$ 6,000.00	\$ 93,600.00	\$ 187,200.00
Almacenista	3	6	\$ 3,000.00	\$ 140,400.00	\$ 280,000.00
Mecánico de mantenimiento	5	10	\$ 4,000.00	\$ 312,000.00	\$ 624,000.00
Total	15	30		\$ 1'060,800.00	\$ 2'121,600.00

Incluye un 30% de prestaciones en el sueldo total anual

Costos indirectos

Depreciación y amortización. En la tabla 3.8a se indican cuales serán los cargos por depreciación de los activos tangibles y en la tabla 3.8b la amortización de los activos intangibles, así como su valor de rescate.



Tabla 3.8a Depreciación de la inversión fija.

Activos fijos	Inversión inicial	Tasa de depreciación anual	2002	2003	2004	2005	2006
Equipo de proceso	\$ 4'878,000.00	10%	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00
Equipo auxiliar	\$ 3'902,400.00	10%	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00
Equipo y vehículos de transporte	\$ 2'439,000.00	25%	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	0
Equipo para prevenir la contaminación ambiental	\$ 1'951,200.00	10%	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00
Mobiliario y equipo auxiliar	\$ 1'951,200.00	10%	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00
Instalación de equipos	\$ 4'146,300.00	10%	\$ 414,630.00	\$ 414,630.00	\$ 414,630.00	\$ 414,630.00	\$ 414,630.00
Terreno y acondicionamiento	\$ 439,0200.00	0%	\$ 0	\$ 0	\$ 0	\$ 0	\$ 0
Edificios y obra civil	\$ 1'463,4000.00	5%	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00
Subtotal	\$38'780,900.00						



Tabla 3.8b Activos diferidos.

Activos diferidos	Inversión inicial	Tasa de amortización anual	2002	2003	2004	2005	2006
Planeación e interpretación del proyecto	\$ 1'219,500.00	10%	\$ 1'219,500.00	\$ 1'219,500.00	\$ 1'219,500.00	\$ 1'219,500.00	\$ 1'219,500.00
Ingeniería de proyectos	\$ 3'902,400.00	10%	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00
Supervisión de la construcción	\$ 2'439,000.00	10%	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00
Administración del proyecto	\$ 975,600.00	10%	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00
Fletes y seguros	\$ 731,700.00	10%	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00
Subtotal	\$ 9'268,200.00						

TOTAL	\$48'049,109.00		\$ 4'731,660.00				
--------------	------------------------	--	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------



Tabla 3.8a Depreciación de la inversión fija (continuación)

Activos fijos	Tasa de depreciación anual	2007	2008	2009	2010	2011	Valor de rescate
Equipo de proceso	10%	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$ 487,800.00	\$0
Equipo auxiliar	10%	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$0
Equipo y vehículos de transporte	25%	0	0	0	0	0	\$0
Equipo para prevenir la contaminación ambiental	10%	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$0
Mobiliario y equipo auxiliar	10%	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$ 195,120.00	\$0
Instalación de equipos	10%	\$ 4'146,30.00	\$ 4'146,30.00	\$ 4'146,30.00	\$ 4'146,30.00	\$ 4'146,30.00	\$0
Terreno y acondicionamiento	0%	0	0	0	0	0	\$ 4'390,200.00
Edificios y obra civil	5%	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00	\$ 731,700.00



Tabla 3.8b Activos diferidos (continuación)

Activos diferidos	Tasa de amortización anual	2007	2008	2009	2010	2011	Valor de rescate
Planificación e interpretación del proyecto	10%	\$ 121,950.00	\$ 121,950.00	\$ 121,950.00	\$ 121,950.00	\$ 121,950.00	\$0
Ingeniería de proyectos	10%	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$ 390,240.00	\$0
Supervisión de la construcción	10%	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$ 243,900.00	\$0
Administración del proyecto	10%	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$ 97,560.00	\$0
Fletes y seguros	10%	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$ 73,170.00	\$0
TOTAL (\$)		3'999,960.00	3'999,960.00	3'999,960.00	3'999,960.00	3'999,960.00	11'707,200.00

Donde: Valor de rescate = Valor de adquisición - Σ Depreciación _{acum.}

Mantenimiento.

El mantenimiento preventivo del equipo se calcula con base en datos de consumo aproximados de refacciones que mencionan los principales proveedores de maquinaria y equipo. Dicho costo significa aproximadamente el 2% del costo de los equipos.

Seguros

Se han calculado como el 1% de la inversión fija total.

**Costos de producción**

Los datos de las secciones anteriores se integran en tabla 3.9 para determinar el costo de la producción anual y unitaria, de carbón activado a partir de cáscara de cacahuete (se presenta un ejemplo del costo de producción de carbón activado a partir de cáscara de cacahuete y $ZnCl_2$, para los demás carbones se muestran en el Anexo D).

Tabla 3.9 Costos de producción de carbón activado a partir de cáscara de cacahuete y $ZnCl_2$

Año	2002	2003	2004	2005	2006
Carbón Activado producido (Ton)	3,000	3,000	3,500	3,500	4,000

Costos directos

Concepto	AÑO				
	2002	2003	2004	2005	2006
Cáscara de cacahuete	-	-	-	-	-
Cloruro de Zinc.	\$ 17'640,000.00	\$ 1'887,4800.00	\$23'404,752.00	\$ 25'043,084.00	\$ 30'051,700.00
Energía eléctrica	\$ 6'146,280.00	\$ 6'576,519.00	\$7'036,875.00	\$ 7'529,456.00	\$ 9'035,347.00
Combustible	\$ 6'885,000.00	\$ 7'366,950.00	\$ 7'882,636.00	\$ 8'434,420.00	\$ 10'121,304.00
Agua	\$ 24,375.00	\$ 26,081.00	\$ 32,340.00	\$ 34,604.00	\$ 41,524.00
Mat. De consumo y refacciones.	\$ 11,104.00	\$ 11,881.00	\$ 14,768.00	\$ 15,802.00	\$ 18,926.00
Mano de obra directa.	\$ 1'840,800.00	\$ 1'969,656.00	\$ 5'448,282.00	\$ 5'829,662.00	\$ 6'237,738.00
Subtotal	\$ 34'547,559.00	\$ 34'825,887.00	\$ 43'819,653.00	\$ 46'887,007.00	\$ 55'465,016.00



Costos indirectos

Concepto	AÑO				
	2002	2003	2004	2005	2006
Depreciación y amortización	\$ 4'731,660.00	\$ 5'015,559.00	\$ 5'366,648.00	\$ 57'42,313.00	\$ 6'144,275.00
Mantenimiento	\$ 135,413.00	\$ 144,891.00	\$ 155,033.00	\$ 165,885.00	\$ 177,497.00
Seguros de la planta	\$ 666,910.00	\$ 713,593.00	\$ 763,544.00	\$ 816,992.00	\$ 874,181.00
Mano de obra indirecta	\$ 2'121,600.00	\$ 2'270,112.00	\$ 2'429,020.00	\$ 2'599,051.00	\$ 2'780,985.00
Subtotal	\$ 7'645,583.00	\$ 8'144,155.00	\$ 8'714,245.00	\$ 9'324,241.00	\$ 9'976,938.00
Costos totales de producción	\$ 42'193,142.00	\$ 42'970,042.00	\$ 52'533,898.00	\$ 56'211,248.00	\$ 65'441,954.00
Costos unitarios de (\$/Ton.)	\$ 14,064.00	\$ 14,064.00	\$ 15,009.00	\$ 16,060.00	\$ 16,360.00

Costos de producción (continuación).

