

61177



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN DE
COQUE DE PETRÓLEO CON ÁCIDO FOSFÓRICO PARA
REMOVER PLATA Y MERCURIO PRESENTES EN AGUA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)

P R E S E N T A:

I. SAN. SANTIAGO ALONSO CARDONA GALLO

DIRECTORA: DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



MÉXICO, D. F.

Octubre del 2000



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.

DEDICATORIA

A mi esposa Timisay Monsalve por el constante estímulo y amor.

Santiago Cardona

AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias al jurado y a la tutora:

Dra. Georgina Fernández Villagómez: las sugerencias de la metodología.

Dra. Rosa María Ramírez Zamora: recomendaciones de escritura.

M en I. Francis Irene Soler Anguiano: gracias por las recomendaciones del diseño de experimentos.

M en I. Ana Elisa Silva Martínez: la orientación ambiental de la tesis.

M en C. Maricela Bernal González: las correcciones de estilo.

Dr. Eligio Orozco del Instituto de Física de la UNAM por las fotografías electrónicas.

Ing. Ciro Márquez de la Facultad de Química por los análisis de metales.

M en I. Gloria Moreno por el préstamo de equipos de agitación y espectrofotómetro.

Dr. Germán Buitrón gracias por el préstamo de equipos.

M. en I. Rafael Schouwenaars de la Facultad de Ingeniería Sección de Mecánica por las fotografías electrónicas.

Dra. Rosario Iturbe Argüelles por la confianza y apoyo económico otorgado para la preparación del examen de grado.

Dra. Blanca Jiménez por el préstamo de equipo de agitación.

Gracias a la Coordinación de Ingeniería Estructural de la UNAM por la utilización del laboratorio de análisis experimental.

María Guadalupe Urquiza Moreno por los análisis de metales.

M. en C. Constantino Gutiérrez por el acceso a los laboratorios de Ingeniería Ambiental de la DEPFI.

A las secretarías Rosevelia Ruenes, Marcela Isabel Vásquez y Teresa (Tere) Guillermo Ruiz por el apoyo en la logística.

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería (DEPFI) por la educación brindada.

Finalmente gracias a todas las personas que hicieron posible el desarrollo del proyecto.



ÍNDICE

CAPITULO	PAGINA
Introducción	4
Objetivos, alcances y limitaciones	7
1. Estudio bibliográfico	9
1.1. Definición de carbón activado	9
1.2. Métodos de producción de carbón activado	10
1.2.1. Activación física	10
1.2.2. Activación química	11
1.3. Usos del carbón activado	14
1.3.1. Aplicación en corrientes líquidas	15
1.3.2. Aplicaciones en corrientes gaseosas	16
1.3.3. Uso del carbón activado y otros materiales para la remoción de metales	18
1.4. Propiedades físicas y químicas del carbón activado	21
1.5. Métodos de caracterización del carbón activado	24
1.6. Teoría de la adsorción	26
1.6.1. Modelos de equilibrio de adsorción	27
1.6.2. Cinética de adsorción	33
1.6.3. Factores que influyen en la adsorción con carbón activado	38
2. Estudio experimental	40
2.1. Metodología	40
2.1.1. Diseño de experimentos	40
2.1.2. Materiales y reactivos	43
2.1.3. Sistema experimental	44
2.1.4. Técnicas experimentales	47
2.1.5. Técnicas analíticas	49
2.1.5.1. Caracterización del carbón activado producido	50
3. Resultados	53
3.1. Caracterización fisicoquímica del coque de petróleo y del carbón activado LQ 1000	53
3.2. Optimización de parámetros cuantitativos del proceso de activación de coque de petróleo	54
3.2.1. Diseño Experimental	54
3.2.1.1 Características fisicoquímicas- Optimización de parámetros cuantitativos	55
3.2.1.2 Características de adsorción de plata y mercurio – Optimización de parámetros cuantitativos	59
3.2.1.3 Condiciones óptimas calculadas para la activación de coque: Aplicación de modelos para la optimización de parámetros cuantitativos	63
3.2.1.4 Características superficiales determinadas en SEM – Optimización de parámetros cuantitativos	64
3.3. Optimización de parámetros cualitativos del proceso de activación de coque de petróleo	68
3.3.1. Características fisicoquímicas- Optimización de parámetros cualitativos	69
3.3.2. Características de adsorción de plata y mercurio- Optimización	



de parámetros cualitativos	69
3.3.3. Características superficiales determinadas en SEM – Optimización de parámetros cualitativos	70
3.4. Estudio económico	72
3.4.1. Mercado nacional del carbón activado	72
3.4.2. Costos de producción	73
3.4.2.1. Costos de inversión inicial total, fijos y diferidos	74
3.4.2.2. Costos directos	74
3.4.2.3. Costos de mano de obra directa	75
3.4.3. Costos indirectos	76
3.4.4. Presupuesto del costo de producción	77
4. Conclusiones y recomendaciones	80
Anexos	83
A.1. Teoría modelo superficie de respuesta	83
A.2. Balance de masa de la producción de coque activado	92
A.3. Balance de masa del proceso de adsorción de Ag ⁺	93
Bibliografía	95



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1. Remoción de metales con diferentes adsorbentes	19
TABLA 1.2. Promedios de características físicas de algunos carbones	25
TABLA 2.1. Matriz de experimentos para el proceso de activación del coque de petróleo con ácido fosfórico.	
TABLA 3.1. Caracterización fisicoquímica del coque de petróleo y del carbón LQ1000	41
TABLA 3.2. Contenido de metales detectados, mediante la técnica de espectrometría por emisión de plasma, en coque de petróleo y el carbón activado LQ1000	53
TABLA 3.3. Diseño experimental para el proceso de activación de coque de petróleo con ácido fosfórico	55
TABLA 3.4. Resultados del área específica para diferentes adsorbentes, con base en el método propuesto por la norma ASTM D3037-86	56
TABLA 3.5. Resultados del índice de azul de metileno determinado para diferentes adsorbentes de acuerdo al método CEFIC	57
TABLA 3.6. Resultados del índice de yodo determinado para diferentes adsorbentes de acuerdo a la norma ASTM D4607-86	58
TABLA 3.7. Capacidades de adsorción de plata "qe" (mgAg ⁺ /g C.A.) en soluciones de AgNO ₃ (C ₀ =100mg Ag ¹⁺ /L) tratadas con coques activados (lotes 1 y 2)	60
TABLA 3.8. Valores calculados de las constantes de la isoterma de Freundlich para plata sobre diferentes adsorbentes	61
TABLA 3.9. Capacidades de adsorción al equilibrio de mercurio a diferentes dosis y para diferentes adsorbentes (C ₀ =500μg Hg ²⁺ /L)	62
TABLA 3.10. Modelos matemáticos de diferentes características fisicoquímicas y adsorptivas para optimizar la producción de coque activado con ácido fosfórico	63
TABLA 3.11. Condiciones óptimas calculadas para producir coque activado, con base en modelos determinados para área específica, índices de azul de metileno y de yodo y capacidad máxima de adsorción de plata (qm)	63
TABLA 3.12. Caracterización fisicoquímica del coque activado con H ₃ PO ₄ y H ₂ SO ₄ , sin triturar y triturado	69
TABLA 3.13. Presenta los volúmenes de producción nacional, importaciones, exportaciones y consumo nacional de carbón activado	72
TABLA 3.14. Programa de producción para la vigencia de cinco años	73
TABLA 3.15. Estimación de la inversión fija total para el proyecto	74
TABLA 3.16. Costo de mano de obra Directa	75
TABLA 3.17. Depreciación y amortización de la inversión fija	76
TABLA 3.18. Costo de la mano de obra indirecta	77
TABLA 3.19. Programa de producción.	78
TABLA 3.20. Carbones activados comerciales en México	78
TABLA 3.21. Lista de pagos del 100% de la deuda	79
TABLA A.1.1. Resumen del cálculo de las condiciones óptimas para el área específica del carbón activado producido.	89
TABLA A.1.2. Resultados del modelo de superficie de respuesta	90



TABLA A.1.3. Matriz de experimentos para la producción de carbón activado a partir de coque.	91
TABLA A.2. Balance de masa de la producción de coque activado	92
TABLA A.3.1. Resultados del proceso de adsorción de la plata lote1	94
TABLA A.3.2. Resultados del proceso de adsorción de la plata lote2	94



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Esquema de la microestructura del carbón activado	22
FIGURA 1.2. Esquema del carbón activado de adsorción electrolítica débil. M± es el cambio iónico	24
FIGURA 1.3. Los seis tipos de isotermas de adsorción	27
FIGURA 1.4. Isotherma con dosis constante de carbón activado y diferentes Co	29
FIGURA 1.5. Isotherma con concentración constante inicial de adsorbato, con diferentes dosis de adsorbente	30
FIGURA 1.6. Representación gráfica de datos experimentales de acuerdo a la ecuación lineal de la isoterma de Langmuir	32
FIGURA 1.7. Representación gráfica de los datos para determinar las constantes de Langmuir	32
FIGURA 1.8. Perfil de concentración para una partícula sin resistencia de transferencia de masa interna	35
FIGURA 1.9. Perfil de concentración para el modelo de difusión de película-superficie	38
FIGURA 2.1. Esquema del proceso de adsorción en reactores batch	45
FIGURA 2. 2. Diagrama de flujo del proceso de producción de carbón activado	46
FIGURA 2.3. Esquema del proceso de producción de carbón activado	47
FIGURA 2.4. Diagrama esquemático de los componentes y del principio de funcionamiento de un microscopio electrónico	52
FIGURA 3.1. Evolución de la capacidad de adsorción del coque activado con ácido fosfórico en función del tiempo para a) Plata b) Mercurio	59
FIGURA 3.2. a) Partículas de coque bruto y activado con ácido fosfórico (Exp. 6), b) Partículas de coque activado (Exp. 11), c) Detalle de la superficie de la partícula de coque activado (Exp. 6), d) detalle de la superficie de partículas de coque activado (Exp. 11)	65
FIGURA 3.3. a) Partículas de coque activado con ácido fosfórico, d) Partículas de carbón activado comercial LQ1000, c) Grano de coque activado, 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	66
FIGURA 3.4. a) Un grano de coque activado se presenta en esta imagen electrónica secundaria. El grano fue muy afectado por este proceso. Las zonas iluminadas y oscuras se distinguen claramente. b) El mapa del azufre con señal Kα obtenido por EDS, corresponden al grano de la figura 3.3.a. c) El mapa del carbón con señal Kα obtenido por EDS. Las características de la imagen electrónica secundaria son claramente reproducidas. d) El espectro EDS de las zonas brillantes (línea gris) comparado con las zonas oscuras (línea negra)	67
FIGURA 3.5. a) Capacidad de adsorción de plata en función de la dosis de coque activado, b) Capacidad de adsorción del mercurio en función de la dosis de coque activado	70
FIGURA 3.6. Partículas de coque activado con ácido fosfórico, b) Partículas de coque activado con ácido sulfúrico, c) Detalle de un grano de coque activado con ácido fosfórico, d) Detalle de un grano de coque activado con ácido sulfúrico	71



SIMBOLOS Y NOTACIÓN

L	Volumen de la solución (m^3)
Co	Concentración inicial de la fase líquida (g/m^3)
C	Concentración de la fase líquida en cualquier tiempo t (g/m^3)
Qo	Concentración inicial en la fase sólida ($g/Kg.$)
Q	Concentración a un tiempo t en la fase sólida ($g/Kg.$)
M	Masa del adsorbente ($Kg.$)
R	Tasa de adsorción o desorción del proceso.
Qm	Concentración máxima de la fase sólida que puede llegar por adsorción.
K1 y K2	Tasas constantes de adsorción.
KF	Constante de Freundlich.
N	Exponente de Freundlich.
CB,i	Parámetro de distribución de soluto.
Co,i	Concentración inicial en el volumen de la solución.
qo,i	Concentración en la fase sólida en equilibrio con Co,i.
B	Índica las características del sistema batch cerrado.
N ^o L, i	Pérdida de masa en el volumen de la solución del adsorbente.
n ^o L,i	Tasa de transferencia de masa por unidad de área superficial ($mol/m^2 \cdot s, g/m^2 \cdot s$).
DL,i	Coefficiente de difusión en la fase acuosa del adsorbato i (m^2/s).
δ	Espacio dentro de la capa límite de espesor δ (m).
$\beta L,i$	Coefficiente externo de transferencia de masa del líquido (m/s).
C ^o i	Concentración del adsorbato en la superficie externa del adsorbente.
qi	Concentración de la fase sólida en equilibrio con el promedio.
n _{s,i}	Flujo de masa en la fase del adsorbente.
ρ_p	Densidad de la partícula del grano adsorbente.
D _{s,i}	Coefficiente de difusión de superficie.
$\partial q_i / \partial$	Gradiente de concentración de la fase sólida.
qi	Concentración total del adsorbato, que incluye el adsorbato con el fluido en el poro y en la pared del poro, se representa como la concentración de la fase sólida.
d _r	Espesor del caparazón esférico.
N _r y N _{r+dr}	Representan la entrada del adsorbato desde el caparazón del carbón activado.
N _{r-dr}	Representan la salida del adsorbato desde el caparazón del carbón activado.
d _p	Diámetro del poro.
EDS	Espectroscopia de rayos X por medio de dispersión de energía.
X1	Relación del coque con el agente químico activante.
X2	Temperatura de carbonización con atmósfera inerte de N ₂ .
X3	Temperatura de precarbonización.
X4	Tiempo de carbonización.
t	Distribución de Student.
N	Número de experimentos.
S	Desviación estándar.
Δ_j	Estadístico de prueba.
ASTM	Asociación Americana de Análisis de Materiales.



Qe	Capacidad máxima de adsorción en el equilibrio.
A	Superficie cubierta por una molécula adsorbida.
No	Número de avogadro.
P	Peso molecular azul metileno trihidratado.
A ²	Angstrom
Tons	Toneladas.
HP	Caballos fuerza.
KW	Kilovatios.
H	Hora.
M	Metro.
D	Día.
A	Anualidad, pago igual que se hace cada fin de año.
X _i	Representan los factores que se involucran para producir la respuesta.
Y	Vector (nx1).
X	Matriz (nxP) de los niveles de las variables de regresión.
β	Vector de coeficientes de regresión (Px1).
ε	Vector de error aleatorio (nx1).
X ^t	Matriz transpuesta de X.
(X ^t X) ⁻¹	Matriz inversa de X ^t Y.
Me	Masa entrada.
Ms	Masa salida.
Mg	Masa generada.
Ma	Masa acumulada.
CEFIC	Consejo Europeo de Industrias Químicas.

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica en el proceso de refinación del petróleo, genera cantidades significativas de desechos líquidos, gaseosos y sólidos. Dentro de los residuos sólidos, el coque es el que se produce en mayor cantidad. Este material presenta alto contenido de azufre (aproximadamente 5-5.5%), por lo que si se descarga directamente al medio ambiente, puede formar lixiviados por infiltración de agua a través de los desechos, afectando la biota terrestre, los acuíferos, corrientes superficiales y la acumulación de contaminantes inorgánicos. [Ref. 43]

En el ámbito nacional, la planta de refinación de petróleo Cadereyta de propiedad de PEMEX, ubicada en el Estado de Nuevo León, tiene una producción aproximada de coque de 3,000 toneladas diarias; lo que implica un gran riesgo ambiental. El aprovechamiento de esta cantidad tan importante de coque para la elaboración de carbón activado, mitigaría el impacto que representa este desecho hacia el medio ambiente; y la utilización de una materia económica y altamente disponible, redundaría en costos de producción más bajos que los obtenidos con otros materiales clásicos, por lo tanto se beneficiaría a la industria nacional de este sector. [Ref. 43]

Además de lo anterior otro de los problemas graves que actualmente enfrenta la ingeniería ambiental son los residuos peligrosos. Dada la diversidad de procesos que emplean las industrias y las características de los residuos generados, estos van desde los altamente peligrosos hasta los que no representan riesgo. Las industrias han depositado sin control los residuos en terrenos en forma clandestina o descargados a cuerpos de agua y al suelo. La industria nuclear, química, extractiva y metalmecánica, así como las actividades hospitalarias constituyen fuentes de contaminantes peligrosos. El aire, el agua y el suelo que entran en contacto con residuos de estas actividades corren el riesgo de contaminarse. Debido a lo anterior en México se reglamentó a partir de 1988 sobre los Residuos Peligrosos, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 25 de noviembre del mismo año. [Ref. 34, 51]



En las últimas décadas se ha incrementado la explotación minera que genera más del 90% de los residuos nacionales, algunos con características peligrosas por el alto contenido de metales pesados, como son el arsénico, selenio, plomo, cadmio, mercurio, plata, entre otros. Los procesos extractivos de metales, como el oro que utiliza el mercurio para su separación, generan grandes cantidades de aguas y suelos contaminados con este metal. Igualmente las minas extractivas de plata las cuales generan desechos con alto contenido de sales de Ag, las cuales producen por su alta adsorción en el cuerpo humano el cambio en el color de la piel y cabello, llamada argiriosis. De igual manera el mercurio en sus diversas formas afecta el riñón y el sistema nervioso central en dosis mayores a 0.5 µg/L, provocando la mutagénesis. Las normas mexicanas de calidad del agua no tienen restricción para las concentraciones de plata en agua potables y residuales, pero sí para el mercurio. Para aguas potables el mercurio se tiene como límite permisible 0.001 mg/L así como para el agua residual oscila entre 0.01 a 0.02 mg/L para los diferentes usos (riego agrícola, público urbano, aguas costeras, embalses, suelo y humedales). A falta de reglamentación sobre la plata se tomaron las recomendaciones emitidas por Organización Mundial de la Salud de 0.1 mg/L como límite permisible. [Ref. 38, 48, 49, 51]

En un estudio llevado a cabo por Ramírez et al. (1999) se probó la viabilidad de usar esta materia prima para la producción de carbón activado y la remoción de metales pesados como la plata. En el estudio se probaron tres agentes químicos activantes (ácido fosfórico, cloruro de zinc e hidróxido de sodio). Las condiciones de operación fueron para relación másica coque:activante de 1:1, temperatura de activación de 900°C y el tiempo de activación de dos horas. Con los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica (área específica, índices de yodo y azul de metileno) y la adsorción de Ag y Hg, se seleccionó al ácido fosfórico como el mejor agente químico activante.