Año	2007	2008	2009	2010	2011
Carbón Activado producido (Ton.)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000

Costos directos

Concepto	AÑO				
	2007	2008	2009	2010	2011
Cáscara de cacahuete	-	-	-	-	-
Cloruro de Zinc.	\$32'155,319.00	\$34'406,191.00	\$36'814,624.00	\$39'391,648.00	\$42'149,063.00
Energía eléctrica	\$9'667,821.00	\$10'344,568.00	\$11'068,688.00	\$11'843,496.00	\$12'672,541.00
Combustible	\$10'829,795.00	\$11'587,881.00	\$12'399,033.00	\$13'266,965.00	\$14'195,652.00
Agua	\$44,431.00	\$47,541.00	\$50,869.00	\$54,430.00	\$58,240.00
Mat. de consumo y refacciones.	\$20,289.00	\$21,709.00	\$23,229.00	\$24,855.00	\$26,595.00
Mano de obra directa.	\$6'674,380.00	\$7'141,587.00	\$7'641,498.00	\$8'176,403.00	\$8'748,751.00
Subtotal	\$59'392,035.00	\$63'549,477.00	\$67'997,941.00	\$72'757,797.00	\$77'850,542.00



Costos indirectos.

Concepto	AÑO				
	2007	2008	2009	2010	2011
Depreciación y amortización	\$6'574,374.00	\$7'034,580.00	\$7527,000.00	\$8'053,890.00	\$8'617,662.00
Mantenimiento	\$189,922.00	\$203,217.00	\$217,442.00	\$232,663.00	\$248,949.00
Seguros de la planta	\$935,374.00	\$1'000,850.00	\$1'070,909.00	\$1'145,873.00	\$1'226,084.00
Mano de obra indirecta	\$2'975,654.00	\$3'183,950.00	\$3'406,826.00	\$3'645,304.00	\$3'900,475.00
Subtotal	\$10'675,324.00	\$11'422,597.00	\$12'222,177.00	\$13'077,730.00	\$13'993,170.00
Costos totales de producción	\$70'067,359.00	\$74'972,074.00	\$80'220,118.00	\$85'835,527.00	\$91'843,712.00
Costos unitarios de (\$/Ton.)	\$17,517.00	\$18,743.00	\$20,055.00	\$21,459.00	\$22,961.00

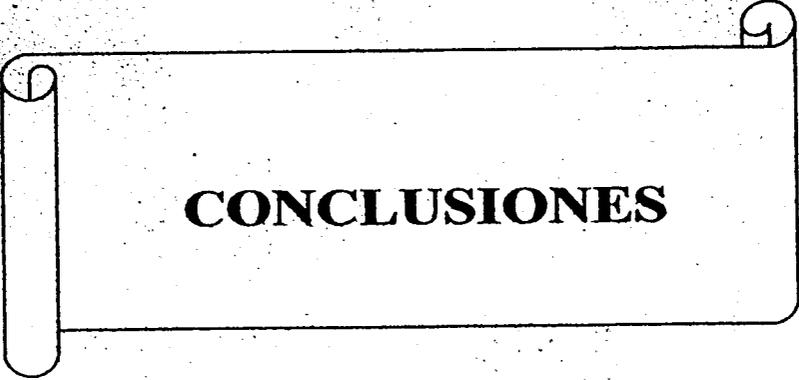
A continuación se presentan los precios promedios de los carbones activados producidos en comparación con un carbón comercial.

Tabla 3.10 Costos unitarios de (\$/Kg) de diferentes carbones activados.

MATERIAL	COSTO UNITARIO /AÑOS				
	2002	2003	2004	2005	2006
1) C.C.+ ZnCl ₂	\$14.064	\$14.323	\$15.009	\$16.060	\$16.360
2) C.P. + ZnCl ₂	\$14.064	\$14.323	\$15.009	\$16.060	\$16.360
3) C.P. + H ₃ PO ₄	\$17.286	\$18.480	\$20.026	\$20.817	\$21.365
4) C.P. + NaOH	\$10.983	\$11.739	\$12.273	\$13.132	\$13.296
5) LQ1000 (comercial)	\$21.16	\$22.76	\$24.16	\$25.76	\$26.26



En la tabla anterior se observa que los carbones producidos son competitivos con respecto al carbón comercial (LQ1000), ya que el costo unitario de los primeros materiales se encuentran por debajo del costo del carbón comercial (\$ 21.16).



CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

El presente estudio permitió evaluar la factibilidad de producir carbones activados, por métodos químicos, a partir de desechos industriales (coque de petróleo y cáscara de cacahuete) y, su aplicación para remover fenol y azul de metileno contenidos en agua.

Para la activación de estos materiales se evaluaron tres sustancias como agentes activantes: cloruro de zinc, hidróxido de sodio y ácido fosfórico. La activación de estos desechos industriales incrementó de manera significativa algunas propiedades fisicoquímicas (área específica e índices de yodo y azul de metileno), en particular la cáscara de cacahuete activada con $ZnCl_2$ presenta valores de estos parámetros similares a los obtenidos para el carbón activado comercial LQ 1000.

La efectividad para la activación de coque, medida en términos de desarrollo de estas propiedades fisicoquímicas se clasifican en el siguiente orden:



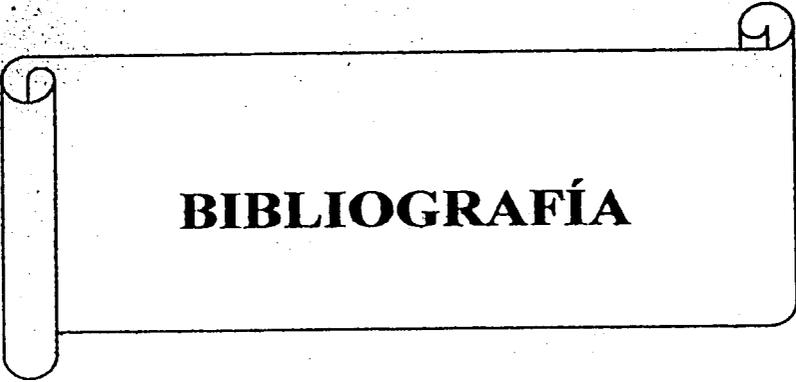
Los modelos de Langmuir y Freundlich representan correctamente los equilibrios de adsorción de los carbones, ya que, se obtienen coeficientes de correlación bastante aceptables.

Para la remoción de fenol tenemos que el coque activado con cloruro de zinc, el coque activado con ácido fosfórico y la cáscara de cacahuete activada con cloruro de zinc sus resultados son similares a los obtenidos con dos carbones comerciales (MD de madera y LQ1000 de origen vegetal).



En el caso de la remoción de azul de metileno se puede concluir que la cáscara de cacahuete activada con cloruro de zinc, el coque activado con ácido fosfórico y el coque activado con hidróxido de sodio se obtienen resultados que son similares a los del carbón comercial LQ1000.

El estudio económico realizado para determinar el costo de fabricación de coque activado muestra que este proceso es económicamente factible. Los costos unitarios de todos los adsorbentes producidos en este estudio son menores a los precios de carbones activados distribuidos de manera comercial en México.



BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

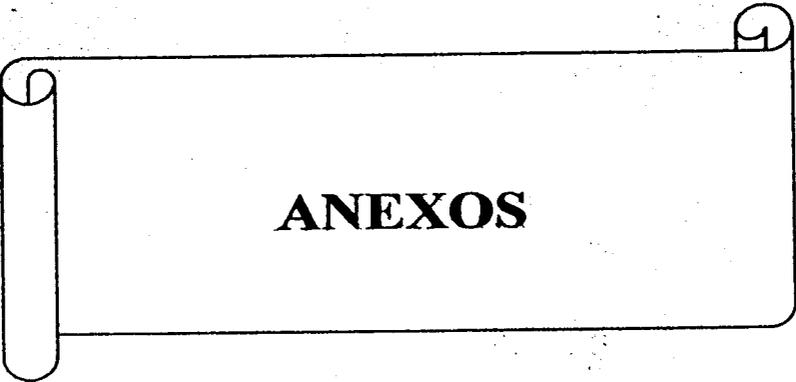
- 1.- **Almanza Conde Julio**, (1997) "Estudio de factibilidad técnico económico para la instalación de una planta productora de carbón activado". Tesis Fac. Química, UNAM.
- 2.- **Boneneberger, Mark and Carr, Stephanie**, (1996) "Buckeye uses activated carbon treatment for hydrotest water". Pipe Line & Gas Industry, 79, 51-54.
- 3.- **Chand Bansal Roop and Donnet Jean-Baptiste**, (1988) "Active carbon", Ed. Marcel Dekker.
- 4.- **Donnet, J.B. and Papier, E.**, (1996) "Examination or activated carbons by scanning tunneling microscopy. Water Supply", 14, 271-280.
- 5.- **Durán Moreno Alfonso**, (1998) "Apuntes de Ingeniería Ambiental", Fac. Química, UNAM.
- 6.- **Dussert, Bertrand W.**, (1994) "The biological activated carbon process for water purification". Engineering & Management, 22-24.
- 7.- "Activate Carbon", (1970) Ed. Elsevier Publishing Company .
- 8.- **Fernández Sanchez Lilia**, (1982) "Estudio sobre medición de superficies en carbón activado". Tesis Fac. Química, UNAM.



-
- 9.- **Gutierrez Benitez Jorge**, (1985) "Elaboración de carbón activado a partir de cáscara de coco y otras nueces". Tesis Fac. Química, UNAM.
- 10.- **Hassler, Jonh W.**, (1967) "Activate Carbon". Ed. Leonard Hill-London.
- 11.- **Jimenez Cruz Federico**, (1988) "Preparación de carbón activado a apartir de desecho de café". Tesis Fac. Química, UNAM.
- 12.- **Kanthai, Aktiebolaget and Hallstahammar**, (1958) "Kanthai Handbuch".
- 13.- **Knaebel, Kent S.**, (1995) "For your next separation consider adsorption. Chemical engineering", 92-102 .
- 14.- **Liang, Sun and Welch, Daniel**, (1996) "Siting a lange GAC regeneration facility". Journal/America Water Works Association, 88, 86-99.
- 15.- **Martínez Ocampo Nicolás**, (1997) "Teoría de la adsorción y aplicaciones". Tesis Fac. Química, UNAM.
- 16.- **Mc Launglin, and Hugn S.**, (1995) "Regenerate Activate carbon using organic solvents". Chemical engineering progress, 45-53.
- 17.- **Mendez Bizarro Héctor**, (1998) "Carbón activado: métodos de obtención, reactivación y caracterización". Tesis FES Cuautitlan Izcalli, UNAM.
- 18.- **Nassar. M.M., and Hamoda, M.F.**, (1995) "Adsorption equilibria of basic dy estuff onto palm-fruit bunch particles". Water Science T., 32, 27-32 .



-
- 19.- **Piokin, Erhan and Atac, Ash G.**, (1996) "Glow-discharge-modified activated carbon cloths as skin substitutes". *Journal of Biomedical Materials Research*, **30**, 494-499.
- 20.- **Rubio Arroyo Manuel**, (1998) "Apuntes de Cinética Química y Catálisis". *Fac. Química, UNAM*.
- 21.- **Saniger Blesa, José Manuel y Flores Flores José Ocotlan**, (1993) "Construcción y caracterización de un horno tubular de cuarzo con atmósfera controlada". *Centro de Instrumentos, UNAM*.
- 22.- **Shi, Jung and Zhao, Xianda**, (1995) "Role of adsorption in granular activated carbon-fluidized bed reactors". *Water environment Research*, **67**, 302- 309.
- 23.- **Srivastava, S.K., and Tyagi, Renu**, (1995) "Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry". *Water Resourse*, **29**, 483-488.
- 24.- **Stenzel, Marck H.**, (1993) "Remove organics by activated carbon adsorption". *Chemical Engineering Progress*, 36-43.
- 25.- **Youssef, A.M. and El-Wakil, E.A.**, (1995) "Adsorption of heavy metals on coal-based activated carbons", 115-125.



ANEXOS



ANEXO A

Descripción de la fabricación del horno.

La descripción del horno, la definición de sus parámetros de operación, así como una caracterización y evaluación del mismo son los puntos contenidos en este anexo.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes, reductoras, inertes o mezclas de gases, son una operación básica en la síntesis y caracterización de compuestos sólidos pues permite en muchas ocasiones, obtener materiales con propiedades diferentes a las de los materiales de partida.

Muflas

Una mufla es un horno eléctrico de geometría cuadrada, en sus paredes tiene diversos arreglos de resistencias que proveen su calor al centro del horno. Estos hornos trabajan con un voltaje de 125 Volts. y una corriente entre los 15 y 30 amperes, una potencia entre 1000 a 1500 Watts, la resistencia varía de acuerdo al modelo y la potencia. Las resistencias se colocan en elementos calefactores como cerámicas y arcillas y el calor generado se conserva con elementos aislantes. Las muflas controlan su calentamiento con pirómetros y reóstatos y algunas poseen controles de rampas de temperatura.

Resistencias

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Una resistencia describe la tendencia de un material a impedir el flujo de corriente a través de esta. Una corriente fluye en un conductor cuando se aplica una diferencia de voltaje a través



de el. El voltaje esta asociado con un campo eléctrico que acelera los portadores móviles de carga del conductor, consideremos a los electrones como portadores de carga. El campo acelera a cada uno de los electrones hasta cuando colisionan con los átomos del material conductor. Estas colisiones causan que los electrones cambien de dirección en su movimiento y transfieran parte de su energía al material conductor. Este proceso colisión-aceleración-colisión continua mientras el voltaje este aplicado. El efecto neto de las colisiones es la entrega de energía a los átomos del material con lo cual se limita la velocidad promedio de los electrones y consecuentemente, el flujo de corriente en el conductor. El proceso de la transferencia de energía da origen al efecto de resistencia, esto es que siendo forzados a dar parte de su energía a la estructura cristalina del material el progreso de los electrones a través de ella se obstaculiza. Al absorber energía la estructura cristalina se calienta y la estructura del material se eleva.

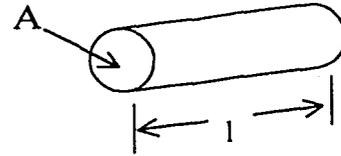
La propiedad de un material que indica que tanto impide el flujo de corriente se llama resistividad. En un buen conductor (cobre y plata), la resistividad es muy baja y los electrones se mueven suavemente sin perder mucha energía. Conductores pobres (llamados aisladores) tales como la madera y el vidrio tienen una resistividad muy alta y casi no fluye aun con la presencia de un voltaje alto.

La resistencia, R , de un pedazo de material se encuentra a partir de su resistividad y sus dimensiones geométricas. La resistencia de una barra con un área trasversal uniforme (y a una temperatura constante) se calcula a partir de:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{A.1})$$



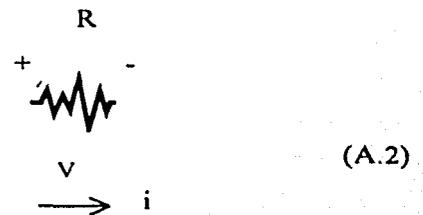
donde: R = resistencia en ohmios
 l = longitud en metros
 ρ = resistividad en ohmios-metros.



Las resistencias se constituyen con materiales que conducen la electricidad pero que poseen una gran resistencia comparada con la de los alambres y contactos. Las resistencias no sólo limitan la corriente sino que también extraen energía de la rama del circuito donde se colocan.