Con base en lo expuesto, el presente trabajo plantea la optimización del proceso de activación del coque de petróleo con H₃PO₄ para remover eficientemente metales presentes en agua. Para la optimización se aplica un diseño experimental tipo factorial, con el fin de determinar los valores óptimos de parámetros de influencia de tipo cuantitativo. Las variables cualitativas óptimas del proceso se determinaron con base a un método de evaluación-comparación.

Este trabajo se constituye de 3 partes principales. En el Capítulo 1 se hace una revisión bibliográfica de los tipos de métodos de producción de carbón activado, se presentan diversos estudios realizados sobre este tema, en los que se aplican diferentes materias primas y condiciones experimentales. Se hace énfasis en los trabajos realizados sobre el coque y otros materiales de origen mineral. Además, se presentan las diferentes características fisicoquímicas de los adsorbentes y las técnicas estandarizadas para determinarlas, asimismo se presentan los principales trabajos realizados sobre el proceso de adsorción de plata, mercurio y otros metales. Por último, se hace un resumen del principio del proceso y de los modelos de adsorción.



El capítulo 2 describe los materiales, sistemas y técnicas experimentales y métodos analíticos utilizados en el estudio experimental del proceso de producción de carbón activado a partir de coque de petróleo. El protocolo experimental para la optimización del proceso de activación de coque de petróleo se divide en dos partes:

- 1) Determinación de los valores óptimos de parámetros cuantitativos que influyen el proceso (temperatura de precarbonización, tiempo y temperatura de carbonización, relación másica coque:activante).
- 2) Determinación de las variables óptimas de tipo cualitativo que influyen el proceso (tipo de activante, molienda de la partícula).

La evaluación de los parámetros cuantitativos y cualitativos se hizo con base en los valores determinados para las características fisicoquímicas (área específica, índices de yodo y azul de metileno) y adsorptivas de los coques activados producidos. Estas propiedades fueron comparadas también con respecto a los valores presentados por un carbón activado comercial para determinar las condiciones del coque de petróleo.

El capítulo 3 muestra los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica y del proceso de adsorción de los metales con los coques activados para cada una de las partes de optimización del proceso activación. La optimización de parámetros cuantitativos se hizo mediante un modelo matemático determinado a partir de un diseño experimental, el cual fue utilizado para determinar los valores óptimos de estos parámetros para H_3PO_4 como agente activante. La determinación de variables óptimas cualitativas se realizó comparando los resultados obtenidos para los coques activados, bajo las condiciones óptimas previamente obtenidas para los parámetros cuantitativos, con dos agentes químicos diferentes (H_3PO_4 y H_2SO_4).

Finalmente, el capítulo 4 presenta las conclusiones y recomendaciones que se desprenden de este estudio.



OBJETIVOS, ALCANCES Y LIMITACIONES

OBJETIVO GENERAL

Optimizar el proceso de activación de coque de petróleo con ácido fosfórico removiendo eficientemente metales presentes en aguas mediante la aplicación del adsorbente producido en un sistema de adsorción.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Para el desarrollo satisfactorio del proyecto se elaboraron los siguientes objetivos específicos:

- Realizar el estudio bibliográfico consultando las bases de datos electrónicas y de bibliotecas de los procesos de producción de carbón activado y adsorción de metales con carbón activado.
- Determinar la factibilidad técnica a escala de laboratorio del proceso de activación del coque de petróleo de la empresa Mexicana de Petróleos (PEMEX) y su aplicación en la adsorción de Ag^+ y Hg^{2+} presentes en aguas.
- Elaborando un estudio económico para evaluar la factibilidad de producción y comercialización del coque activado.
- Determinar los parámetros cuantitativos del proceso de activación mediante la aplicación de un diseño experimental factorial.
- Determinar los parámetros cualitativos del proceso de activación así como la influencia en el proceso de activación y adsorción a escala de laboratorio.
- Caracterizar física y microscópicamente el coque activado bajo diferentes condiciones experimentales.
- Comparar los coques activados utilizando métodos fisicoquímicos y de microscopía electrónica de los dos agentes activantes (ácido fosfórico y ácido sulfúrico).



ALCANCES

El presente estudio permitió obtener los siguientes alcances:

- Se determinaron las condiciones óptimas del procedimiento para activar coque de petróleo con H_3PO_4 y H_2SO_4 .
- Se obtuvo la capacidad de adsorción de los carbones activados bajo condiciones óptimas para plata y mercurio.
- Se determinó la factibilidad técnico económica de la producción de coque activado con dos agentes químicos.
- Se obtuvo un carbón activado en laboratorio de características comerciales a partir de coque de petróleo.
- Se determinó el agente químico más óptimo para la activación de una muestra de coque de yacimiento mexicano.

LIMITANTES

Entre las limitantes observadas en el proceso experimental se cuentan las siguientes:

- El prototipo del horno no era rotatorio, como los hornos industriales, por lo tanto esto no permitió una mejor homogeneización de la activación.
- Fue retardado alcanzar la temperatura del nivel alto del diseño de experimentos para el proceso de activación. El horno requería un equipo sincronizado para aumentar rápidamente la temperatura y no se demorara como en este caso, el cual alcanzó la temperatura de 900 °C a las 2 horas aproximadamente.

CAPITULO 1

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO



1. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

1.1. Definición de carbón activado

El carbón activado es un sólido predominantemente amorfo, con un alto desarrollo del área específica interna y del poro. Por lo tanto, tiene una gran capacidad de adsorción de compuestos sean estos gaseosos, sólidos o líquidos; por lo que tiene aplicaciones en diferentes áreas (tratamiento de aguas y gases, industria farmacéutica, etc.). Las aplicaciones del carbón activado son extremadamente versátiles y tiene su mayor uso en el ámbito industrial para la remoción de especies por adsorción desde fase líquida o gaseosa; en la purificación de productos o la recuperación de químicos. Además de servir de soporte en la catálisis de compuestos.

La composición química del carbón activado es comparable a la del diamante, el grafito, el negro de humo y diversos carbones minerales o de leña. La mayoría de los carbones contienen en su estructura pequeñas cantidades de otros átomos no volátiles llamados cenizas, siendo estos contaminantes.

El tipo y cantidad de los contaminantes está en función de la materia que origina al carbón. En los carbones minerales se encuentran el azufre, hierro, sílice, aluminio, fósforo y algunos metales pesados. En los carbones de madera o leña contienen sodio, potasio, calcio y magnesio. La cantidad y la naturaleza tanto de las cenizas como de los grupos orgánicos superficiales tienen influencia en el tipo de sustancias que el carbón adsorbe de manera preferencial. La diferencia básica entre uno u otro carbón radica en la estructura o arreglo de sus átomos.

Para el carbón activado térmicamente, los átomos de carbono siempre se encuentran combinados en forma de placas grafiticas, planas o ligeramente dobladas. El espacio entre las placas son los poros y brindan su principal característica el área superficial. El carbón activado por deshidratación química presenta en su estructura moléculas orgánicas, una parte aromática y otra parte alifática, como polímero muy ramificado y entre ligado. Además las paredes son rugosas y contienen



cantidades de átomos distintas al carbono. La activación simultánea por el proceso térmico y deshidratación química, da como resultado un poro de mayor tamaño. [Ref. 20, 41, 50]

1.2. Métodos de Producción de Carbón Activado

En la fabricación del carbón activado se tienen varios procedimientos, los cuales se dividen en 2 grupos principales: 1) activación física y 2) activación química. Para la producción de carbón activado se han utilizado diversas materias primas de origen orgánico e inorgánico ricas en carbono con gran disponibilidad y bajo costo tales como: madera, cáscara de semillas, bagazo de caña, agave, carbón mineral de lignito, carbón mineral bituminoso, carbón mineral sub-bituminoso, cáscara de nuez, cáscara de cacahuete, carbón de turba, lirio acuático, aserrín, coque de petróleo, polímeros, cáscara de coco y desechos del café. Estas materias primas luego de la activación presentan diferentes características físicas y químicas, en función del tipo de materia utilizada y del proceso de activación aplicado.

1.2.1. Activación física

La activación física se realiza a partir de suministro de calor a altas temperaturas bajo una atmósfera gaseosa. Este tipo de activación se ha ejecutado en muy pocos estudios, lo que da como resultado una pobre bibliografía del tema. Además por que se ha demostrado que con la activación química se obtiene un poro de mayor tamaño [Ref. 8].

Criscione et al (1991) y Grosso Cruzado (1997) plantean una metodología general de activación física para diversos materiales. Inicialmente la materia prima se somete a una carbonización a temperaturas bajas entre 150 y 400° C, para eliminar el material volátil. Posteriormente, realizaron una carbonización a una temperatura alrededor de 1000° C, en una atmósfera con gas inerte que funciona como un precursor de la carbonización o saturada con vapor de agua. Después se lava el carbón activado con agua destilada y se seca a un rango de temperatura entre 100-150°C, lleva al desecador y finalmente se empaca frío. Para los materiales de origen mineral, es conveniente lavarlos antes del proceso con agua destilada para remover elementos como el azufre, metales pesados, polvo y elementos que contienen oxígeno e hidrógeno.

Bansal et al. (1988) realizaron la carbonización de la materia prima en un intervalo de temperatura de 800-1100°C, con la presencia de una atmósfera de CO₂ y CO. Para la carbonización utilizaron un horno rotatorio. Las materias primas usadas fueron: la madera, la lignita, aserrín y turba, cáscaras de coco, leña y carbón mineral. Obtuvieron áreas específicas con los diferentes materiales



en un intervalo de 160-1,600 m²/g e índices de azul de metileno de 6-360 mgAM/gCA, infiriendo que los carbones producidos presentaban características físicas como los carbones comerciales.

1.2.2. Activación química

Un compuesto químico agregado a la materia prima deshidrata los compuestos orgánicos presentes, para que luego en la carbonización, el desarrollo del poro sea más eficiente. Se han empleado diferentes sustancias químicas entre las que cuentan el ácido fosfórico (H₃PO₄), cloruro de zinc (ZnCl₂), carbonato de Potasio (K₂CO₃), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), cloruro de calcio (CaCl₂), Cloruro de potasio (KCl), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio (CaOH) y cloruro de sodio (NaCl) [Ref. 8, 12, 19, 20, 41, 50].

Estudios realizados sobre la activación química

Existen diversos estudios sobre la producción de carbón activado a partir de diferentes materiales de desecho vegetales y minerales, tales como: cáscara de café, lirio acuático, bagazo de caña, leña, madera, coque de petróleo, cáscara de coco, cáscara de nuez, carbón bituminoso, agave, aserrín y turba. En los carbones activados fabricados se han presentado diferentes áreas superficiales las cuales van desde 150 m²/g hasta 1,500 m²/g. Los parámetros de caracterización también han sido muy diversos, esto se debe al tipo de materia prima usada, agente activante y condiciones de activación [Ref. 8, 20, 50].

Carrillo (1976) utilizó la planta lirio acuático para fabricar carbón activado. Los activantes químicos empleados fueron el CaOH y CaO. La carbonización la efectuó en un rango de temperatura entre 650-900 °C. El carbón activado producido fue lavado con HCl al 10% durante 1 h en ebullición. Finalmente, el carbón activado se secó al horno a una temperatura de 120 °C por 4 h, se molió y tamizó con la malla No. 200 para el carbón activado en polvo y para el carbón activado granular las mallas No. 8 y 30. El estudio para la producción de carbón activado reportó buena porosidad, clasificando al carbón dentro de los carbones comerciales disponibles por sus características adsorptivas generadas.

Cetina *et al.* (1973) obtuvieron carbón activado a partir de bagazo de caña. Usaron como agentes activantes el Ca(OH)₂ y Ca₃(PO₄)₂. Se carbonizó el desecho de cuatro formas: con cera, sin cera, con vapor de agua y con corriente de CO₂. Finalmente, el carbón activado producido se lavó con HCl



al 10% con ebullición durante 30 minutos, posteriormente con agua destilada hasta eliminar cloruros, se secó, molió y tamizó por la malla No. 200. El carbón activado producido presentó diferentes áreas para cada proceso de carbonización. El desecho carbonizado con cera presentó un área máxima de 402 m²/g. El desecho carbonizado sin cera presentó un área máxima de 365 m²/g. El desecho carbonizado con vapor de agua presentó un área máxima de 388 m²/g, y el desecho carbonizado con una corriente de CO₂ presentó un área máxima de 381 m²/g. En este estudio se infirió que se puede obtener áreas específicas de igual magnitud a las de los carbones comerciales.

DiPanfilo et al. (1995) fabricaron carbón activado a partir de coque de petróleo. Usaron como agente activante el KOH y compararon este con un coque activado solo térmicamente. Precarbonizaron el coque entre 200-800 °C en atmósfera de N₂ durante 24h. carbonizaron el coque a 850°C en cuatro tiempos, 0, 2, 4 y 6 h a una atmósfera inerte de N₂. Las características del carbón activado producido, se comparó con las características de los carbones comerciales, obteniendo un área específica promedio de 360 m²/g. Este carbón activado presentó un rendimiento de producción de 85.1% para el activado con KOH y 65.5% para el no tratado con KOH.

Gutiérrez (1985) empleó cuatro tipo de cáscaras de semillas para la producción de carbón activado, las cuales fueron cáscara de coco, cáscara de nuez de castilla, cáscara de piñón y la cáscara de nuez de papel. Usó como agentes activantes el H₃PO₄ y ZnCl₂ durante 3 h al baño María. Las temperaturas de carbonización que empleó estuvieron entre 500-1000 °C durante un intervalo de 2-11 min. La materia prima con mayor área específica e índice de azul de metileno fue la cáscara de coco, con 1746.37 m²/g y 297.9 mg A de M/g de C. Para la cáscara de nuez de papel se obtuvo un área de 1149.11m²/g y un índice de azul de metileno de 217.78mg A de M/g de C. La cáscara de nuez de castilla presentó un área de 1132.40 m²/g y un índice de azul de metileno de 215 mg A de M/g de C. Y finalmente para la cáscara de piñón se obtuvo un área de 772.43m²/g y un índice de azul de metileno de 167.15 mg A de M/g de C. El estudio determinó la factibilidad de producir carbón activado a partir estas materias por su alta calidad y la disponibilidad de bajo costo de las materias primas.

Jiménez (1988) fabricó carbón activado a partir de la cáscara del café después de su proceso de secado. En este estudio utilizaron ZnCl₂ y H₃PO₄ como agente activante y manejaron temperaturas de activación entre 400-900 °C. La investigación determinó que el tiempo óptimo de activación fuera de 2 h, una temperatura óptima de activación de 90°C al baño María, un tiempo de carbonización de 8 minutos y la temperatura óptima de carbonización de 900 °C. Los resultados presentaron como mejor agente activante al H₃PO₄, donde se obtuvo un área promedio de 1304.11 m²/g de carbón activado producido y un índice de azul de metileno de 238 mg de azul de metileno/g de carbón activado. Este estudio recomendó la producción de carbón activado a partir de los desperdicios de la refinación del grano de café, además por su bajo costo y la calidad del carbón obtenido.