El voltaje instantáneo en una resistencia es directamente proporcional a la corriente que fluye a través de ella. La ecuación que describe esta relación fue descubierta por George Ohm en 1836 en su trabajo con circuitos de corriente directa. Está dada por:

$$v = Ri$$



y se conoce como la ley de Ohm.

Conductancia

Una forma de saber que tan eficiente un material conduce la electricidad en vez de impedir su paso, es escribiendo la ley de Ohm de la forma:

$$i = Gu \tag{A.3}$$



donde $G = 1/R$ se llama la conductancia y su unidad es el mho (\square). Decir que un elemento de un circuito tiene una baja conductancia implica que conduce pobremente la electricidad y tiene una gran resistencia.

Transformadores

Los transformadores son dispositivos diseñados para transferir energía eléctrica de un circuito a otro. La conexión entre los dos circuitos para lograr esta transferencia se efectúa por medio de un campo magnético. Además de efectuar esta transferencia de energía, los transformadores son capaces de entregar valores diferentes de corriente o voltaje de corriente alterna en sus terminales de salida de los valores aplicados en los terminales de entrada.

Los transformadores se construyen en muchas formas y tamaños, dependiendo de la aplicación en la cual se van a usar. Sin embargo, la mayoría de los transformadores se devanan sobre un núcleo ferromagnético y poseen un devanado primario y uno o más secundarios.

Los autotransformadores son la excepción a la regla de que no existe conexión eléctrica entre los devanados primario y secundario de un transformador. En el autotransformador, la misma bobina sirve como devanado primario y secundario. La única bobina tiene un *toma* (tap) que se puede conectar en cualquier parte a lo largo del devanado. Si el transformador se va a utilizar para reducir voltajes, se emplea como primario toda la bobina. La parte entre el toma y el extremo inferior actúa como el secundario. Si se requiere una acción de elevación, se utiliza toda la bobina como el secundario. El variac es el nombre comercial de un autotransformador variable que se utiliza cuando se requiere una regulación manual.

En sistemas de calentamiento que utilizan como elemento calefactor resistencias eléctricas se puede controlar la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima de equilibrio



variando el voltaje. La ley de Ohm nos permite conocer la resistencia que es fija y el amperaje varía conforme varía el voltaje

Termopar

La operación del termopar se basa en el principio físico que si dos metales diferentes se juntan en un punto de unión y se calienta (o se enfría), aparece una diferencia de voltaje a través de los extremos sin unir y sin calentar. La magnitud de la diferencia del voltaje resultante es de únicamente del orden de los milivoltios. La diferencia de voltaje es directamente proporcional a la diferencia de temperatura que existe entre la unión calentada y los extremos más fríos. Si se emplea un detector lo suficientemente sensible, se puede medir la diferencia de temperatura por medio del termopar. Las combinaciones de metales más usados comúnmente son las siguientes: hierro y constantan; es conveniente para temperaturas hasta de 900°C, la segunda combinación es de cromel (aleación de níquel y cromo) y alumel (aleación de aluminio y níquel); empleada para temperaturas hasta de 1150°C, y la tercera combinación es de platino y rodio-platino, ideal para temperaturas hasta de 1600°C.

El termopar normalmente se coloca dentro de la región cuya temperatura se va a determinar. La temperatura de los extremos fríos se mantiene fija y se mide la diferencia de potencial entre ellos. Los distintos fabricantes de termopares proporcionan tablas de voltaje contra temperatura. También se venden equipos con convertidor de milivoltios, es decir ya dan directamente la temperatura.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

MATERIALES

El material que se utilizó para la construcción del horno es el siguiente:



Tubo de cerámica (Mullita). Este tubo se puede calentar a temperaturas de 1200°C, teniendo cuidado de calentarlo de manera simétrica y no provocar choques térmicos. Las dimensiones del tubo son de 60 cm de largo, 5.5 cm de diámetro exterior y 5.0 cm de diámetro interior.

Resistencia de kanthal. La resistencia que se utilizó es de tipo A-1 Kanthal, resistividad de 1.19 ohmios/m, -No. AWG 18, se puede calentar hasta una temperatura de 1350°C sin calentamientos bruscos para no cristalizarla o reducir su tiempo de vida. Esta resistencia es de manufactura alemana.

Termopar Tipo K. Los termopares se pueden construir con alambres de cromel-alumen uniendo las puntas con una punteadora que las une soldándolas. La parte soldada sirve como censor y el otro extremo se conecta a un voltímetro que mida milivolts.

Voltímetro. Voltímetro marca Omega 82 C con entrada para adaptadores de termopares.

Alambre de cobre. Alambre de cobre del No. AWG 12

Aislante térmico. El aislante térmico que se utilizó es de la marca Fiber-Frast marca comercial compuesta de fibra muy fina irritante al tacto. Esta manta posee una conductividad térmica de 0.06 W/m°C a 300°C y un grosor aproximado de 6 cm.

FABRICACIÓN DEL HORNO

La resistencia que se empleó es de marca comercial conocida como Kanthal tipo A1 con una resistividad de 1.19 Ω /m. Esta resistencia alcanza temperaturas hasta de 1350°C antes de cristalizarse. Como requeríamos temperaturas por debajo de 900°C esta resistencia esta



sobrada un 25% de lo que se requiere, por lo tanto, cumple los requerimientos calculados. Se utilizaron 11 m de esta resistencia dándonos un valor de:

$$R = \rho * l = (1.19 \Omega/m) * (11m) = 13.1 \Omega$$

Esta longitud de resistencia fue seleccionada por regla eurística por parte de Dr. Eligio Orozco Investigador del Instituto de Física de la UNAM. Esta longitud permite cubrir adecuadamente el tubo de cerámica. Una longitud más grande requiere que se emplee más voltaje la resistencia será mayor y el amperaje puede llegar a ser mayor de 15 amperes (valor restringido por usar un variac).

Comercialmente la presentación de estas resistencias es lisa, para cubrir las necesidades que se requieren para la fabricación del horno, se requería que la resistencia tuviera espirales, esto se hizo usando una manoleta y un torno como los que se muestran en la figura A. 1.

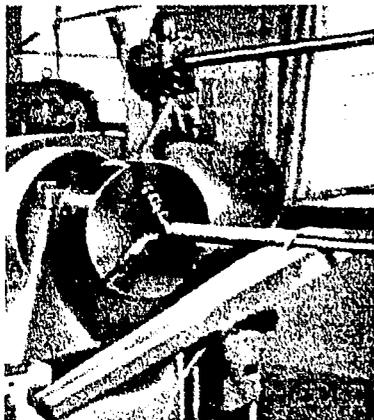


Figura A.1. Manoleta para hacer las espirales en la resistencia (Aktiebolaget Cantal, 1958).



La resistencia se enrolló del centro del tubo hacia los extremos cubriendo sólo 40 cm de longitud total del tubo dejando 10 cm a cada uno de los extremos debido que en los extremos se colocaron los tapones y no se desean temperaturas altas en estos puntos. Se tuvo cuidado de enrollar la resistencia de manera simétrica y homogénea para que no se producirán calentamientos asimétricos y correr el riesgo de producir un choque térmico.

El tubo y la resistencia se cubrieron con aislante térmico fibra de vidrio Fiber-Frast marca comercial. Se le dieron tres vueltas con este aislante.

Teniendo una resistencia constante por la ley de ohm se sabe que variando el voltaje se puede variar la intensidad de corriente y con ésta la potencia. Para variar el voltaje se utilizó un Variac que puede variar voltaje de cero a 125 Volts a un amperaje de 15 amperes. Por seguridad del equipo se debe manejar un valor de corriente por debajo del 20% de este valor lo cual nos da un valor de 12 amperes. Como nuestra resistencia es de 13.1Ω y aplicando 125 Volts se tiene una intensidad de 9.5 Amperes por lo cual estamos por debajo de este valor.

Para obtener el valor de la intensidad se emplea la ley de ohm:

$$R = V/I$$

$$V = 125 \text{ Volts}$$

$$R = 13.1 \Omega$$

$$I = V/R = 125 / 13.1 = 9.54 \text{ Amperes}$$

Para obtener la potencia se aplica la ecuación de la potencia:

$$P = V^2/R$$



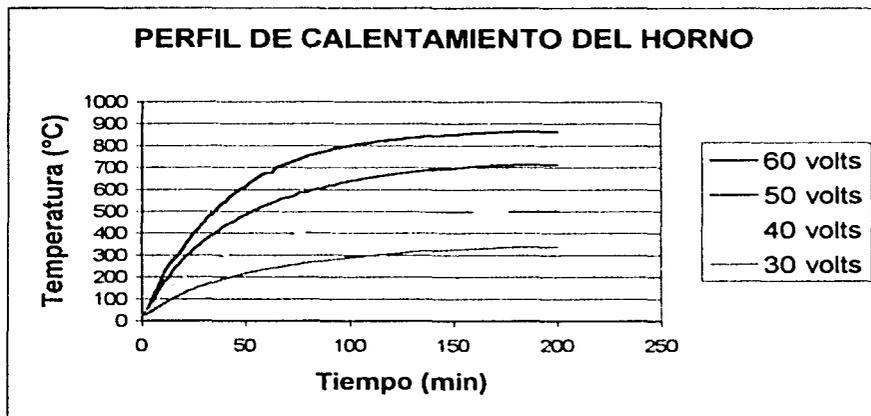
$$P = (125)^2 / 13.1 = 1192 \text{ watts}$$

Una mufla funciona con un voltaje de 125 volts, y 15 amperes dando una potencia de 1500 watts.

La temperatura se midió usando un termopar tipo K con convertidor de milivolts a °C. Los termopares que utilizamos fueron calibrados con un termopar con certificado de calibración.

CARACTERIZACIÓN DEL HORNO

Para la caracterización térmica del horno, se realizaron pruebas de calentamiento con voltajes de alimentación variables, (30, 40, 50 y 60 volts). La gráfica A.1 muestra el perfil de calentamiento del horno, en ésta puede observarse claramente que la velocidad de calentamiento aumenta a medida que el voltaje de alimentación del variac aumenta. Además, es claro que cada voltaje de alimentación lleva a una temperatura de máxima de equilibrio.

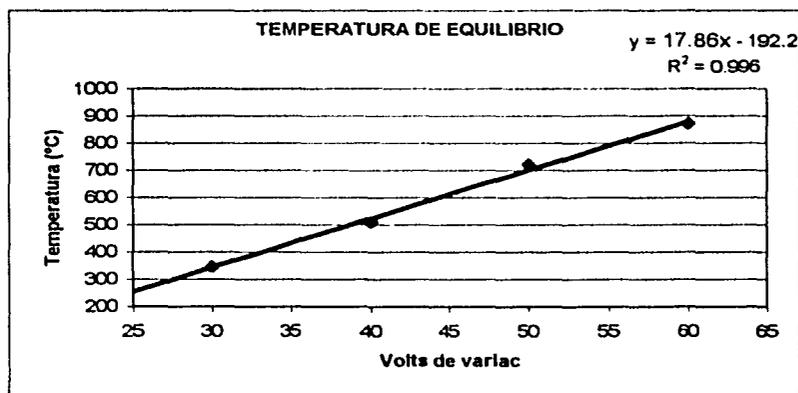


Gráfica A.1. Perfil de calentamiento del horno construido



También se observó que al aplicar voltajes mayores aumentaba la velocidad de calentamiento, a un voltaje de 60 volts se alcanzaba una temperatura casi de 900°C como la resistencia puede alcanzar temperaturas de 1200°C se puede trabajar con confianza a esta temperatura. Si se aplican voltajes arriba de 80 volts la velocidad de calentamiento aumenta de manera considerable pero se corre el riesgo de cristalizar la resistencia reduciendo su tiempo de vida útil, además puede ser factible producir un choque térmico en el tubo de cerámica dañándolo.

Operando de igual modo, con los mismos voltajes y graficando la temperatura máxima de equilibrio alcanzada en el centro del horno, obtenemos la gráfica A.2, la cual muestra que existe una relación prácticamente lineal entre el voltaje aplicado en el variac y la temperatura máxima alcanzada en el centro del horno.



Gráfica A.2. Temperatura de equilibrio como función de los volts del variac.

Haciendo una regresión lineal de estos puntos, obtenemos una ecuación lineal, de la forma:

$$Y = mX + b \quad (A.1)$$

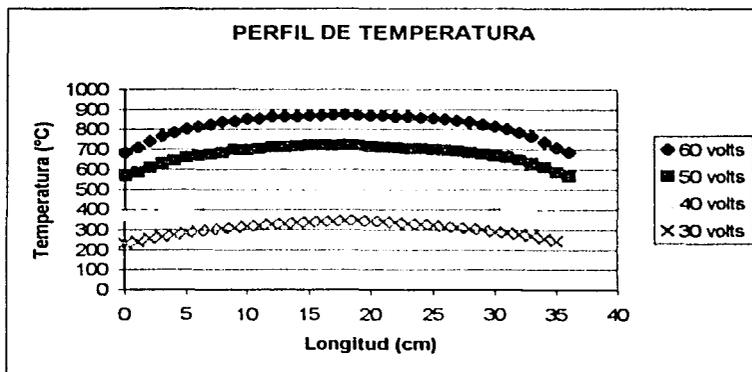


donde y es la temperatura máxima de equilibrio en el centro del horno a cabo de 3 horas, y x es el voltaje aplicado en el variac. La ecuación experimental obtenida es la siguiente:

$$y(\text{Temp}_{\text{max}} \text{ } ^\circ\text{C}) = 17.86 * x(\text{volts}) - 192.2 \quad (\text{A.2})$$

Conociendo esta ecuación es posible saber que voltaje deberá aplicarse en el variac para obtener una temperatura deseada.

Un parámetro de gran importancia en la evaluación de un horno tubular es la distribución de temperatura a lo largo del mismo, con esta finalidad se realizó un estudio del perfil de temperaturas registrando las lecturas del termopar a intervalos de 1 cm de longitud, desde un extremo del tubo hacia el otro extremo. Este mismo experimento se realizó a diferentes voltajes de operación en el horno en condiciones de equilibrio térmico. La gráfica A.3 muestra el perfil experimental obtenido a diferentes temperaturas.



Gráfica A.3. Perfil de temperatura del horno construido



Conclusiones

- La fabricación del horno utilizado en este estudio se realizó con base en reglas eurísticas.
- La caracterización del horno permitió observar un buen funcionamiento del mismo. Dichas características cumplen con los requisitos necesarios para un horno prototipo de laboratorio para fabricar carbón activado, los cuales son: fácil construcción y manejo, bajo costo y funcionamiento adecuado.



ANEXO B

Norma ASTM D-3860 método experimental para obtener isotermas.

El método experimental para obtener isotermas se describe en la norma ASTM D-3860 y de manera resumida consiste en lo siguiente:

Aparatos y material:

- Matraces Erlenmeyer de 250 ml.
- Papel filtro de GF/A circle de 24 mm Ø.
- Balanza analítica.
- Parrilla de agitación magnética.
- Agitadores magnéticos.
- Envases de plástico de 100 ml.

Procedimiento:

Se muele una muestra de carbón activado y se pasa por la malla No. 325. Esto tiene por objeto disminuir el tiempo necesario para alcanzar la saturación o el equilibrio.

La muestra se seca hasta peso constante. Normalmente es suficiente 3 horas a 150°C.