Karthikeyan et al. (1985) realizaron el pretratamiento químico a un carbón bituminoso en reactor batch y en columnas para adsorber mercurio (II), el cual se comparó con el carbón activado comercial (Filtrisorb 400 producido por Calgon Corporation, Pittsburg, USA). El carbón bituminoso se sometió a una oxidación (pretratamiento) con cuatro agentes químicos: el ácido nítrico, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sulfuración y óxido de manganeso. En el carbón bituminoso después del pretratamiento presentó un alto nivel de adsorción del metal, más que en el carbón activado comercial.

León Maldonado (1981) fabricó carbón activado a partir de agave. Usó como agentes activantes el $ZnCl_2$ y H_3PO_4 en diferentes proporciones y concentraciones. Realizó la carbonización de la mezcla en un intervalo de temperatura de 600-1000 °C. El autor recomendó la posibilidad de producir carbón activado con buena capacidad adsorbente de la planta del maguey y en especial su raíz. En el estudio presentó como mejor activante al ácido fosfórico, obteniendo un área de 974 m^2/g y un índice de azul de metileno de 124 mg A de M/g de C.

Sapien (1983) produjo carbón activado a partir del aserrín y usó como agentes activantes el $ZnCl_2$ y H_3PO_4 . Carbonizó al aserrín activado con $ZnCl_2$ (600-700 °C y 800-900 °C) y el aserrín activado con ácido fosfórico a 600 °C. La carbonización se llevó a cabo en una atmósfera de vapor de agua o CO_2 . El estudio presentó la factibilidad de producir carbón activado con el agente $ZnCl_2$ para las industrias nacionales que requieren remover mayor cantidad de impurezas, como en la industria de la refinación de la glucosa, tratamiento de agua, refinación de alcoholes, refinación de aceites y parafinas y la refinación de glicerina. Además se obtuvo un carbón de mayor calidad y bajo costo para este tipo de industrias, que con el ácido fosfórico.

Usmani et al. (1996) compararon cuatro agentes químicos ($ZnCl_2$, NaCl, KCl, y $CaCl_2$) en la activación de un carbón bituminoso con un contenido de material mineral entre 8-36% y de azufre de 2-7%. La carbonización del carbón se llevó a cabo a una temperatura de 750 °C durante 2h a una atmósfera inerte de N_2 . También realizaron pruebas para determinar la temperatura y tiempos óptimos de carbonización con 650, 750 y 850 °C y 1,2 y 3 h respectivamente. El estudio determinó al carbón activado con $ZnCl_2$ como el que presentó las más altas eficiencias de producción (60%) y buenas características de adsorción tales como: un volumen del microporo de 0.46 cm^3/g , con un diámetro promedio de poro de 0.98 nm, un área específica promedio del microporo de 942 m^2/g y una superficie no porosa con un promedio de 142 m^2/g . Este estudio recomendó la fabricación de carbón activado a una temperatura de 650 °C y un tiempo de 1h para la carbonización, con una relación másica de 1:2 de carbón y $ZnCl_2$ respectivamente.



Youssef et al. (1996) realizaron la activación de un carbón sub-bituminoso con Cloruro de zinc ($ZnCl_2$) en diferentes proporciones. Inicialmente ablandaron el carbón a 345 °C. Luego el carbón sin activar se carbonizó a 600 °C en atmósfera inerte con nitrógeno y de CO_2 . Finalmente, la mezcla de carbón y agente activante se carbonizó a 600 °C en cuatro muestras diferentes. También, carbonizaron la mezcla con vapor de agua a 900 °C. Los resultados obtenidos mostraron que la mejor área específica la presentó la relación 2:1 con 696 m^2/g para nitrógeno, 391 m^2/g para CO_2 y 413, 437 y 252 m^2/g para el índice de azul de metileno; seguida por la relación 1:1 con 340 m^2/g para nitrógeno, 349 m^2/g para CO_2 y 317, 337 y 194 m^2/g para el índice de azul de metileno. Los resultados anteriores se compararon con un carbón sin activar químicamente, que presentó las siguientes áreas 4 y 40 m^2/g para nitrógeno y CO_2 respectivamente.

1.3. USOS DEL CARBÓN ACTIVADO

La aplicación empírica del carbón activado de leña data desde aproximadamente 4,000 años para el tratamiento de agua potable en las clases altas. Más recientemente en 1776, el químico Dutch ejecutó experimentos de adsorción para la decoloración de soluciones, así como para el tratamiento de agua. El carbón activado proveniente de la leña fue inicialmente usado para la decoloración en las refinerías inglesas. Figuir descubrió en 1811 una aplicación del carbón activado en el proceso de decoloración más efectiva con el fabricado a partir de madera. Sin embargo, este tipo de carbón fue casi exclusivamente usado como material filtrante durante todo el siglo XIX [Ref. 19, 41, 50].

Luego de muchos estudios, Saussure (1814) descubrió que la eficiencia del carbón activado dependía de la superficie expuesta, lo cual comprobó usando diversos gases. En 1843 Mitscherlich realizó estudios donde pone en evidencia la importancia del poro en el carbón de leña y estima su diámetro promedio de 1/ 2,400 pulgadas (0.00042 pulgadas). Donde se observó capas de 0.005 mm de espesor de CO_2 condensado, parecido a CO_2 líquido. Además concluyó que los dos factores más importantes para el fenómeno de adsorción son el área superficial y el diámetro promedio del poro [Ref. 19, 41].

Se fue progresando en la fabricación del carbón activado hasta comienzos del siglo XX, en donde Ostrejko obtuvo dos patentes de manufacturación de carbón activado utilizando la activación química con CO_2 y H_2O . Con base en estas dos patentes, se fabricó carbón activado a principios de 1909 a escala industrial para utilizarlo en la decoloración de mieles en la industria azucarera. A partir de 1920 se incrementó su uso en el tratamiento de agua. Luego de esta implementación, se desarrolló rápidamente la producción de carbón activado en este siglo a partir de diversos materiales crudos y aplicándolos a diferentes usos en corrientes líquidas y gaseosas [Ref. 19, 41].



1.3.1. Aplicación en corrientes líquidas [Ref. 8, 12, 20, 50].

- **Tratamiento para la producción de agua potable:** se implementa para remover compuestos orgánicos formados en la cloración o recalcitrantes, olor, sabor, color y microorganismos.

- **Saneamiento de aguas subterráneas:** se aplica carbón activado en polvo o granular a los acuíferos para adsorber contaminantes.

- **Tratamiento de aguas residuales municipales e industriales:** en las aguas residuales retiene sólidos suspendidos, microorganismos patógenos, compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos. En tratamientos terciarios para remover residuos tóxicos y otros compuestos orgánicos; y en el tratamiento biológico secundario (lodos activados) como formador del núcleo del floc para una buena sedimentación. En la industria para remover impurezas se coloca después de la filtración primaria.

- **Decoloración en la industria azucarera:** en el proceso de purificación del azúcar, del jarabe de maíz y para remover el olor y color indeseable de las soluciones en la refinación del azúcar.

- **Procesos Químicos:** para remover compuestos químicos contaminantes de las soluciones con aluminio, ceniza de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Para la purificación de tintas, glicólisis, aminas, ácidos orgánicos, urea, ácido clorhídrico y ácido fosfórico.

- **En la industria de alimentos, bebidas y aceites comestibles:** para retirar partículas y compuestos orgánicos e inorgánicos en la producción y refinación de los aceites vegetales y grasas animales comestibles. En la purificación de alimentos. En la producción de bebidas alcohólicas, para la remoción de compuestos pesados de la cerveza, olor, color y sabor de los licores. En el tratamiento del agua que se utiliza en el procesamiento de los alimentos, en su ablandamiento, retira el color, el olor y el cloro residual. En la adsorción de la cafeína en procesos con solventes orgánicos, de agua antes del tostado del café, o en la recuperación de estos solventes.

- **En la industria farmacéutica:** Muchos antibióticos, vitaminas y esteroides son aislados del caldo de la fermentación por adsorción en carbón activado, llevados luego por el solvente y la destilación. Además en la purificación del agua del proceso para remover las impurezas como las soluciones intravenosas antes de su empaquetamiento.



- **Industria minera:** para la recuperación de los complejos de cianuro en los procesos de extracción de metales preciosos. En el tratamiento del agua del proceso que contenga cianuro y mercurio antes de su descarga al medio ambiente. En los problemas de exceso de altas concentraciones de agentes flotantes se agrega carbón activado en polvo.
- **Otros usos:** en los filtros caseros para agua potable, en la limpieza de ambientes que contengan compuestos orgánicos, aceites, tintas y en sistemas de reciclaje. En soluciones de electrorecubrimientos para remover compuestos orgánicos que producen imperfectos en el metal con sus depósitos. En aplicaciones médicas para remover materiales tóxicos en la sangre y riñones artificiales o por ingestión oral en el estómago para remover materiales tóxicos o venenos. Además se implementa en la catálisis de metales en bajo volumen de producción y alta especialidad, en producción de fragancias para rebajar el olor y en la fabricación de pesticidas.

1.3.2. Aplicación en corrientes gaseosas [Ref. 8, 12, 20, 50].

- **Recuperación de solventes:** para atrapar compuestos orgánicos volátiles en el aire para su recuperación en procesos industriales y su reutilización posterior, o por normatividad industrial para vapores. Para vapores se recomienda el microporo y para solventes el mesoporo.
- **En emisiones de vapor de gasolina:** se atrapan los vapores en los expendidos de gasolina, en sistemas de emisiones de vapor de los automóviles, para lo cual se recomienda el mesoporo.
- **Adsorción de radionucleótidos:** en el control de los radionucleótidos de kriptón y xenón en las plantas de energía nuclear, se usa el carbón activado que proviene de la cascara de coco.
- **Control de reacciones químicas:** en estos procesos para prevenir emisiones rápidas de gases, además en la protección de emergencias contra emisiones radioiónicas de centrales de energía nuclear; en las reacciones de catálisis oxidativas. Para la remoción del dióxido de sulfuro de plantas generadoras de energía a partir de combustibles fósiles. Para la remoción del nitrógeno del amoníaco, se combina el sulfuro de hidrógeno y el óxido nítrico en la superficie del carbón activado en donde se da una reacción catalítica superficial.



- **Protección contra la contaminación atmosférica:** se usa en la protección contra los vapores tóxicos y nocivos presentes en el aire, los cuales incluyen gases de guerra, de industrias químicas, solventes y compuestos olorosos, además en contra de moléculas orgánicas de alto peso molecular. Se utiliza en las máscaras individuales, en armas personales silenciosas, en sistemas de ventilación para el control de gases tóxicos como el radón en los sistemas de recirculación del aire. También se usa el carbón activado en combinación con dos compuestos para que trabajen por adsorción de fuerzas físicas, con la impregnación de la superficie con cromo y cobre contra el cianuro de hidrógeno, en cuanto a la impregnación con la plata remueve el arsénico del aire o se puede emplear el molibdeno y el trietilendiamina. En los filtros de cigarrillos también es usado el carbón activado en combinación de óxidos de hierro y de zinc para adsorber el cianuro de hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno. El carbón activado impregnado con azufre remueve el vapor de mercurio presente en el aire, e impregnado con hidróxido de sodio o potasio controla el olor del sulfuro de hidrógeno y mercaptanos orgánicos en plantas de tratamiento de agua residual. El carbón activado impregnado con álcali es muy efectivo contra el dióxido de azufre, el sulfuro de hidrógeno y el cloro en bajas concentraciones. La impregnación con carbones es usada en equipos electrónicos sensibles contra la corrosión por gases presentes en el aire de las industrias [Ref. 8, 12, 20].

- **Procesos de separación de flujos:** es usado en la separación de los vapores de compuestos aromáticos en la refinación del petróleo y en la recuperación de componentes de la gasolina desde el gas natural y su procesamiento. El hidrógeno se remueve de los gases producidos en la catálisis del craqueo de la gasolina y el CO₂ se separa de los gases de los aceites [Ref. 12, 20].

- **En el almacenamiento de gases:** las fuerzas de adsorción actúan en las moléculas del gas ayudándolo significativamente con los microporos en la densidad del fluido adsorbido, lo cual baja la presión de almacenamiento del gas, en donde con el carbón activado se presuriza con facilidad a 2000 kPa y sin el carbón activado se realiza a 6000 kPa [Ref. 12, 20].

- **En la catálisis:** las propiedades catalíticas de la superficie del carbón activado son usadas en síntesis orgánicas e inorgánicas, como en la fabricación de fungicidas de fluoruro de azufre donde su reacción se realiza entre el dióxido de azufre con el fluoruro de hidrógeno sobre el carbón activado. El carbón activado también cataliza la adición de halógenos a través del doble enlace carbón-carbón en la producción de una variedad de haluros orgánicos y los cuales son usados en la producción de fosfógeno desde el monóxido de carbono y cloro [Ref. 12, 20].



1.3.3. Uso del carbón activado y otros materiales para la remoción de metales

Adams (1992) realizó el estudio sobre la adsorción de plata en un carbón activado comercial (Carbono G210 granular derivado de cáscara de coco). La solución preparada tenía una concentración de 350 mg/L de plata (como $KAgCN_2$). La adsorción se realizó en reactores discontinuos durante 72 h. Los resultados derivados del estudio presentaron una buena adsorción de la plata por el carbón usado.

Gómez et al (1998) realizaron la adsorción de mercurio, cadmio y plomo con un carbón activado comercial de marca Merck y este mismo pretratado con H_2S . La solución usada tenía un intervalo de concentración de los metales de 0.038-7.3 mol/L. La isoterma se ejecutó a 25 °C. Estudiaron la influencia del pH en la adsorción y determinaron el óptimo para cada metal, además se analizó la adsorción de los metales a un pH=2. A este último pH los tres metales presentaron una menor adsorción y en particular el Hg^{2+} y no aumentó en mayor medida la adsorción del cadmio y plomo. Con los pH óptimos el mercurio presentó la mayor capacidad de adsorción con los dos tipos de carbón, con 1.25 mmol/g para el carbón comercial y para el pretratado con 1.75 mmol/g, lo cual muestra como el pretratamiento mejora la adsorción del Hg^{2+} . Mientras el cadmio y el plomo presentaron similares capacidades de adsorción entre 0.10-0.15 mmol/g para los dos carbonos.

Huang et al. (1984) estudiaron la adsorción del mercurio (II) con 11 carbonos activado granulares de 11 diferentes marcas comerciales (100, 200,300 y 400 de Calgon Co); WVG, WVl, WVV, SA y SN de Nuchar, donde SA y SN son en polvo y HD3000 y S51 de Imperial Chemical. Se preparó una solución de mercurio con 0.1g de HgO en polvo, la cual se agregó a 1L de agua destilada. Se tomaron 125 mL de la solución preparada y se llevaron a agitación durante 24 h en reactores discontinuos de vidrio. De los resultados obtenidos, los carbonos SA y SN presentaron una remoción del 100%, en un intervalo de pH óptimo de adsorción entre 4-5, con tiempos de contacto de 1-2 horas donde se adsorbió más del 90%.

Karthikeyan et al. (1985) realizaron la adsorción de mercurio (II) con cuatro carbonos bituminosos pretratados con cuatro agentes químicos: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sulfuración y óxido de manganeso. Compararon sus resultados con un carbón comercial Filtrasorb 400 de marca Calgon. La experimentación se realizó en reactores discontinuos con un volumen de 200 mL, el cual contenía 500 mg/L de carbón y a temperatura ambiente de 32-34 °C. La concentración inicial del mercurio fue de 200 $\mu g/L$. El estudio se ejecutó con agitación magnética durante un intervalo de tiempo 2-4 h donde alcanzó el equilibrio de adsorción. Todos los carbonos presentaron un porcentaje de adsorción por encima del 90%, pero los que se pretrataron con ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno presentaron una mayor capacidad de adsorción del mercurio. El carbón



tratado con ácido nítrico presentó la misma cantidad de adsorción inicial que el carbón comercial, pero en el primero se observó la más alta adsorción al final por encima del carbón Filtrasorb 400.

Leyva Ramos et al. (1997) estudiaron la adsorción de cadmio (II) con carbón activado comercial (F-400 Calgon de cáscara de coco) y determinaron los efectos de la temperatura y el pH en la isoterma. Prepararon una solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a pH neutro, el cual se ajustó con HNO_3 o NaOH 0.01N. La adsorción se ejecutó en reactores batch. De los resultados obtenidos, la máxima adsorción se presentó a $\text{pH} = 8$, ya que en este valor predomina el 90% del ion Cd^{2+} el cual se removió, y a pH mayores de 9 precipita como $\text{Cd}(\text{OH})_2$. La temperatura óptima de la adsorción fue 10°C , donde se presentó la mayor adsorción.