Se colocan diferentes cantidades de carbón en cinco matraces iguales. A estas cantidades se les denomina M (g). A cada matraz se le agrega un volumen $V_m(L)$ de la muestra del agua a tratar. Las cantidades de carbón deben ser tales que logre la remoción entre 10 y 85% del o de los adsorbatos. A uno de los matraces no se le agrega el carbón.

Los matraces deben estar a una temperatura constante de 20°C. Se ponen en agitación magnética con un agitador magnético. En muchos casos dos horas son suficientes para alcanzar el equilibrio, aunque debe verificarse esto con un estudio de tiempos de contacto.



Después de cumplido el tiempo de agitación, se filtran por separado el contenido de cada matraz, a través de filtros de membranas, de 0.4 a 0.45 micrómetros. Las muestras filtradas se analizan y se obtienen los resultados.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Humedad (ASTM D-2867)

Aparatos y material:

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg.
- Estufa eléctrica.
- Desecador.
- Cápsula de porcelana.

Procedimiento:

Se colocan de 5 a 10 g de muestra de carbón activado en la cápsula previamente secada y tarada. Se tapa –la tapa también debe estar seca y tarada- y se pesan de inmediato con precisión de 0.5 mg. Se remueve la tapa y se colocan la cápsula y la tapa en el horno precalentado a 145-155°C se cierra el horno y se seca hasta peso constante.

Normalmente 3 horas son suficientes. Posteriormente se saca la cápsula y se deja en el desecador y se pesa.

Cálculos:

$$\text{Humedad en porcentaje en peso} = \frac{\text{Pérdida de peso}}{\text{Peso de la muestra}} * 100 \quad (\text{B.1})$$



Nota: en caso de que el carbón activado se incendie espontáneamente a una temperatura inferior a la que se somete en esta prueba, o que contenga compuestos orgánicos miscibles en lugar o en adición al agua se utiliza otro método para determinar la humedad. Es el método ASTM D-2867 que consiste en la extracción con xileno.

pH (ASTM D-3838)

Aparatos y material:

- Balanza con precisión de 0.01 g.
- Parrilla eléctrica.
- Termómetro con escala de 0 a 120°C.
- Potenciómetro
- Matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- Cronómetro.
- Papel filtro.
- Embudo para el papel filtro.
- Agua destilada.
- Matraz para filtración a vacío.
- Buchner.

Procedimiento:

Se determina la humedad del carbón activado con el método ASTM D-2867, se toma una muestra del carbón que corresponda a 10 ± 0.01 g en base seca, y se coloca en el matraz Erlenmeyer.



Se pone a hervir por separado 110 ml de agua , y se añaden 100 ml de la misma al matraz Erlenmeyer cuando aún se encuentra caliente. Se lleva el agua lentamente a ebullición (esto es para evitar salpicaduras de carbón), una vez en ese punto, se deja hervir durante 15 minutos.

Inmediatamente se filtra al vacío el contenido del matraz a través del papel filtro previamente humedecido con agua destilada. Se recibe el filtrado en el matraz para vacío, se deja que se enfríe hasta 45-55°C y se mide el pH.

Contenido de cenizas totales (ASTM D-2866)

Aparatos y material:

- Mufla
- Crisol para alta temperatura
- Balanza analítica con sensibilidad para 0.1 mg.
- Desecador.
- Estufa eléctrica.

Procedimiento:

Se coloca el crisol en la mufla a 650 ± 25 °C durante una hora. Se coloca el crisol en el desecador. Se deja a que enfríe a temperatura ambiente y se pesa con precisión de 0.1 mg. Se seca una muestra de carbón hasta peso constante a 145-155°C, normalmente tres horas son suficientes.

Se pesa una cantidad de la muestra seca, tal que la cantidad estimada de cenizas sea de 0.1 g, se coloca en el crisol en el desecador, se deja que enfríe y se pesa con precisión de 0.1 mg.

$$\text{Contenido de cenizas totales} = \frac{\text{Pérdida de peso en la incineración}}{\text{Peso de la muestra seca}} \quad (\text{B.2})$$



Indice de yodo (ASTM D-4607)

Aparatos y material:

- Balanza analítica.
- Bureta de 50 ml.
- Matraces Erlenmeyer de 250 ml.
- Papel filtro whatman de 55 mmØ GF/A.
- Parrilla.
- Probetas graduadas de 50 y 100 ml.
- Solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.10 N.
- Solución estandarizada de yodo 0.10N.
- Solución de almidón.
- Solución de ácido clorhídrico al 5%.

Procedimiento:

Se pulveriza el carbón activado, se pasa a través de la malla No.325. Se pesan cuatro dosis de carbón y se transfieren a matraces Erlenmeyer. Se agrega con una pipeta 10 ml de la solución de ácido clorhídrico al 5% a cada uno de los matraces, se tapan y se agitan hasta que todo el carbón se haya humedecido.

Se destapan y se colocan en la parrilla, hasta que inicie la ebullición. Se deja en ebullición durante 30 segundos para eliminar el sulfuro que podría interferir con los resultados.

Se retiran los matraces de la parrilla y se dejan enfriar, se agregan con la pipeta 100 ml de la solución de yodo a cada matraz, inmediatamente se tapan y se agitan durante 30 segundos.



Se filtra a vacío el contenido de cada matraz, de cada filtrado se descartan los primero 20 o 30 ml, y se recibe el resto del filtrado en matraces limpios. Se agita el contenido y se transfieren 50 ml con la pipeta a matraces Erlenmeyer.

Se titula cada filtrado con la solución de tiosulfato de sodio 0.10 N, hasta que la solución se torna amarilla muy pálida. Se agregan aproximadamente 2 ml de la solución de almidón y se continúa la titulación hasta que vire a transparente. Se registra el volumen de la solución de tiosulfato utilizada.

Cálculos:

Para cada muestra de carbón se calcula el yodo adsorbido por el carbón X/M (mg/g) y la concentración del filtrado residual C (N), con las siguientes ecuaciones:

$$X/M = \frac{(12693.0 N_2 - 279.246 N_1 V_1)}{M} \quad (B.3)$$

donde: N_1 = normalidad del tiosulfato.

N_2 = normalidad del yodo.

V_1 = volumen del tiosulfato utilizado en la titulación (ml)

M = peso de la muestra de carbón (g).

$$C_1 = \frac{N_1 V}{50} \quad (B.4)$$

Si el valor de C_1 para las muestras no esta dentro del rango de 0.008 N a 0.04 N, hay que repetir el procedimiento, utilizando distintas cantidades de muestra de carbón activado.



Usando papel log-log, se gráfica X/M en las ordenadas contra C_1 en las abscisas. Por mínimos cuadrados se calcula la ecuación de la recta que mejor representa a las tres dosis de carbón activado; el número de yodo. NI_1 es el valor de X/M que corresponde a una concentración residual de C_1 de 0.02 N.

Estimación del peso de las muestras de carbón.

$$M = \frac{(12693 NI_1 - 13962.3 C_1)}{NI_1} \quad (B.5)$$

donde: NI_1 = número de yodo estimado de la muestra.

Las tres dosis de carbón normalmente se calculan con valores de C_1 de 0.01, 0.02 y 0.03.

El número de yodo estimado para el cálculo de las masas son los siguientes:

NI_1 para el LQ1000 es de 1000 mg/g.

NI_1 para el Coque es de 188 mg/g.

NI_1 para el Coque activado se tomo un promedio de 800 mg/g.

Azul de metileno para área superficial (ASTM D-3037)

Material y reactivos:

- Azul de metileno grado analítico.
- Acido acético.
- Agua destilada.
- Balanza analítica.
- Espátula.
- Vidrio de reloj.



- Matraz aforado de 1000 ml.
- Matraces aforados de 100 ml.

Para determinar la capacidad adsorbente se utiliza una solución de azul de metileno, la que se decolora al contacto con el carbón activado a una cierta temperatura.

La preparación de la solución de azul de metileno se efectúa de la siguiente manera:

*Solución de azul de metileno $6 * 10^{-4}$ g/ml*

Se pesan 0.6 g de azul de metileno, y se disuelven 50 ml de ácido acético concentrado. Esta solución se afora a 1000ml con agua destilada.

Curva de calibración

La finalidad de esta curva de calibración, es de obtener una ecuación para calcular la concentración remanente de una solución de azul de metileno que ha sido decolorada por el carbón activado, dicha curva se obtiene de la siguiente manera:

De la solución de azul de metileno de concentración $6 * 10^{-4}$ g/ml se toma una alícuota de 1 ml y se afora a 100 ml con agua destilada, obteniéndose así una solución de azul de metileno $6 * 10^{-6}$ g/ml. De esta solución se toman alícuotas de 1, 2, 3, hasta 10 ml en matraces aforados de 10 ml, se aforan con agua destilada.

Con estas soluciones se lleva a cabo la lectura de absorbancia a diferentes longitudes de onda (600 a 690 nm) en un espectrofotómetro.



Con los datos obtenidos de absorbancia y concentración se trazan en un sistema de coordenadas cartesianas, absorbancia en el eje "X" y concentración en "Y", realizándose una regresión lineal obtenemos:

- Coeficiente de correlación
- Pendiente.
- Ordenada al origen.

De donde se obtiene la ecuación de la concentración de la siguiente manera:

$$C_f = (\text{Pendiente} * \text{Absorbancia}) - (\text{ordenada al origen}) * 10^{-6} \quad (\text{B.6})$$

Determinación de la capacidad adsorbente

Se pesan 0.2 g de carbón activado en un matraz Erlenmeyer y se ponen en contacto con un volumen (V_o) de 100 ml de azul de metileno ($C=6*10^{-4}$). Llevándose a calentamiento y ebullición en una parrilla eléctrica, por 15 minutos con agitación turbulenta.

Posteriormente se filtra la solución y tomando del filtrado una alícuota de 1 ml se afora a 100 ml con agua destilada. La absorbancia de la solución se obtiene en el espectrofotómetro.

Con este valor de absorbancia y sustituyendo en la ecuación 1 se obtiene la concentración final de la solución. Empleando la ecuación B.7 se calcula la capacidad adsorbente del carbón activado.

$$q_{ad} = \frac{V_o \{ C_i - D[(\text{pendiente} * A) - (\text{ordenada al origen})] * 10^{-6} \}}{P}$$



$$q_{ad} = \frac{V_o[C_i - D * C_f]}{P} \quad (B.7)$$

Donde:

q_{ad} = cantidad en mg de Azul de metileno adsorbidos / g de carbón activado.

V_o = volumen de la solución de azul de metileno en contacto con el carbón activado, sometido a decoloración.

C_i = concentración inicial de la solución de azul de metileno.

D = factor de dilución (100).

P = peso del carbón activado sometido a pruebas.

A = absorbancia.



ANEXO C

Técnica de espectrofotometría UV-Vis.

La espectroscopia UV/Vis es una técnica analítica importante en el análisis del agua. Muchos cationes y aniones se determinan con alta selectividad y sensibilidad.

El principio del análisis del agua es la mezcla de la muestra con los reactivos que reaccionan específicamente con el constituyente a analizar. En muchos casos se forma un compuesto o complejo colorido. La intensidad del color determina la concentración que se cuantifica en el espectrofotómetro.

La espectrofotometría se refiere a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un compuesto químico en función de la radiación que se le aplica al mismo.

Un fotómetro es un instrumento que proporciona la relación, o alguna función de la relación de los poderes de radiación de dos haces electromagnéticos.

La absorbancia es la absorción de luz en la espectrofotometría, la cual guarda una relación lineal con la concentración.

$$\text{Absorbancia} = -\log \frac{I_0}{I} \quad (\text{C.1})$$

$$\text{Transmitancia} = \frac{I}{I_0} \quad (\text{C.2})$$

La longitud de onda es un haz de radiación que se propaga a la velocidad de la luz y se visualiza con la distancia entre dos crestas de una onda.



La celda es un medio para que pasa el haz de luz o radiación electromagnética, existen de diferentes materiales; cuarzo, vidrio, polietileno, KBr, y NaCl

Hay de diferentes medidas; 1 cm, 2 cm, 5 cm y 10 cm de paso. Esto se usará de acuerdo a la concentración que se quiera obtener, entre más grande sea la longitud de la celda, menor concentración se podrá leer.

La relación entre la absorbancia y la concentración a una longitud de onda establece una curva lineal. La absorbancia se incrementa con la concentración de la sustancia contenida en el agua siguiendo la Ley de Lambert Beer que define esta relación:

$$A = a * b * c \quad (C.3)$$

donde: A = absorbancia a una longitud de onda dada.

a = constante de absortividad.

b = espesor de la celda.

c = concentración de compuesto a analizar.



ANEXO D

D.1 Costos de producción para carbón activado a partir de Coque de petróleo y ácido fosfórico.

Tabla D.1 Costos de producción para coque de petróleo y ácido fosfórico

Año	2002	2003	2004	2005	2006
Carbón Activado producido (Ton)	3,000	3,000	3,500	3,500	4,000

Costos directos.

Concepto	AÑO				
	2002	2003	2004	2005	2006
Coque de petróleo	-	-	-	-	-
Acido fosfórico	\$ 29'295,000.00	\$ 31'345,650.00	\$ 38'962,643.00	\$ 41'690,028.00	\$ 50'028,034.00
Energía eléctrica	\$ 6'146,280.00	\$ 6'576,519.00	\$ 7'036,875.00	\$ 7'529,456.00	\$ 9'035,347.00
Combustible	\$ 6'885,000.00	\$ 7'366,950.00	\$ 7'882,636.00	\$ 8'434,420.00	\$ 10'121,304.00
Agua	\$ 24,375.00	\$ 26,081.00	\$ 32,340.00	\$ 34,604.00	\$ 41,524.00
Mat. de consumo y refacciones.	\$ 11,104.00	\$ 11,881.00	\$ 14,768.00	\$ 15,802.00	\$ 18,926.00
Mano de obra directa.	\$ 1'840,800.00	\$ 1'969,656.00	\$ 5'448,282.00	\$ 5'829,662.00	\$ 6'237,738.00
Subtotal	\$ 44'202,559.00	\$ 47'296,737.00	\$ 51'377,544.00	\$ 63'533,951.00	\$ 75'482,873.00



Costos indirectos.

Concepto	AÑO				
	2002	2003	2004	2005	2006
Depreciación y amortización	\$ 4'731,660.00	\$ 5'015,559.00	\$ 5'366,648.00	\$ 5'742,313.00	\$ 6'144,275.00
Mantenimiento	\$ 135,413.00	\$ 144,891.00	\$ 155,033.00	\$ 165,885.00	\$ 177,497.00
Seguros de la planta	\$ 666,910.00	\$ 713,593.00	\$ 763,544.00	\$ 816,992.00	\$ 874,181.00
Mano de obra indirecta	\$ 2'121,600.00	\$ 2'270,112.00	\$ 2'429,020.00	\$ 2'599,051.00	\$ 2'780,985.00
Subtotal	\$ 7'645,583.00	\$ 8'144,155.00	\$ 871,4245.00	\$ 9'324,241.00	\$ 9'976,938.00
Costos totales de producción	\$ 51'857,142.00	\$ 55'440,892.00	\$ 70'091,789.00	\$ 72'858,192.00	\$ 85'459,847.00
Costos unitarios de (\$/Ton.)	\$ 17,286.00	\$ 18,480.00	\$ 20,026.00	\$ 20,817.00	\$ 21,365.00

Costos de producción.

Año	2007	2008	2009	2010	2011
Carbón Activado producido (Ton)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000

Costos directos.