Netzer et al. (1982) estudiaron la adsorción de metales como cobre, plomo y cobalto en solución acuosa en 10 diferentes carbones activados comerciales (Barney Chaney, Calgon, ICI American, Westvaco y Witco). En este estudio se determinó el carbón que presentó la mejor capacidad de adsorción, el tiempo de equilibrio y dosis del carbón. Se preparó una solución para cada metal con una concentración de 10 mg/L. La mayor adsorción la presentó el carbón activado Barney Chaney NL 1266 el cual proviene de madera de leña, con un tiempo de equilibrio de 2 h. En el plomo y el cobre se observó la remoción más rápida, ya que con una cantidad de 0.2 g de carbón activado se adsorbió el 100% mientras que para el cobalto se removió el 90% con 0.5 g de carbón activado. Además, se observó una competencia por la adsorción entre los tres metales en la isoterma, donde el plomo se adsorbe primero, luego el cobre y por último el cobalto.

Orhan et al. (1993) llevaron a cabo la adsorción de los iones de Cd (II), Cr (VI) y Al (III) con cinco desechos agrícolas, la cáscara del café turco, el desecho del café luego de su cocción, desechos del té, cáscara de nuez y cáscara de nuez de nogal. Se preparó una solución con una concentración de 5 mg/L de cada metal. La adsorción se realizó en reactores discontinuos al cual se le aplicó 0.30 g de cada desecho con 100 mL de solución. Se realizó una agitación magnética durante 2 h. Los resultados obtenidos, se compararon con los datos observados en un carbón activado comercial a la misma concentración y condiciones. Los valores finales presentaron una alta capacidad de adsorción de los desechos, aunque se observó una mayor adsorción de un metal con relación a los otros, dependiendo del tipo de adsorbente, como lo presenta la siguiente tabla 1.1. El carbón activado usado removió 98.5% de Cr (VI), 99% de Cd (II) y 99.8% de Al(III).

Tabla 1.1 Remoción de metales con diferentes adsorbentes^[Ref. 10]

Metal	% de cantidad adsorbida				
	Desecho té	Café turco	Café usado	Cáscara de nuez	Nuez de nogal
Cr (VI)	93.0	98.0	85.0	88.0	80.0
Cd (II)	98.0	70.0	89.0	78.0	90.0
Al (III)	98.0	99.0	96.0	99.5	96.0



Rowley et al. (1984) estudiaron la adsorción de metales como el cadmio (II), mercurio (II) y plomo (II) con el neumático de automóviles triturado y activado con óxido de zinc. Se preparó la solución activante del óxido con $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de $\text{Zn}^{2+}(\text{NO}_3)_2$. Las soluciones para los metales tenían concentraciones de $500 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de Pb^{2+} , $100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de cadmio (II) y $500 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ de Hg^{2+} . Los resultados obtenidos reflejaron una máxima adsorción de los metales a un $\text{pH}=1.8$

Sen et al. (1985) compararon la adsorción en un carbón activado fabricado de árbol de fresno y un carbón activado comercial en polvo producido a partir de leña para la adsorción de mercurio (II) en reactores batch. La solución se preparó a partir de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se tomaron entre 1.0-1.1 g de carbón de fresno activado por 50 mL de la solución preparada de mercurio y se colocaron en los reactores de vidrio con agitación magnética durante 3 h horas para el carbón de fresno y de 30 min. para el carbón en polvo. Este último presentó una adsorción mayor y en menos tiempo que el carbón de fresno, esta diferencia en la tasa de adsorción radicó en la variedad de sus componentes químicos y su porosidad, por que el carbón de fresno tuvo un área específica de $225 \text{ m}^2/\text{g}$ y para el carbón activado en polvo tiene un área específica de $630 \text{ m}^2/\text{g}$.

Thiem et al. (1976) utilizaron carbón activado comercial (Calgon Filtrasorb 400) para adsorber mercurio de agua potable. Prepararon una solución de mercurio con $10 \mu\text{g}/\text{L}$ de mercurio como HgCl_2 . Agregaron paulatinamente diferentes dosis de carbón activado en un intervalo entre 10-100 mg/L a la solución. La adsorción se llevó a cabo en reactores batch durante 1h. De los resultados concluyeron, que a mayor dosis de carbón se adsorbía más mercurio. La dosis mínima de carbón activado fue de $10 \text{ mg}/\text{L}$ donde sólo se removió el 30% de los $10 \mu\text{g}/\text{L}$. Para la dosis más elevada de carbón activado ($100 \text{ mg}/\text{L}$) se removió el 80% de los $10 \mu\text{g}/\text{L}$ de HgCl_2 a un $\text{pH}=7$. Siendo la máxima adsorción para todas las dosis evaluadas.

Youssef et al. (1996) realizaron la adsorción de iones metálicos de mercurio (Hg^{2+}), cadmio (Cd^{2+}) y plomo (Pb^{2+}) en solución acuosa. Se trabajó con concentraciones iniciales de 0.075, 0.15 y 0.30 mmol/L de Hg, Cd, Pb respectivamente. La adsorción se realizó en reactores batch durante 24 h. La adsorción se ejecutó con un carbón sub-bituminoso activado previamente con Cloruro de zinc (ZnCl_2). Los resultados se compararon con los de un carbón sub-bituminoso sin activar. La máxima concentración de metales removidos la presentó el carbón activado con la relación 2:1 (agente activante: carbón bituminoso). Del estudio se infirió que el carbón activado presentó alta capacidad para la adsorción de los metales y de la molécula de azul de metileno.



1.4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVADO

El proceso de adsorción que ejecuta el carbón activado, está en función de las variadas propiedades de éste y de los adsorbatos (líquidos y gases) y por las condiciones en que se lleva a cabo la adsorción. A continuación se describen las propiedades físicas y químicas del carbón activado:

Dureza: Para que el proceso de tratamiento de agua sea económicamente costeable, el carbón activado producido debe de tener una dureza tal, que permita su lavado y regeneración. Se debe evitar su excesivo desgaste, y por lo cual en la producción debe proporcionar la dureza de los carbones comerciales. De otro modo si, las pérdidas de carbón son grandes, lo que implica recargar las columnas con carbón nuevo, que al añadirlo presenta un costo significativo para el tratamiento. Para mantener un equilibrio entre la baja pérdida por desgaste y el total de carbón se ha recomendado.

- Rotar el carbón granular lentamente en un tambor o sacudir en un tamiz vibratorio simultáneamente con tamizado estandarizado de acero o bolas de cerámica.
- Repetidamente la acción en masa define el peso encima de un lecho de partículas de carbón, la estratificación.
- Agitar las partículas en un reactor con una pala agitadora en forma de T
- Fluidizar las partículas en un reactor usando aire.

Estructura interna y clasificación de los tamaños de los poros: El carbón activado se considera generalmente compuesto por placas estratificadas, como un cristalino. La cristalización es similar al grafito, en capas paralelas (básicamente planas) triangulares de enlaces covalentes. Los cristales son orientados al azar y sus conexiones extendidas por enlaces cuadrangulares y en los extremos por enlaces cruzados. Los carbones se distinguen de otros basado en tamaños de cristalización, los cuales se miden por rayos de difracción X. Los vacíos entre los cristales contiene el volumen del microporo, en donde la distancia entre los bordes del cristal y el enlace cruzado extendida define el tamaño de apertura del microporo. Para el coque la cristalización alineada seda durante el proceso de la carbonización. La diferencia de reactividad se basa fundamentalmente en que el ambiente del cristalino es isotrópico como los átomos de carbono. Los átomos de carbono en el enlace cruzado, que no es cristalino, son frecuentemente provistos de más reactividad que los enlaces cristalinos. Los átomos de los bordes son más reactivos que los planos fundamentales debido al enlace triangular, como la figura 1. En los macroporos, la adsorción de mono y multicapa ocurren, pero la condensación no seda por que los poros son demasiados grandes y anchos [Ref. 20, 41, 50].

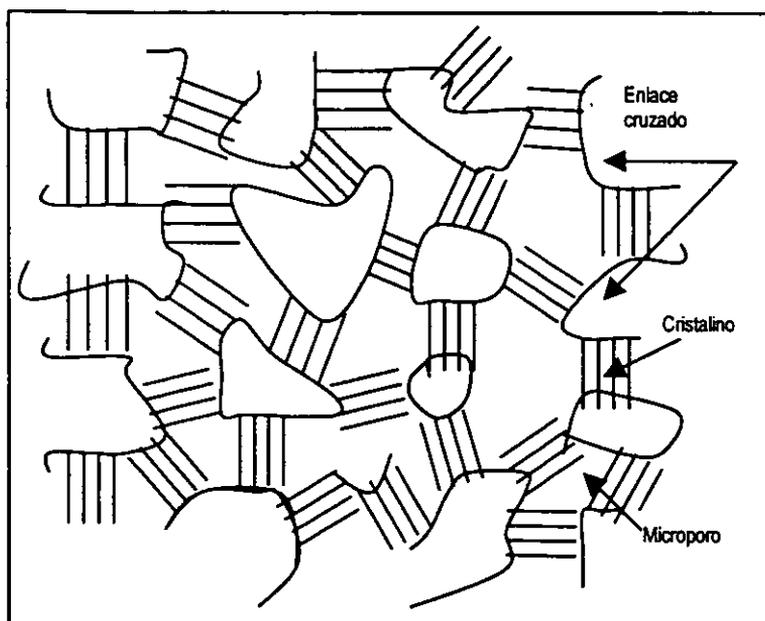


Figura 1.1. Esquema de la microestructura del carbón activado [Ref. 50].

La habilidad del carbón activado de adsorber grandes cantidades de material está directamente relacionada a la naturaleza del poro, al tamaño del poro, al volumen del poro, al área superficial y con su distribución espacial dentro de la partícula de carbón. Se asume que el poro tiene forma cilíndrica. Existen diferentes clasificaciones para el tamaño y tipo de poro. A continuación, se presenta una de las más comunes (UIPAC).

Clasificación de los tamaños de poros

Microporos	$r_p < 1\text{nm}$
Mesoporos (poro transicional)	$1\text{ nm} < r_p < 25\text{ nm}$
Macroporos	$25\text{ nm} < r_p$

En donde r_p es el radio del poro

La clasificación de los poros se fundamenta en diferentes métodos usados para varios rangos de poro, con diferentes mecanismos de fase de adsorción de vapor, basados en que cada rango de tamaño corresponde a los efectos característicos de adsorción como se manifiestan en la isoterma.

En los microporos, el vapor de adsorción se caracteriza por que el volumen llenó el espacio de adsorción, ya que los poros y el adsorbato son de dimensiones similares; además en los microporos



la interacción potencial es significativamente más grande que en los poros anchos debido a la proximidad de las paredes, y la cantidad adsorbida se aumenta correspondientemente [Ref. 19].

En los mesoporos ocurre la condensación capilar con características de las curvas de histéresis (de fricción interna), donde se da la adsorción inicial y la adsorción mono y multicapa. Por que el espacio del poro no ocupado es de dimensión similar a la molécula del adsorbato y es llenado por la alta presión de vapor [Ref. 19].

En los macroporos, la adsorción de mono y multicapa ocurren, pero la condensación no se observa por que los poros son demasiado grandes y anchos [Ref. 19].

Propiedades químicas de la superficie: Las propiedades de adsorción del carbón activado no son determinadas únicamente por la adsorción del poro del carbón activado, se deben también a las propiedades químicas de la superficie interna. Generalmente del 5 al 20% por peso del carbón activado está formado por elementos no carbonáceos; con metales y límites de oxígeno en la superficie y estos son los dos mayores componentes superficiales. La naturaleza específica de los compuestos no carbonáceos está determinada por el material precursor y el proceso de activación. Excepto en el caso de la activación química, los metales contenidos, la cantidad de metal que forma el carbón dependen de la composición del material crudo. El carbón químicamente activado frecuentemente tiene residuales de los agentes activantes incorporados dentro de la estructura del carbón. Los óxidos de la superficie son determinados por el material crudo, la temperatura y el punto de exposición al oxígeno durante el proceso de activación. Por lo tanto, las perturbaciones en las capas microcristalinas del carbón pueden conducir a una incompleta saturación de electrones de valencia o electrones no apareados, con radicales libres, en la superficie que puede resultar con propiedades catalíticas. Los óxidos de metales contenidos en el carbón activado se encuentran en rangos de 3 a 5% por peso. El tratamiento ácido reduce el contenido de cenizas del carbón en un promedio de 4 a 1% [Ref. 13, 50].

Los grupos funcionales en la superficie: Complejos de oxígeno e hidrógeno están simultáneamente presentes en la superficie del carbón. Los óxidos de la superficie están en los enlaces cruzados y bordes del cristalino, basado en que el oxígeno ataca el cristalino del borde del gráfico de la capa plana y que los átomos de los bordes son aproximadamente 20 veces más reactivo que los del plano fundamental. Las interacciones electrostáticas en la superficie, presentan una carga de interfase, semejante a la del carbón activado y la distribución de iones en la solución que rodea la superficie que es influenciada por la carga de la superficie. Una doble capa eléctrica se forma porque los iones de la carga opuesta son atraídos a la superficie o los iones de cargas semejantes son rechazados [Ref. 13, 20, 50].



El modelo de adsorción termodinámica que incorpora el equilibrio químico y la teoría de la doble capa que se considera por los efectos del pH y fuerza iónica del carbón activado de la disociación de solutos orgánicos, como se presenta en la figura 1.2.

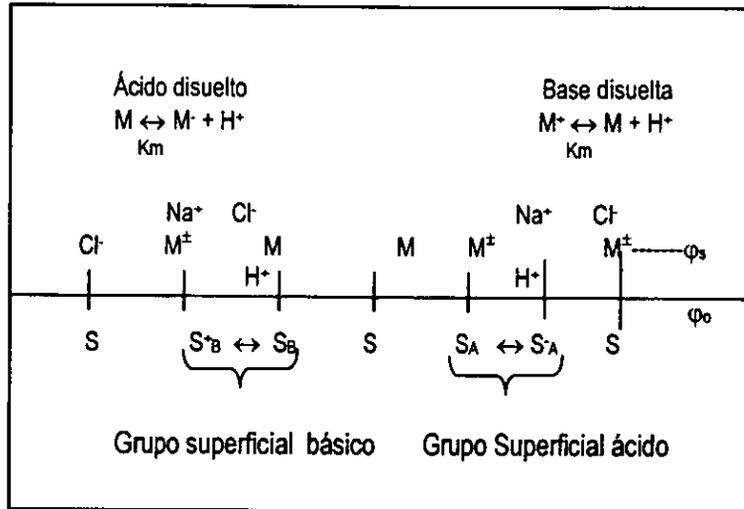


Figura 1.2. Esquema del carbón activado de adsorción electrostática débil. M^z es el cambio iónico [Ref. 50]

Se asume que la superficie se compone de sitios de adsorción discretos con variación de los potenciales de adsorción y a diferentes grados de disociación. Como en la solución el pH, la fuerza iónica, el grado de ionización del soluto y el cambio de la densidad de carga superficial; por lo tanto, la solución ionizada es atraída a la superficie por fuerzas de Coulomb cuando ellas están presentes como iones opuestos y son rechazados cuando ellos son co-iones. El modelo es apto para predecir los efectos del pH, fuerza iónica y temperatura de la isoterma del carbón activado, basado sobre una sola isoterma de cualquier pH, fuerza iónica y temperatura con un carbón cuyas densidades de carga han sido determinadas. El modelo es también apto para predecir la adsorción de competencia entre componentes.

1.5. METODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Como en el caso del carbón activado, a todo producto industrial se le evalúan sus diversas propiedades a través de métodos analíticos que han sido normalizados por diversas asociaciones; con el objeto de comparar las especificaciones de los diferentes carbones. Se realiza la caracterización de la morfología del carbón, en lo que respecta a la porosidad desarrollada en el



proceso de activación, la capacidad de adsorción y su comparación con carbones activados y sin activar [Ref. 20, 41, 50].

Microscopía electrónica de túnel de barrido: Esta técnica representa una herramienta útil para verificar el grado de activación después del proceso. Además de su comparación con carbones sin activar [Ref. 16, 41, 50].

Evaluación de la porosidad: El análisis de la porosidad se realiza a través del método del índice de azul de metileno y el índice de yodo, los cuales son estandarizados por la ASTM, son los métodos más utilizados y; otros como el análisis de fenol, análisis de melaza, el análisis de sulfato de alquilbenceno y el análisis de la columna de deoloración [Ref. 4, 20, 50].

Índice de azul de metileno: el azul de metileno es un colorante aromático de tamaño medio, para el carbón activado se ha usado por su alta capacidad de adsorción. Es un método comúnmente utilizado, por la alta afinidad del carbón activado para adsorberlo [Ref. 4, 20, 50].