Concepto	AÑO				
	2007	2008	2009	2010	2011
Coque de petróleo	-	-	-	-	-
Acido fosfórico	\$ 53'529,996.00	\$ 57'277,096.00	\$ 61'286,493.00	\$ 65'576,547.00	\$ 70'166,905.00
Energía eléctrica	\$ 9'667,821.00	\$ 10'344,568.00	\$ 11'068,688.00	\$ 11'843,496.00	\$ 12'672,541.00
Combustible	\$ 10'829,795.00	\$ 11'587,881.00	\$ 12'399,033.00	\$ 13'266,965.00	\$ 14'195,652.00
Agua	\$ 44,431.00	\$ 47,541.00	\$ 50,869.00	\$ 54'430.00	\$ 58,240.00
Mat. de consumo y refacciones.	\$ 20,289.00	\$ 21,709.00	\$ 23,229.00	\$ 24,855.00	\$ 26,595.00
Mano de obra directa.	\$ 66'74,380.00	\$ 7'141,587.00	\$ 7'641,498.00	\$ 81'76,403.00	\$ 87'48,751.00
Subtotal	\$ 80'766,712.00	\$ 86'420,382.00	\$ 92'469,810.00	\$ 98'942,696.00	\$ 105'868,684.00



Costos indirectos.

Concepto	AÑO				
	2007	2008	2009	2010	2011
Depreciación y amortización	\$ 65'74,374.00	\$ 7'034,580.00	\$ 7'527,000.00	\$ 8'053,890.00	\$ 8'617,662.00
Mantenimiento	\$ 189,922.00	\$ 203,217.00	\$ 217,442.00	\$ 232,663.00	\$ 248,949.00
Seguros de la planta	\$ 935,374.00	\$ 1'000,850.00	\$ 1'070,909.00	\$ 1'145,873.00	\$ 1'226,084.00
Mano de obra indirecta	\$ 2'975,654.00	\$ 3'183,950.00	\$ 3'406,826.00	\$ 3'645,304.00	\$ 3'900,475.00
Subtotal	\$ 10'675,324.00	\$ 11'422,597.00	\$ 12'222,177.00	\$ 13'077,730.00	\$ 139,93170.00
Costos totales de producción	\$ 91'442,036.00	\$ 97'842,979.00	\$ 104'691,987.00	\$ 112'020,426.00	\$ 119'861,854.00
Costos unitarios de (\$/Ton)	\$ 22,860.00	\$ 24,461.00	\$ 26,173.00	\$ 28,005.00	\$ 29,965.00



D.2 Costos de producción para carbón activado a partir de Coque de petróleo e hidróxido de sodio.

Tabla D2 Costos de producción para coque de petróleo e hidróxido de sodio

Año	2002	2003	2004	2005	2006
Carbón Activado producido (Ton.)	3,000	3,000	3,500	3,500	4,000

Costos directos.

Concepto	AÑO				
	2002	2003	2004	2005	2006
Coque de petróleo	-	-	-	-	-
Hidróxido de sodio	\$ 10'395,000.00	\$ 11'122,650.00	\$ 13'825,454.00	\$ 14'793,235.00	\$ 17'751,882.00
Energía eléctrica	\$ 6'146,280.00	\$ 6'576,519.00	\$ 7'036,875.00	\$ 7'529,456.00	\$ 9'035,347.00
Combustible	\$ 6'885,000.00	\$ 7'366,950.00	\$ 7'882,636.00	\$ 8'434,420.00	\$ 10'121,304.00
Agua	\$ 24,375.00	\$ 26,081.00	\$ 32,340.00	\$ 34,604.00	\$ 41,524.00
Mat. de consumo y refacciones.	\$ 1,1104	\$ 11,881.00	\$ 14,768.00	\$ 15,802.00	\$ 18,926.00
Mano de obra directa.	\$ 1'840,800.00	\$ 1'969,656.00	\$ 5'448,282.00	\$ 5'829,662.00	\$ 6'237,738.00
Subtotal	\$ 25'302,559.00	\$ 27'073'737.00	\$ 34'240,355.00	\$ 36'637,158.00	\$ 43'206,757.00



Costos indirectos.

Concepto	AÑO				
	2002	2003	2004	2005	2006
Depreciación y amortización	\$4'731,660.00	\$5'015,559.00	\$5'366,648.00	\$5'742,313.00	\$6'144,275.00
Mantenimiento	\$135,413.00	\$144,891.00	\$155,033.00	\$165,885.00	\$177,497.00
Seguros de la planta	\$666,910.00	\$713,593.00	\$763,544.00	\$816,992.00	\$874,181.00
Mano de obra indirecta	\$2'121,600.00	\$2'270,112.00	\$2'429,020.00	\$2'599,051.00	\$2'780,985.00
Subtotal	\$7'645,583.00	\$8'144,155.00	\$8'714,245.00	\$9'324,241.00	\$9'976,938.00
Costos totales de producción	\$32'948,142.00	\$35'217,892.00	\$42'954,600.00	\$45'961,399.00	\$53'183,695.00
Costos unitarios de (\$/Ton.)	\$10,983.00	\$11,739.00	\$12,273.00	\$13,132.00	\$13,296.00

Costos de producción.

Año	2007	2008	2009	2010	2011
Carbón Activado producido (Ton.)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000

Costos directos.

Concepto	AÑO				
	2007	2008	2009	2010	2011
Coque de petróleo	-	-	-	-	-
Hidróxido de sodio	\$ 18'994,514.00	\$ 20'324,130.00	\$ 21'746,819.00	\$ 23'269,096.00	\$ 24'897,933.00
Energía eléctrica	\$ 9'667,821.00	\$ 10'344,568.00	\$ 11'068,688.00	\$ 11'843,496.00	\$ 12'672,541.00
Combustible	\$ 10'829,795.00	\$ 11'587,881.00	\$ 12'399,033.00	\$ 13'266,965.00	\$ 14'195,652.00
Agua	\$ 44,431.00	\$ 47,541.00	\$ 50,869.00	\$ 54,430.00	\$ 58,240.00
Mat. de consumo y refacciones.	\$ 20,289.00	\$ 21,709.00	\$ 23,229.00	\$ 24,855.00	\$ 26,595.00
Mano de obra directa.	\$ 66'74'380.00	\$ 7'141,587.00	\$ 7'641,498.00	\$ 8'176,403.00	\$ 8'748,751.00
Subtotal	\$ 46'231,230.00	\$ 49'467,416.00	\$ 52'930,136.00	\$ 56'635,245.00	\$ 60'599,712.00



Costos indirectos.

Concepto	AÑO					
	Año	2007	2008	2009	2010	2011
Depreciación y amortización		\$ 6'574,374.00	\$ 7'034,580.00	\$ 7'527,000.00	\$ 8'053,890.00	\$ 8'617,662.00
Mantenimiento		\$ 189,922.00	\$ 203,217.00	\$ 217,442.00	\$ 232,663.00	\$ 248,949.00
Seguros de la planta		\$ 935,374.00	\$ 1'000,850.00	\$ 1'070,909.00	\$ 1'145,873.00	\$ 1'226,084.00
Mano de obra indirecta		\$ 2'975,654.00	\$ 3'183,950.00	\$ 3'406,826.00	\$ 3'645,304.00	\$ 3'900,475.00
Subtotal		\$ 10'675,324.00	\$ 11'422,597.00	\$ 12'222,177.00	\$ 13'077,730.00	\$ 1'399,3170.00
Costos totales de producción		\$ 56'906,554.00	\$ 60'890,013.00	\$ 65'152,313.00	\$ 69'712,975.00	\$ 74'592,882.00
Costos unitarios de (\$/ton.)		\$ 14,227.00	\$ 15,223.00	\$ 16,288.00	\$ 17,428.00	\$ 18,648.00