Índice de yodo: se define como la cantidad de yodo (mg) adsorbido por 1g de carbón activado para una concentración residual de I_2 0.02N (según la AWWA). Estos resultados son una buena indicación de la microporosidad del carbón activado [Ref. 4, 20, 50].

El área específica: se ha evaluado por la adsorción de nitrógeno 77 , CO_2 y azul de metileno, en equipos de espectrofotometría (Lambda 38). Se determina con los modelos de Langmuir, Freundlich y BET [Ref. 4, 20, 50].

La siguiente tabla presenta algunas características de los carbones activados más utilizados.

Tabla 1.2 Promedios de características físicas de algunos carbones.

TIPOS DE CARBÓN				
Propiedad	Coco	Carbón Mineral	Lignito	Madera
Microporo	Alto	Alto	Mediano	Bajo
Macroporo	Bajo	Mediano	Alto	Alto
Dureza	Alta	Alta	Baja	Mediana
Cenizas	5%	10%	20%	5%
Cenizas Solubles en Agua	Alta	Baja	Alta	Mediana
Polvo	Bajo	Mediano	Alto	Mediano
Regeneración	Buena	Buena	Pobre	Regular
Densidad Aparente	0,42 g/cc	0,48 g/cc	0,3 g/cc	0,35 g/cc
Índice de Yodo	1100	1000	600	100

Fuente: <http://www.giga.com.ar/gaisa/pro8.htm>



1.6. TEORÍA DE LA ADSORCIÓN

El proceso de adsorción tiene lugar en tres etapas: macrotransporte, microtransporte y sorción. El macrotransporte engloba el movimiento por advección y difusión de la materia contaminante a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido. Por su parte el microtransporte hace referencia a la difusión de moléculas a través del sistema de macroporos del carbón activado granular hasta alcanzar las zonas de adsorción que se hallan en los microporos y submicroporos de los granulos de carbón activado. La adsorción se produce en la superficie del gránulo y en sus submicroporos (debidos a las fuerzas de Van der Waals), en donde la cantidad de material adsorbido en ellos se considera despreciable. El uso del término sorción se debe a la dificultad de diferenciar la adsorción física de la adsorción química, y se emplea para describir el mecanismo por el cual la materia contaminante se adhiere al carbón activado [Ref. 8, 19, 41, 50].

El equilibrio se alcanza cuando se igualan las tasas de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del carbón. Cuando las fuerzas de adsorción son físicas, esto significa que el proceso es reversible, lo cual se logra con el uso de calor, presión, etc. El carbón activado también es capaz de realizar el proceso de absorción, y en este caso ocurre una reacción química en la superficie del carbón que cambia el estado del adsorbato, lo cual es un proceso irreversible como el caso de la decoloración en donde se produce por una reducción catalítica. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante lo realiza el carbón activado calculando su isoterma de adsorción [Ref. 8, 20, 41, 50].

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente está en función de las características y de la concentración del adsorbato y de la temperatura. En general la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante (isoterma), y la función resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Los modelos más empleados para el tratamiento de los datos experimentales de la isoterma fueron desarrollados por Freundlich y Langmuir [Ref. 20, 50].

El término de adsorción fue introducido en 1881 por H. Kayser, durante un estudio el cual observó la condensación de gases en las superficies libres del carbón activado. La adsorción estrictamente física se define como la adsorción positiva o agotamiento de uno o más componentes de la capa de interfase. En 1909 J. W. McBain propone el término sorción que abarca la adsorción en la superficie, absorción por penetración dentro del entrelazado del sólido y la condensación capilar dentro de los poros, pero los términos nunca se emplearon realmente [Ref. 8, 19, 50].



1.6.1. Modelos del equilibrio de adsorción

Para un efectivo diseño y operación de procesos en plantas de tratamiento de agua y agua residual, es necesario la caracterización del agua a tratar y del adsorbente a emplear. Adicionalmente, es necesario cuantificar la tasa y capacidad final del adsorbente, bajo condiciones que representen el sistema de tratamiento. Una vez definida la capacidad final desde el equilibrio de adsorción, es posible estimar la tasa mínima del adsorbente. Adicionalmente, se debe conocer la cinética, la capacidad del proceso de tratamiento que es requerido para ejecutarlo desde un punto de vista económico. A continuación se presentan los dos modelos que describen y predicen el equilibrio de la isoterma para un solo componente, y la termodinámica básica de la ecuación de la isoterma, en la cual el adsorbato es el metal presente en la solución y el adsorbente es el carbón activado [Ref. 50].

La isoterma de adsorción

En la literatura se reportan alrededor de un millar de isotermas para una gran variedad de sólidos. Sin embargo, la mayoría de esas isotermas resultan de la adsorción física que pueden convenientemente agruparse dentro de seis clases de isotermas – los seis tipos de I a VI– de la clasificación inicialmente propuesta por Brunauer, Emmett y Teller. Los tipos más esenciales y característicos los presenta la figura 1.3 [Ref. 19].

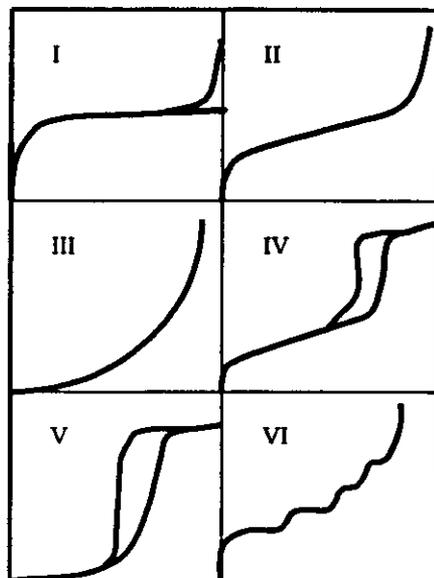


Figura 1.3. Los seis tipos de isotermas de adsorción [Ref. 19].

De acuerdo a los comportamientos de las gráficas de la figura 1.3, las isotermas se clasifican en: Isoterma tipo II, indica que el sólido no es poroso. Mientras que la isoterma tipo IV es característica de un mesoporo sólido. La isoterma tipo I es característica de microporos adsorbentes y es posible



obtener una estimación total del volumen del microporo con esta isoterma. La isoterma tipo III y V parece ser a una característica del sistema donde la interacción del adsorbente – adsorbato es raramente débil. La isoterma III es indicativo de sólidos no porosos y la isoterma V significa la presencia de porosidad, y promete poco si cualquier extensión se presenta para la evaluación de una u otra área superficial o tamaño de distribución del poro. En la superficie total de un sólido activado predomina la superficie interna. Como se observa la isoterma IV y V poseen un ciclo de histéresis o lazo de histéresis, de baja ramificación que representa medidas obtenidas por adición progresiva del gas al sistema, y la ramificación superior por recogida progresiva, los efectos de histéresis están sujetos a mostrar sobre isotermas de otros tipos también. La isoterma escalonada aproximadamente designada por el tipo VI, aunque es relativamente rara, es de particular interés teórico y por lo tanto la incluye la teoría. Figura 1.3 [Ref. 19].

Determinación de la isoterma de adsorción: Los estudios del equilibrio de adsorción se realizan a temperatura constante y son llamados isotermas de equilibrio de adsorción. Una isoterma de un solo soluto se define por la siguiente función: [Ref. 20,50]

$$q = f(c) , \quad T^{\circ} C = \text{constante} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde q es la concentración de la fase sólida, usualmente describe la masa de la sustancia adsorbida desde la solución por unidad de masa de adsorbente (x/m), $q=x/m$, con las unidades de g/Kg. o mg/g.

Para evaluar la isoterma de adsorción se usa el siguiente método: Se define la cantidad de adsorbente, m (carbón activado) que es agregada al reactor con una cantidad definida de solución, L y con una concentración inicial de adsorbato, C_0 (metal en solución). El proceso de adsorción es responsable de la reducción de la concentración en la fase líquida.

El siguiente balance de masa se da todo el tiempo:

$$L(C_0 - C) = m (q - q_0) \quad \text{Ec. 2}$$

En donde

- L = volumen de la solución (m^3)
- C_0 = concentración inicial de la fase líquida (g/m^3)
- C = concentración de la fase líquida en cualquier tiempo t (g/m^3)
- q_0 = concentración inicial en la fase sólida ($g/Kg.$)
- q = concentración a un tiempo t en la fase sólida ($g/Kg.$)
- m = masa del adsorbente ($Kg.$)

Usualmente al inicio del análisis de adsorción se toma $q_0=0$ (cero adsorbato adsorbido); por lo cual el balance de masa se simplifica bajo esta condición, así:



$$q_0=0 \longrightarrow L(C_0-C) = mq \quad \text{Ec. 3}$$

$$\longrightarrow q = L/m \cdot (C_0-C) \quad \text{Ec. 4}$$

Esta ecuación relaciona q y C , donde la relación se incrementan con el tiempo, lo cual es un proceso lineal. Las gráficas 1.4 y 1.5 presentan las isoterms. Esta línea une los puntos C_0 en la abscisa con uno en la ordenada de $-L/m$ de la isoterma $q=f(c)$. Para un C_0 y L/m específico, la concentración C y q se extiende y da como resultado la adsorción con una línea recta de equilibrio, y un punto de la isoterma de adsorción es determinado. Varios puntos experimentales son requeridos para definir la isoterma, la cual se obtiene por dos métodos diferentes: [Ref. 20, 50]

a). Se adiciona la misma cantidad del adsorbente ($L/m=\text{constante}$) a la solución con diferentes concentraciones iniciales de adsorbato (C), la cual puede ser producida por la difusión de la solución original. Como lo presenta la figura 1.4.

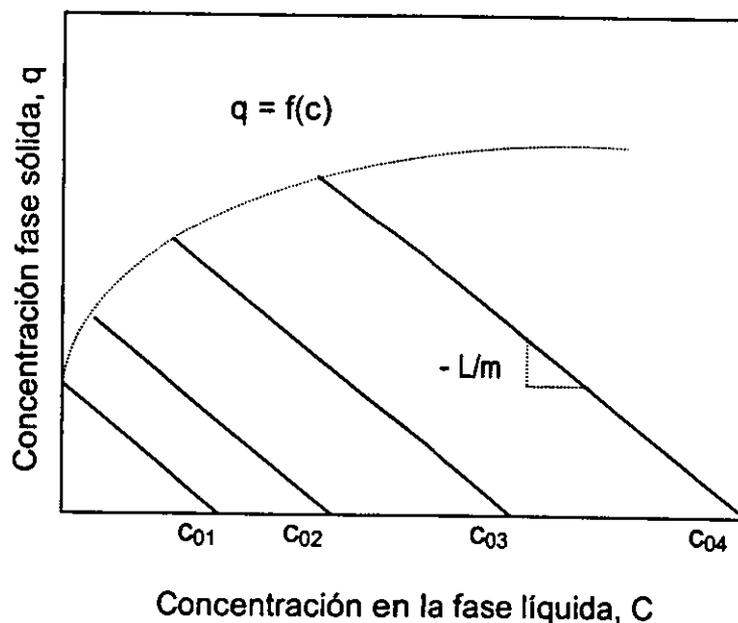


Figura 1.4. Isotherma con dosis constante de carbón activado y diferentes concentraciones C_0 [Ref. 50].

b). Se añade a la solución la misma concentración inicial ($C_0=\text{constante}$) de adsorbato o metal, a diferentes cantidades de adsorbente. Como lo presenta la figura 1.5. Luego se procede a centrifugar o a filtrar la solución.

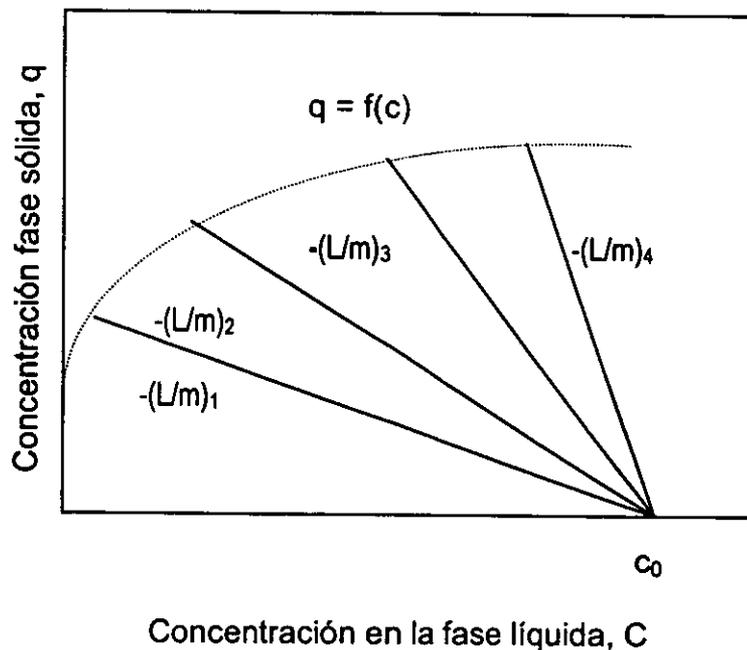


Figura 1.5. Isoterma con concentración constante inicial de adsorbato, con diferentes dosis de adsorbente [Ref. 50].

Se debe tener en cuenta que: el tiempo de equilibrio, la preparación del carbón y las condiciones de la solución (pH y T^oc) son factores importantes a ser considerados en la adsorción. Además la humedad contenida en los poros afecta la isoterma de adsorción, disminuyendo su capacidad de remoción. Por lo cual se recomienda que la humedad presente en el carbón activado este dentro del intervalo de 5-10%. El estudio de la isoterma de adsorción se verifica con un blanco sin carbón. Durante el equilibrio, los reactores de la isoterma se agitan para mantener el carbón activado suspendido en la solución y así reducir en la fase líquida la transferencia de masa y aumentar la adsorción.

Los datos de la isoterma son descritos por un modelo matemático para realizar los cálculos del lecho fijo. Diferentes ecuaciones son propuestas, unas de tipo empírico y otras basadas en modelos físico-químicos o termodinámicos.

Ecuación de la isoterma de Langmuir: Fue desarrollada para describir la adsorción de gases en superficies sólidas (Langmuir, 1918). Se deriva de la termodinámica estadística o por consideraciones cinéticas. En el caso anterior, una reacción reversible como la citada para esa ecuación se asume que: [Ref. 19, 50]



$$r_{ads}=K_1(q_m-q)C$$

Ec. 5

$$r_{des}=K_2q$$

Ec. 6

En donde r describe la tasa de adsorción o desorción del proceso, q_m es la concentración máxima de la fase sólida que puede llegar por adsorción, y K_1 y K_2 son las tasas constantes de adsorción. De acuerdo a la ecuación de la tasa de adsorción r_{ads} depende del número de sitios libres de adsorción y de la concentración del soluto. De concordancia con la ecuación anterior, la tasa de desorción depende solo del número de sitios ocupados [Ref. 19, 50].

En el equilibrio, la tasa de adsorción y desorción son iguales, por lo tanto:

$$K_2q=K_1(q_m-q)C \quad \text{y } b=K_2/K_1$$

$$q=q_m \cdot C/(b+C)$$

Ec. 7

Ya que un solo sitio puede ser usado para la adsorción, q_m en toda la superficie es la amplitud monomolecular de la superficie del adsorbente. Para cada combinación adsorbente/adsorbato, q_m es único, y más o menos independiente de la temperatura. En contraste, la constante b , depende de la temperatura y relaciona la energía libre de adsorción. También como el tipo de interacción entre el adsorbente y adsorbato (Ec. 7).

Calculo de las constantes de la isoterma de Langmuir: Las dos constantes que se determinan con los datos de la isoterma, aplicando el método de regresión lineal, haciendo $K_L=1/b$ y linealizando la ecuación anterior [Ref. 19, 50].

$$1/q=1/q_m + 1/q_m K_L \cdot 1/C \quad \text{a)} \quad C/q=1/q_m K_L + 1/q_m \cdot C \quad \text{b)} \quad \text{Ec. 8}$$

De concordancia con la primera ecuación anterior (Ec. 8a) se gráfica $1/q$ contra $1/C$, entonces las constantes K_L y q_m se determinan. Con la pendiente de la línea recta se determina K_L y con el intercepto q_m (figura 1.6 en donde la pendiente= $1/q_m K_L$ y el intercepto= $1/q_m$).

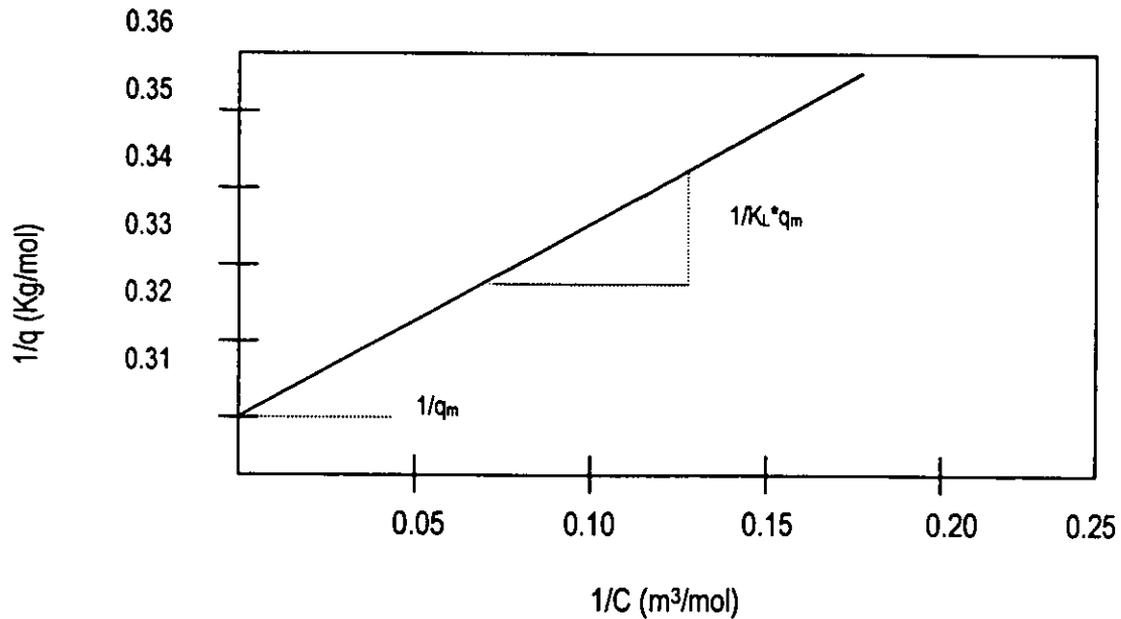


Figura 1.6. Representación gráfica de datos experimentales de acuerdo a la ecuación lineal de la isoterma de Langmuir [Ref. 50].

Para la segunda ecuación (Ec. 8b) se gráfica C/q contra C , en donde se determina con la pendiente $=1/q_m$ y con el intercepto $=1/q_m K_L$. Figura 1.7. Las dos ecuaciones anteriores no presentan ninguna diferencia en la gráfica y sus resultados son similares. Se debe utilizar la regresión no lineal cuando el rango de concentración es muy grande [Ref. 50].

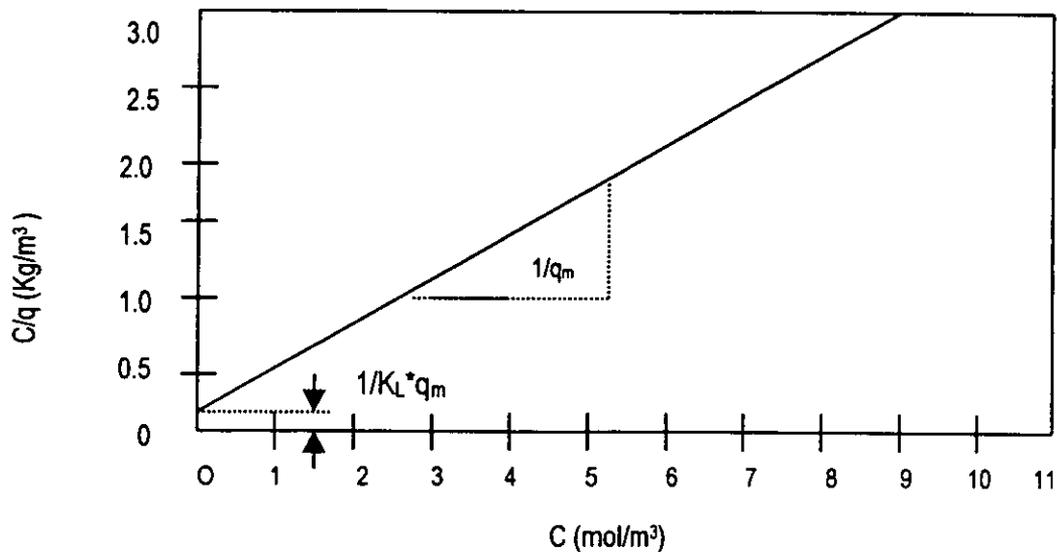


Figura 1.7. Representación gráfica de los datos para determinar las constantes de Langmuir [Ref. 50].



Ecuación de la isoterma de Freundlich: Freundlich en 1906, propuso la siguiente función energética empírica que describe la isoterma de adsorción: [Ref. 19, 20, 50]

$$q=K_F C^n$$

Ec. 9

En donde K_F = constante de Freundlich
 n = exponente de Freundlich

Estos dos parámetros de la isoterma son determinados por regresión lineal de $\log C$ contra $\log q$, donde la ecuación se transforma en la siguiente expresión:

$$\log q = \log K_F + n \log C$$

Ec. 10

La pendiente de $\log C$ contra $\log q$ es igual al exponente n , y la concentración en la fase sólida, q , con $C=1$ es igual a la constante de Freundlich, K_F . La ecuación obtenida muestra que la isoterma de Freundlich se basa en un cambio logarítmico de la entalpía de adsorción con respecto a la concentración. En contraste a la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich no cambia a una isoterma lineal en los rangos de concentraciones residuales bajos y no hay aumento máximo a altas concentraciones existentes. Consecuentemente, la ecuación de Freundlich sólo se usa para describir datos experimentales, cuya validez de la constante se restringe a un intervalo limitado de concentración. El exponente de Freundlich aumenta a medida que decrece la concentración en estudios experimentales. En soluciones muy diluidas el exponente de Freundlich puede acercarse a uno (1), porque, a bajas concentraciones, la isoterma de adsorción es lineal [Ref. 19, 50].

1.6.2. Cinética de adsorción

Como se presentó en el apartado anterior, la condición de estabilidad que se obtenía entre la concentración del adsorbato en el líquido y la fase sólida después de un tiempo lo suficientemente largo de contacto es señal del equilibrio de adsorción. El equilibrio de adsorción no es instantáneo porque las moléculas de adsorbato deben primero difundirse desde la solución a la superficie externa del adsorbente y luego la difusión dentro de la superficie interna del adsorbente, a través de los poros. La tasa de aproximación al equilibrio se denomina la cinética de adsorción. La tasa de adsorción es usualmente limitada por la transferencia de masa y depende de las propiedades del adsorbato y del adsorbente. El desarrollo del modelo matemático, que describe la cinética de adsorción es derivado a partir de la expresión de la tasa de transferencia de masa y balance de masa para un reactor discontinuo [Ref. 19, 20, 50].



Para la descripción del mecanismo de transferencia de masa, se hace la aproximación que el proceso ocurre en un sólo gránulo del carbón activado, el cual es representativo del adsorbente examinado.

El desarrollo del modelo que describe la cinética de adsorción, se realiza bajo las siguientes suposiciones: [Ref. 50]

- (a) La adsorción ocurre bajo condiciones isotérmicas y es un proceso completamente reversible.
- (b) El mecanismo de transferencia de masa dentro del adsorbente es descrito como un proceso de difusión.
- (c) La tasa de adsorción del adsorbato sobre la superficie del adsorbente es más baja que la tasa de difusión, esto es, cerca de la superficie de adsorción local entre la fase de adsorción y la fase líquida.
- (d) El adsorbente es esférico e isotrópico.
- (e) El volumen de la solución cerca de la partícula adsorbente está completamente mezclado. En reactores batch y de lecho fijo, el volumen de la solución se asume que está completamente mezclado o tienen un gradiente axial, respectivamente.

Balance de masa en un sistema cerrado [Ref. 50]

La cinética dentro de la partícula se analiza en un reactor batch. La pérdida de masa en el volumen de la solución del adsorbente, $N_{L,i}^*$, se da por la siguiente ecuación:

$$N_{L,i}^* = -L \cdot dC_i/dt = m \cdot dq_i/dt \quad \text{Ec. 11}$$

En donde, L es el volumen (m^3) de la fase líquida en el sistema cerrado, m es la masa del adsorbente en el sistema (Kg.), C_i es la concentración del adsorbato i en solución (g/m^3 , mol/m^3 , mg/L) y q es la concentración media de la fase sólida del adsorbato i ($g/Kg.$, $mol/Kg.$, mg/g) en el carbón activado. L indica las características del volumen o solución líquida. Para las condiciones iniciales, $C_i(t=0)=C_{0,i}$ y $q_i(t=0)=0$, la siguiente expresión se obtuvo por integración de la ecuación anterior (Ec. 11) y determina la capacidad máxima de adsorción del adsorbente:

$$L \cdot C_{0,i} = L \cdot C_i + m \cdot q_i \quad \text{Ec. 12}$$

La relación de masa en el adsorbente de la solución, se conoce como el parámetro de distribución de soluto, $C_{b,i}$, definido por:



$$C_{B,i} = (m \cdot q_{0,i}) / (L \cdot C_{0,i})$$

Ec. 13

En donde, $C_{0,i}$, es la concentración inicial en el volumen de la solución, y $q_{0,i}$ es la concentración en la fase sólida en equilibrio con $C_{0,i}$. β indica las características del sistema batch cerrado. La ecuación del balance de masa para el sistema cerrado se formula adimensionalmente a partir de la concentración en la fase líquida adimensional, X_i y la concentración en la fase sólida, Y_i , las cuales se definen por:

$$X_i = C_i / C_{0,i}, \quad Y_i = q_{0,i} / q_{0,i}$$

$$X_i + C_{B,i} \cdot Y_i = 1$$

Ec. 14

Ec. 15

Mecanismos de transferencia de masa externa y de difusión de superficie [Ref. 45]: Las moléculas del adsorbato, que se desplazan desde el volumen de la solución al estado adsorbido, son transferidas al exterior de la superficie del adsorbente por difusión en la fase líquida. Es esta etapa de la transferencia de masa ocurre dentro de la capa límite alrededor del adsorbente como muestra la figura 1.8. Esta transferencia de masa continua a través de la capa límite y generalmente trata de aproximarse a la transferencia de masa externa o difusión de película.

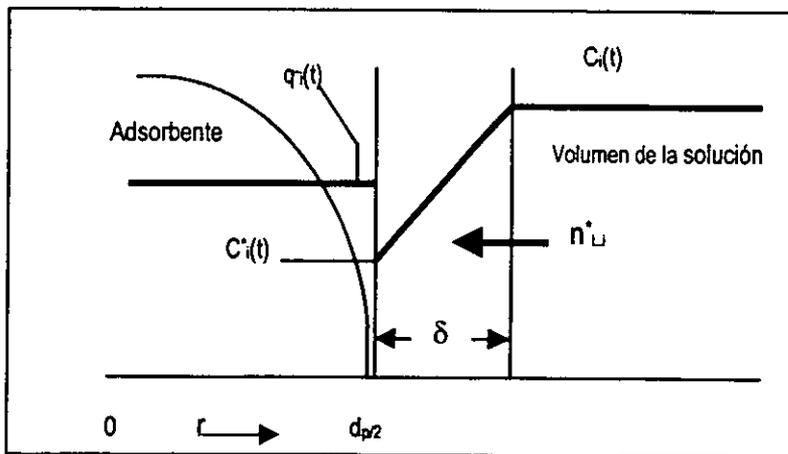


Figura 1.8. Perfil de concentración para una partícula sin resistencia de transferencia de masa interna [Ref. 50].



La descripción matemática de la difusión de la película se obtiene de la primera ley de Fick's, así:

$$n_{L,i}^* = D_{L,i} \cdot dC_i/d\delta \quad \text{Ec. 16}$$

En donde $n_{L,i}^*$ es la tasa de transferencia de masa por unidad de área superficial ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$, $\text{g/m}^2 \cdot \text{s}$) y $D_{L,i}$ es el coeficiente de difusión en la fase acuosa del adsorbato i (m^2/s) y δ es el espacio dentro de la capa límite de espesor δ (m). Si la concentración del contorno es representada por un estado constante (o continuo) del contorno (o perfil), entonces una línea del gradiente de la concentración puede describir la resistencia de la transferencia de masa dentro de la capa límite. Por lo tanto, la siguiente ecuación es obtenida por integración de la ecuación anterior (Ec. 16): [Ref. 19, 50]

$$n_{L,i}^* = \beta_{L,i} (C_i - C_i^*) \quad \text{Ec. 17}$$

En donde, $\beta_{L,i}$ es el coeficiente externo de transferencia de masa del líquido o coeficiente de la película de difusión (m/s) y C_i^* es la concentración del adsorbato en la superficie externa del adsorbente. La gráfica 1.8 muestra la concentración del perfil para el caso donde no hay resistencia a la transferencia de masa, que fue asumida en el desarrollo de la ecuación anterior. En esta situación, la concentración del adsorbato en la superficie externa del adsorbente, C_i^* , esta en equilibrio con el promedio de la concentración de la fase sólida, q_r .

Una vez que la molécula de adsorbato se ha difundido desde el volumen de la solución al exterior de la superficie del grano adsorbente, entonces ella se difunde dentro del poro adsorbente, por la gran área superficial del adsorbente. El paso o etapa de transferencia interna procede del líquido al poro lleno, llamada difusión del poro, y a lo largo de la pared del poro como adsorbente de moléculas, llamada difusión de superficie [Ref. 19, 50].

En la difusión de superficie los adsorbentes usados para eliminar químicos orgánicos en el tratamiento de aguas son heterogéneos y de estructura porosa. La difusión de superficie supone que el grano de adsorbente es una partícula esférica y de estructura homogénea. Esta suposición es correcta, en el caso, donde la heterogeneidad de la estructura porosa se limita a rangos microscópicos que son pequeños comparados a la geometría del tamaño del total del grano adsorbente. Estableciendo diferentes vías, la homogeneidad implica que la concentración de la fase



sólida, densidad del adsorbente y el área específica dependen en la partícula solo de la localización radial en ella. La superficie de difusión dentro del adsorbente se describe por la primera ley de difusión del Fick's, en donde: [Ref. 19, 50]

$$N_{s,i} = \rho_p \cdot D_{s,i} \cdot \partial q_i / \partial r \quad \text{el subíndice } s = \text{superficie} \quad \text{Ec. 18}$$

En donde, $N_{s,i}$ es el flujo de masa en la fase del adsorbente, ρ_p es la densidad de la partícula del grano adsorbente, $D_{s,i}$ es el coeficiente de difusión de superficie y el gradiente de concentración de la fase sólida es $\partial q_i / \partial r$, que representa la fuerza energética en el proceso de difusión. Como lo muestra la figura 1.9; la concentración total del adsorbato, que incluye el adsorbato con el fluido en el poro y en la pared del poro, se representa como la concentración de la fase sólida, q_i . El balance de masa dentro del caparazón esférico de espesor, dr , es:

$$N_r - N_{r+dr} = N_{ads} \quad \text{Ec. 19}$$

Por convención, N_r y N_{r+dr} representan la entrada y salida del adsorbato desde el caparazón del carbón activado por difusión de superficie; aunque, durante la adsorción es la difusión del adsorbato dentro del adsorbente, como lo presenta la figura 1.9. Los términos de la ecuación (Ec. 19) se definen como:

$$N_{r+dr} = -4\pi (r + dr)^2 \rho_p \cdot D_{s,i} (\partial q_i / \partial r)_{r+dr} \quad \text{Ec. 20}$$

$$N_r = -4\pi r^2 \rho_p \cdot D_{s,i} (\partial q_i / \partial r)_r \quad \text{Ec. 21}$$

$$N_{ads} = -4\pi r^2 dr \rho_p \cdot D_{s,i} \partial q_i / \partial r \quad \text{Ec. 22}$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación 19, tomando el límite $dr \rightarrow 0$, haciendo $Y_i = q_{o,i} / q_{o,i}$ adimensionalmente y $D_{s,i}$ constante durante un periodo del proceso de adsorción. Lo anterior presenta X_i de la solución relacionada con la concentración de fase sólida, como lo muestra la siguiente ecuación, la cual es igual a la ecuación 15 [Ref. 19, 50].

$$X_i + C_{B,i} \cdot Y_i = 1 \quad \text{Ec. 23}$$

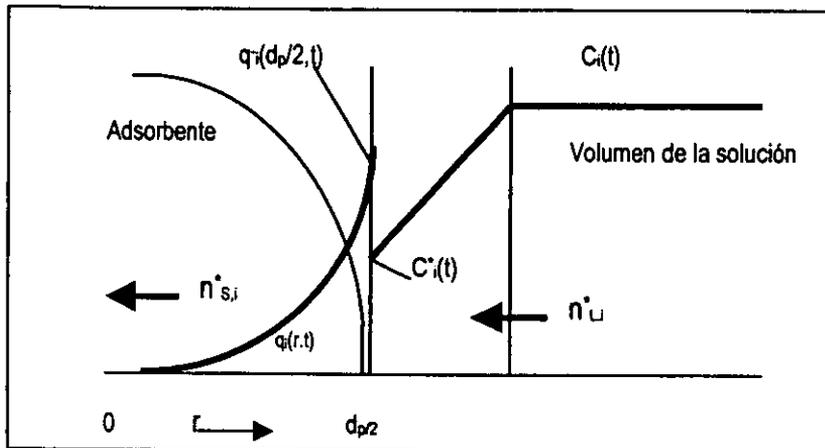


Figura 1.9. Perfil de concentración para el modelo de difusión de película-superficie [Ref. 50].

1.6.3. Factores que influyen en la adsorción con carbón activado [Ref. 8, 19, 20, 41, 50]

Superficie: En superficies heterogéneas como las del carbón activado, para bajas concentraciones los sitios de adsorción de alta energía de adsorción son ocupados primero. Con incremento en la concentración de líquido y la fase sólida los sitios con bajas energías son entonces ocupados. Los adsorbatos, que son fijados en sitios energéticamente bajos, son más móviles y ellos permiten una rapidez dentro de la partícula de la tasa de transferencia de masa.

Por lo tanto, la ventaja de usar tamaños de adsorbentes grandes mejora la tasa de adsorción. Se reduce mucho, para el carbón activado en polvo ($d_p = 5 - 40 \mu\text{m}$), la difusión superficial es de dos a tres veces más bajo que la del carbón activado granular. En los poros pequeños se presenta una mayor resistencia de transferencia de masa dentro de la partícula. También puede depender de muchos factores como: adsorbato, concentración, adsorbente. La concentración del adsorbato crea una gran influencia en el coeficiente de transporte dentro de la partícula (a mayor concentración menor D_s y viceversa).

Influencia del tamaño de la molécula: La importancia en la forma y tamaño de la partícula, y el coeficiente de transferencia de masa externa, hace depender fuertemente la difusividad del líquido. De las propiedades físicas que han tenido mayor impacto en la difusividad, es el tamaño de la molécula la más importante. El tamaño depende del peso molecular y el número de moléculas del



solvente, que son portadas con la molécula. El peso molecular depende de la difusividad, a menor peso molecular un mayor coeficiente de difusión (m^2/s). El impacto de las propiedades físicas del adsorbato y adsorbente en la transferencia de masa interna, se correlaciona con la difusión superficial al volumen del poro en un cierto rango de tamaño en el orden que se obtiene una estimación de D_s , que incluye la contribución de ambos flujos el del poro y el de difusión superficial. Las partículas más pequeñas proveen una tasa de adsorción más rápida (distancia más corta entre los lugares de adsorción). El área total se determina por el grado de activación y la estructura del poro y no por el tamaño de la partícula.

Capacidad vs Cinética (Tasas): Los parámetros de capacidad determinan las características de carga del carbón (concentración del adsorbato en la saturación del carbón). La capacidad máxima de adsorción del carbón es alcanzada en el punto de equilibrio. Los parámetros cinéticos condicionan solamente la velocidad de adsorción y tienen un efecto insignificante en la capacidad de adsorción.

Área Específica: La capacidad de adsorción es proporcional al área de intercambio (la cual está determinada por el grado de activación del carbón).

Tamaño del Poro: La distribución correcta de los tamaños de los poros es necesaria para facilitar el proceso de adsorción proveyendo sitios de adsorción, poros finos y canales apropiados para el transporte del adsorbato.

Temperatura: Las temperaturas bajas aumentan la capacidad de adsorción.

Concentración del Adsorbato: La capacidad de adsorción es proporcional a la concentración del adsorbato (concentraciones altas proveen fuerzas impulsoras de mayor magnitud para el proceso de adsorción).

pH: La capacidad de adsorción aumenta en condiciones de pH bajo con el cual se disminuye la solubilidad del adsorbato.

Tiempo de contacto: Se requiere tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción y maximizar la eficiencia de adsorción

Cenizas: La ceniza es un componente inerte de carbón que reduce la actividad total del carbón. En la mayoría de los casos la ceniza soluble en agua es la consideración más importante a tener en cuenta.

Densidad aparente: Esta es significativamente más baja que la densidad sólida teórica y se usa para indicar la masa de actividad de un carbón (la masa de actividad es proporcional a la densidad aparente).

CAPITULO 2

ESTUDIO EXPERIMENTAL



2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1. Metodología

En este estudio se optimizaron algunos parámetros cuantitativos (relación coque:agente químico activante, temperatura de carbonización, temperatura de precarbonización y tiempo de carbonización) y cualitativos (tipo de agente activante y trituración) que influyen en el proceso de activación del coque de petróleo. El trabajo experimental se llevó cabo en dos etapas. En la primera se realizó la producción del carbón activado a partir del coque de petróleo de acuerdo a un estudio preliminar ejecutado (Ramírez et al, 1999) y de un diseño experimental tipo factorial 2^p . En la segunda etapa se procedió a la caracterización del carbón activado producido con base en métodos estandarizados para índice de yodo y de azul de metileno, y el área específica. Además se efectuó una caracterización de la superficie del coque activado con microscopía electrónica de túnel de barrido y el proceso de adsorción de los metales ($HgCl_2$ y $AgNO_3$), los cuales son indicadores de la adsorción del coque activado fabricado. El proceso de adsorción se realizó en reactores discontinuos (batch).

2.1.1. Diseño de Experimentos

La investigación aplicó el diseño factorial, el cual muestra la intervención de varios factores para observar el efecto en conjunto de éstos sobre la respuesta (área específica, índices de yodo y azul de metileno). Los factores y sus niveles se determinaron de acuerdo al estudio bibliográfico y ensayos preliminares, donde se presentaron los factores fijos y el diseño se realizó completamente aleatorizado (16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 29, 30, 31, 34). Se planteó un diseño factorial 2^4 para la producción del carbón activado. El diseño involucró la relación del coque con el agente químico activante (X1), la temperatura de carbonización con atmósfera inerte de N_2 (X2), la temperatura de precarbonización (X3) y el tiempo de carbonización (X4). Después del proceso de activación los 16 carbones activados producidos y sus réplicas fueron sometidos a una caracterización fisicoquímica de acuerdo a normas estandarizadas ASTM (índice de yodo, área superficial e índice de azul de metileno). Con estos datos se determinó un modelo para cada uno de los parámetros de caracterización.



X₁= Relación másica coque:agente activante. Como agente activante se utilizó el H₃PO₄ con base en los resultados obtenidos en un estudio anterior en el que se usaron 3 activantes. Para el nivel inferior se aplicó una relación másica de 1:1 y para el nivel superior de 1:6.

X₂= Temperatura de carbonización. El nivel inferior fue de 500°C y el superior de 900°C.

X₃= Temperatura de precarbonización. Para el nivel inferior se tuvo 200°C y para el superior 500°C.

X₄= Tiempo de carbonización. Se determinó para el nivel inferior 0.5 horas (30 minutos) y para el nivel superior 6 horas.

Tabla 2.1. Matriz de experimentos para el proceso de activación del coque de petróleo con ácido fosfórico

No. EXP.	VARIABLES (VALORES CODIFICADOS)				VARIABLES (VALORES REALES)			
	X1	X2	X3	X4	X1 Relación Másica	X2 Temperatura Activación (°C)	X3 Temperatura Precarbonización (°C)	X4 Tiempo de Activación (h)
1	1	1	1	1	1:6	900	500	6.0
2	1	1	1	-1	1:6	900	500	0.5
3	1	1	-1	1	1:6	900	200	6.0
4	1	1	-1	-1	1:6	900	200	0.5
5	1	-1	1	1	1:6	500	500	6.0
6	1	-1	1	-1	1:6	500	500	0.5
7	1	-1	-1	1	1:6	500	200	6.0
8	1	-1	-1	-1	1:6	500	200	0.5
9	-1	1	1	1	1:1	900	500	6.0
10	-1	1	1	-1	1:1	900	500	0.5
11	-1	1	-1	1	1:1	900	200	6.0
12	-1	1	-1	-1	1:1	900	200	0.5
13	-1	-1	1	1	1:1	500	500	6.0
14	-1	-1	1	-1	1:1	500	500	0.5
15	-1	-1	-1	1	1:1	500	200	6.0
16	-1	-1	-1	-1	1:1	500	200	0.5



	Niveles	
	-	+
X1= Relación másica coque: H ₃ PO ₄	1:1	1:6
X2= Temperatura de carbonización (°C)	500	900
X3= Temperatura de precarbonización (°C)	200	500
X4= Tiempo de carbonización (h)	0.50	6.00

Modelo de Superficie de respuesta_(anexo)

El modelo de análisis usado para la determinación de las condiciones de producción óptimas del coque activado fue el de superficie de respuesta. Con el método de mínimos cuadrados se ajusta el modelo de primer orden en función de las variables codificadas descritas anteriormente. Los resultados permitirán generar modelos lineales de primer orden para la adsorción de la plata, el área específica y los índices de yodo y de azul de metileno. El modelo de superficie tiene la siguiente forma algebraica para cuatro variables.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_1 X_4 + \beta_8 X_2 X_3 + \beta_9 X_2 X_4 + \beta_{10} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1 X_2 X_3 + \beta_{12} X_2 X_3 X_4 + \beta_{13} X_1 X_2 X_3 X_4$$

Los valores del modelo de ajuste que se encuentren por debajo del estadístico de prueba siguiente se rechazan. De acuerdo a la teoría del modelo [Ref. 9], un coeficiente ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \dots$) es significativo, si su valor absoluto es superior a su propio intervalo de confianza (Δb_j).

$$\Delta b_j = \pm \frac{t_{0.1} * S}{N}$$

Donde t es la distribución de Student, con una significancia de 10%, N es el número de experimentos (16) y S es la desviación estándar. En el apartado 3.2.1.3. se presentan los resultados de las condiciones óptimas calculadas para la activación de coque y en el anexo se presenta un ejemplo de cálculo del modelo. Los resultados analizados estadísticamente cumplen con la normalidad, homocedasticidad e independencia.



Del proceso de producción se obtuvieron 16 carbones activados con su respectiva réplica, dando un total de 32 carbones activados.

A continuación se presentan los reactivos, materiales, sistemas experimentales y técnicas analíticas usadas en el estudio.

2.1.2. Materiales y reactivos

a. Materiales adsorbentes

Dentro de los materiales adsorbentes utilizados se encuentran el coque de petróleo crudo, el coque activado y un carbón activado comercial (LQ1000). El coque de petróleo es la materia prima utilizada para la producción del carbón activado. Este material de desecho se produce durante la refinación del petróleo. En este estudio se utilizó el coque generado en la refinería de Cadereyta, ubicada en el estado de Nuevo León. La producción promedio de esta planta es de 3,000 ton/d, lo que permite asegurar la materia prima en cantidad adecuada para la producción de carbón activado. El coque de petróleo crudo son granos de color negro brillante, compuestos principalmente de carbono (50%), oxígeno (30%) y azufre (6%). El carbón comercial LQ1000 es de origen mineral (hulla) producido por CARBOCHEM. Este carbón es de color negro brillante.

Preparación de los adsorbentes

Para llevar a cabo las pruebas experimentales de caracterización y de adsorción, los carbones activados producidos se sometieron a un lavado con agua destilada hasta pH neutro. Luego se secaron en la estufa a 110°C durante cuatro horas para eliminar la humedad. Posteriormente, se llevaron al desecador hasta peso constante. Finalmente se empacaron y etiquetaron. Para la caracterización del índice de yodo, los carbones se molieron hasta que el 95% del total de cada coque activado pasó la malla No. 325.

b. Adsorbentes

Los adsorbentes utilizados en las pruebas experimentales, procesos de caracterización y de adsorción, fueron los 16 coques fabricados con su réplica. Como resultado del estudio bibliográfico realizado se seleccionaron los cuatro factores que influían en su activación.



c. Aguas tratadas

Los experimentos de adsorción de metales se realizaron utilizando soluciones sintéticas preparadas a partir de agua destilada. La solución de plata (Ag^+) se preparó a una concentración de 100 mg/L, disolviendo 0.3418g de AgNO_3 y aforando a 2L. La solución de mercurio (Hg^{2+}) se preparó mediante

la disolución de 1.35 HgCl_2 y aforando a 1L, luego se tomó 0.5mL y se aforó a 1L, a una concentración inicial de 500 $\mu\text{g/L}$

e. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en el proceso de activación del coque fueron de grado industrial. El ácido fosfórico usado era grado industrial claro con 85% de pureza de marca Reasol y el ácido sulfúrico tuvo una pureza del 99.38% de marca J.T. Baker. Los reactivos usados en la caracterización de los carbones activados fabricados fueron de grado analítico.

Para la determinación del índice de yodo se usaron: solución estandarizada de yodo 0.10N de marca Reasol, solución estandarizada de almidón soluble de marca Reasol, solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.10N de marca Hycel de México y solución de ácido clorhídrico al 5% de marca Reasol.

Para la determinación del índice de azul de metileno y área superficial se usó la solución estandarizada de azul de metileno de marca Reasol con una concentración de $6 \cdot 10^{-4}$. Para las aguas sometidas al proceso de adsorción, el AgNO_3 con una pureza del 99.9861% y el HgCl_2 con una pureza del 99.978% de marca Reasol ambas.

2.1.3. Sistema experimental

Los experimentos se realizaron en el laboratorio de procesos fisicoquímicos del Instituto de Ingeniería, edificio 5 planta baja de la Coordinación de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.



a. Proceso de producción de carbón activado

Los sistemas experimentales usados en la producción del coque activado fueron una parrilla de calentamiento de marca Mistral Pyro multi-stirrer para la activación con H_3PO_4 a $100^\circ C$ al baño María durante 3 horas. La precarbonización se llevó a cabo en una mufla por 1h de acuerdo a las temperaturas determinadas en el diseño experimental. Para la carbonización se utilizó un prototipo de horno de alta temperatura ($1,400^\circ C$) con atmósfera controlada, fabricado en el Laboratorio de Metalurgia del Instituto de Física de la UNAM.

El horno tenía una longitud de 60cm con un cilindro interno fabricado en cuarzo con un diámetro interno de 5.5cm. La atmósfera inerte se logró mediante la alimentación de nitrógeno gaseoso de ultra alta pureza (99.99999%) de marca Praxair. La fuente y control de la energía se efectuó con un reóstato fabricado en el instituto antes mencionado y la temperatura se midió con un multímetro digital de marca Lab-Line Instruments, Inc modelo 1287, figura 2.1.

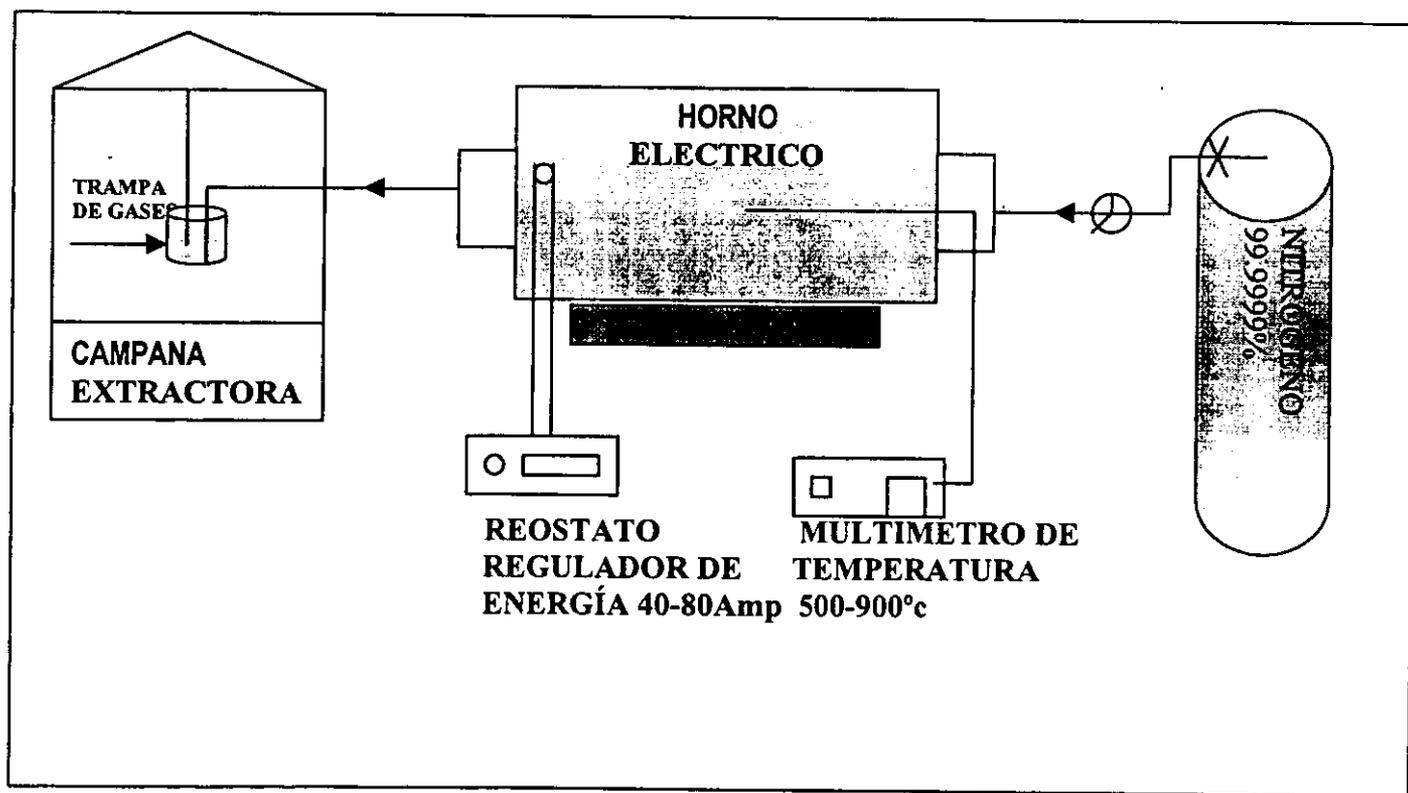


Figura 2.1 Esquema del proceso de producción de carbón activado



b. Proceso de adsorción

Los sistemas experimentales utilizados para determinar las isotermas y las cinéticas en el proceso de adsorción, se ejecutaron en reactores discontinuos fabricados en vidrio PYREX. Se usó un equipo de agitación magnética con seis puestos de marca Mistral Pyro multi-stirrer. La adsorción se ejecutó a temperatura ambiente, figura 2.2.

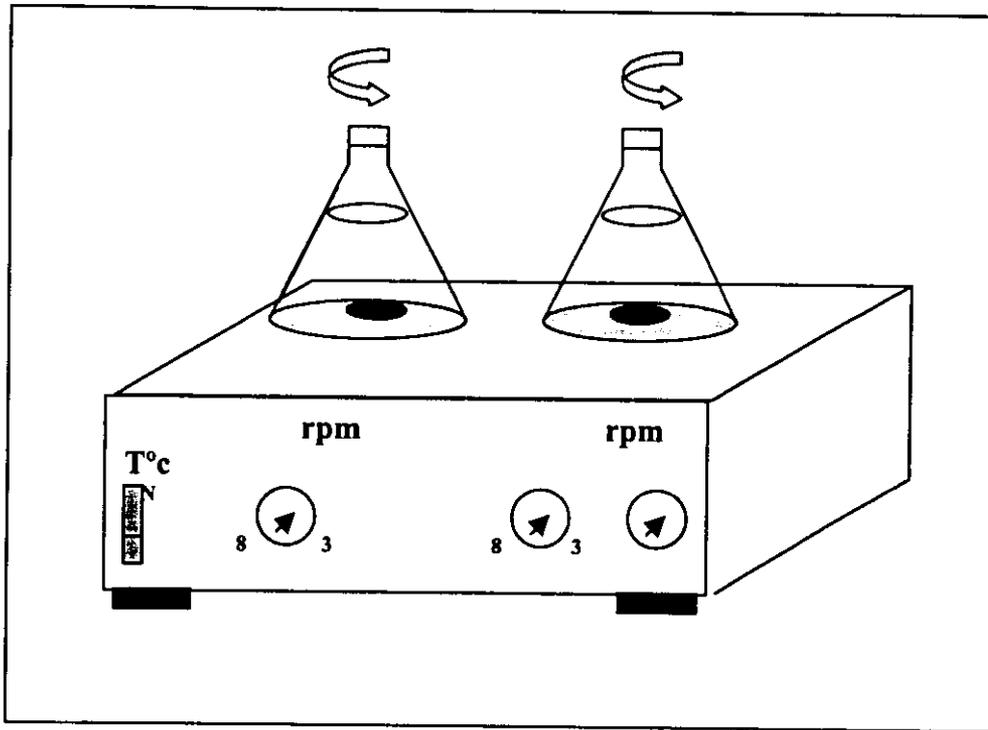


Figura 2.2. Esquema del proceso de adsorción en reactores batch

c. Caracterización

Los sistemas experimentales usados para determinar el área específica, índices de yodo y azul de metileno en el carbón activado producido, se llevaron a cabo en reactores discontinuos fabricados en PYREX y cada reactor tuvo un sistema de agitación magnética.



2.1.4. Técnicas experimentales

a. Proceso de producción de coque activado

La técnica experimental de producción de carbón activado fue similar para los 16 experimentos realizados, figura 2.3. El protocolo fue el siguiente:

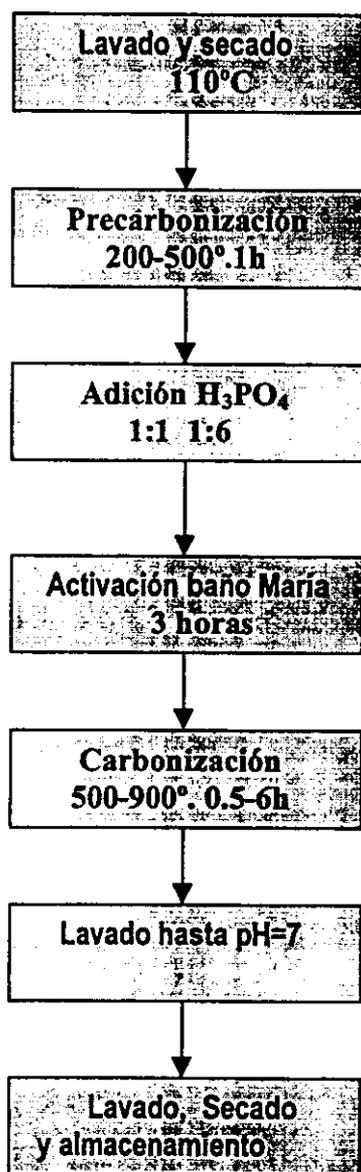


Figura 2. 3. Diagrama de flujo del proceso de producción de carbón activado



1. Se Lavó el coque con agua destilada caliente (100°C) para remover impurezas y bajo agitación magnética durante 1h. Posteriormente, se filtró y secó en una estufa de marca Precision Scientific hasta peso constante.
2. Se precarbonizó el coque entre 200-500°C por 1h bajo atmósfera estándar en la mufia de marca Industria Sola Basic Lindlerg sb de 22 voltios para remover material volátil. De acuerdo a la matriz de experimentos, X3, (tabla 2.1).
3. Se oxidó químicamente en baño María a 100°C por 3h con H₃PO₄ en relaciones de 1:1, 1:6 de coque y ácido fosfórico respectivamente de acuerdo a la matriz del diseño experimental (tabla 2.1).
4. Se carbonizó entre 500 y 900° C (X2) por 30 minutos (X4) y 6 horas como lo presenta la matriz de experimentos. (tabla 2.1).
5. Posteriormente, se lavó con agua destilada hasta pH neutro, para después secar a 110° C por 4h, luego se llevó al desecador hasta peso constante y finalmente se empacó.

b. Proceso de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron en reactores discontinuo de vidrio Pyrex de 500 mL en donde se determinaron las isotermas de equilibrio y las cinéticas de adsorción de los metales. Cada reactor batch estuvo equipado con un sistema de agitación magnética, y con un controlador de temperatura (figura 2.3). Para la agitación se colocaron magnetos dentro de los matraces a una velocidad de 100rpm. El estudio se realizó dentro del laboratorio a temperatura ambiente. Este sistema experimental se empleó para la determinación del área, índice de azul de metileno, índice de yodo y la capacidad máxima de adsorción de Ag⁺ y Hg²⁺.

Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron para determinar el tiempo de pseudoequilibrio necesario entre los adsorbatos seleccionados (Ag⁺ y Hg²⁺) y los diferentes adsorbentes evaluados (carbón activado comercial LQ1000, coque de petróleo bruto y los 16 coques activados). Para la plata se peso una masa constante de 0.2 gramos de coque activado y se aplicó a un volumen 200mL de solución que contenía una concentración de 100ppm de Ag⁺. Se tomaron muestras de volumen en intervalos crecientes de tiempo: 0.52, 0.55, 0.57, 1.0, 1.05, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.21, 2.25, 3.5, 4.5 y 5.5 horas y en este tiempo fue donde se alcanzo el pseudoequilibrio. Con respecto al mercurio se



pesaron 0.2 gramos de coque activado y se colocó en adsorción con 200 mL de solución con una concentración de 0.5ppm de Hg^{2+} ; y se tomaron muestras del volumen de la isoterma a diferentes tiempos crecientes: 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 1.0, 1.30, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 y 24 horas. La figura 3.1 presenta la cinéticas realizadas para la plata y el mercurio.

Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción se ejecutó para adsorber el $AgNO_3$ con los 16 carbones fabricados y su réplica. En cada reactor batch se depositaron 200ml de solución con una concentración de 100mg/L de $AgNO_3$, y se le añadió a cada reactor una dosis de 3.0, 4.5, 5.0, 10.0, y 15.0 g de cada carbón activado producido. Los reactores se taparon para prevenir la evaporación y contaminación de la fase líquida. Luego cada reactor se agitó a 100 rpm hasta alcanzar el pseudoequilibrio en el equipo de agitación magnética, con magnetos.

Pasada las 16 horas se dejó sedimentar el reactor y posteriormente se filtro el sobrenadante en papel filtro GF/A de 24mm marca Wattman. Posteriormente se llevaron las muestras para el análisis en un espectrofotómetro de emisión de plasma (DUO-ICP) marca Thermo Jarrel Ash Corporation, donde se midió la concentración residual de Ag^+ . El proceso descrito se le aplicó a los 16 carbones activados producidos con su respectiva réplica.

2.1.5. Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de los adsorbentes evaluados, se llevaron a cabo usando los métodos propuestos por la ASTM. La norma ASTM D4607-86 (para el índice de yodo), la cual aplica la técnica de titulación para determinar la solución de yodo adsorbida por el carbón activado producido. La norma CEFIC (índice de azul de metileno), se determinó a través del espectrofotómetro Beckman 650 con una longitud de onda entre 600-700 nm, el cual calcula la absorción de carbón activado producido a través de la adsorbancia mg de azul de metileno por g de carbón activado. La norma ASTM D3037-86 (para el área superficial) se determinó por medio de la isoterma de Langmuir que supone la adsorción en monocapas únicamente. Para la determinación de los metales (Ag^+ y Hg^{2+}) en solución, se usó la técnica analítica recomendada por el Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewater, el equipo utilizado fue de espectrometría de emisión de plasma 650-DU de marca Beckman.



2.1.5.1 Caracterización del carbón activado producido

El carbón activado producido se caracterizó en acuerdo con las normas ASTM, índice de yodo, índice de azul de metileno, área superficial y capacidad máxima de adsorción de los metales. Además se realizó un estudio en microscopio electrónico de túnel de barrido donde se observaron las características superficiales de los adsorbentes evaluados.

a. Índice de yodo (D4607-86 ASTM)

Se pesan cuatro dosis de adsorbente: 1, 2, 3 y 4 g. Posteriormente, se muelen y tamizan por la malla No. 325. Cada dosis se coloca en un reactor de 500mL y se adicionan 2.5mL de HCl al 5%. La mezcla se agita hasta humedecer todo el carbón y luego se coloca en ebullición durante 30s para eliminar los sulfuros. Posteriormente, se agrega a cada reactor a temperatura ambiente 25mL de solución de yodo estandarizado 0.1N y se agita durante 30s. Después se filtra el sobrenadante y se titula con una solución de tiosulfato de sodio 0.1N estandarizado. Con el volumen utilizado se calcula el índice de yodo. Este procedimiento se aplicó de manera exacta a cada adsorbente evaluado con su respectiva réplica.

El cálculo del índice de yodo se realizó de manera siguiente. Utilizando los resultados experimentales, para cada dosis aplicada, se calcula la capacidad de adsorción al equilibrio "qe". Posteriormente, se determinan las constantes de la isoterma de adsorción de Freundlich K_1 (ordenada) y $1/n$ (pendiente), de la gráfica $\ln C_e$ v.s. $\ln q_e$. Con la ecuación obtenida se calcula la q_e correspondiente a una $C_{eq}/L = (0.1 \times \text{mL gastado de tiosulfato}) / \text{volumen tomado de la filtración (25mL)}$. Con las siguientes ecuaciones se determina.

$$C_{mg/L} = C_{eq/L} \times 63.46 \times 1000$$

$$q_e = (6346 - C_{mg/L}) / (\text{masa de carbón} / \text{volumen total de yodo, 50mL}).$$

b. Índice de azul de metileno

Se tomaron cuatro dosis de coque activado: 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g y se aplicaron a cada reactor. A cada reactor se le agrega un volumen de 100 mL de solución de azul de metileno (con una concentración de 6×10^{-4}). Cada reactor se lleva a ebullición con agitación magnética durante 15 minutos. Luego se filtra el sobrenadante y de la solución filtrada se toma 1mL aforándose a 100mL. A la solución aforada se le determina la absorbancia a una longitud de onda entre 600-700nm con un



equipo de espectrofotometría 650-DU de marca Beckman. Para calcular el índice de azul de metileno, se llevó a cabo de la siguiente manera. Los valores obtenidos experimentalmente de la absorción para cada dosis aplicada, se le calcula la concentración final C_f remanente en la solución. Posteriormente, se calculan (Q_{ad}) los mg de azul de metileno por gramo de adsorbente, como lo presentan las siguientes ecuaciones.

$$C_f = (\text{Pendiente} \times \text{Absorbancia}) - (\text{ordenada al origen}) \cdot 10^{-6}$$

$$Q_{ad} = [V_o(C_i - D \cdot C_f)] / p$$

Donde Q_{ad} = mg de azul de metileno adsorbidos por gramo de adsorbente

V_o = Volumen de la solución de azul de metileno (mL).

C_i = Concentración de la solución de azul de metileno.

P = peso del adsorbente.

c. Área específica (D3037-86 ASTM)

Se pesan cinco dosis de adsorbente producido: 1, 2, 3, 4, y 5 g y se colocan cada una en un reactor. A cada reactor se le agrega un volumen de 100 mL de solución de azul de metileno (con una concentración de $6 \cdot 10^{-4}$). Cada reactor se lleva a ebullición con agitación magnética durante 15 minutos. Luego se filtra el sobrenadante y de la solución filtrada se tomó 1ml aforándose a 100mL. A la solución aforada se le determina la absorbancia a una longitud de onda entre 600-700nm con un espectrofotómetro 650-DU de marca Beckman. Se gráfica C_e/q_e v.s. C_e , y el inverso de la pendiente es q_m (g/g), que es la cantidad de adsorbato adsorbido sobre un gramo de adsorbente. El cálculo del área se realizó de la siguiente forma. Los datos de la absorbancia obtenidos experimentalmente para cada dosis aplicada se le calcula la concentración remanente C_e en la solución. Posteriormente, se calcula los mg de azul de metileno por gramo de adsorbente. Finalmente, se calcula el área específica como lo presentan las siguientes ecuaciones.

Donde $C_e = (4.9003 \times \text{Abs} - 0.1434) \times 10^{-6}$ concentración de equilibrio

$q_e = (600 - C_e) / \text{dosis de carbón activado}$. 600 concentración inicial azul de metileno

N_o = Número de avogadro azul de metileno = 6.023^{23} moles

P = Peso molecular azul metileno trihidratado = 373.90 g/mol

a = superficie cubierta por una molécula adsorbida, 9 \AA^2 (angstrom) = $(0.00000009\text{m})^2$

Área (m^2/g) = $(q_m \cdot N_o \cdot a) / P = (1/\text{pendiente} \cdot N_o \cdot a) / P$ (ecuación de BET)



d. Caracterización de adsorbentes por microscopía electrónica

El estudio en microscopio electrónico se realizó en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido marca Philips XL20 con un voltaje de 15 Kvolts, el cual cuenta con espectroscopía de rayos X, por medio de dispersión de energía, que permite un análisis químico cuantitativo de las muestras analizadas. La figura 2.4 presenta un esquema del análisis.

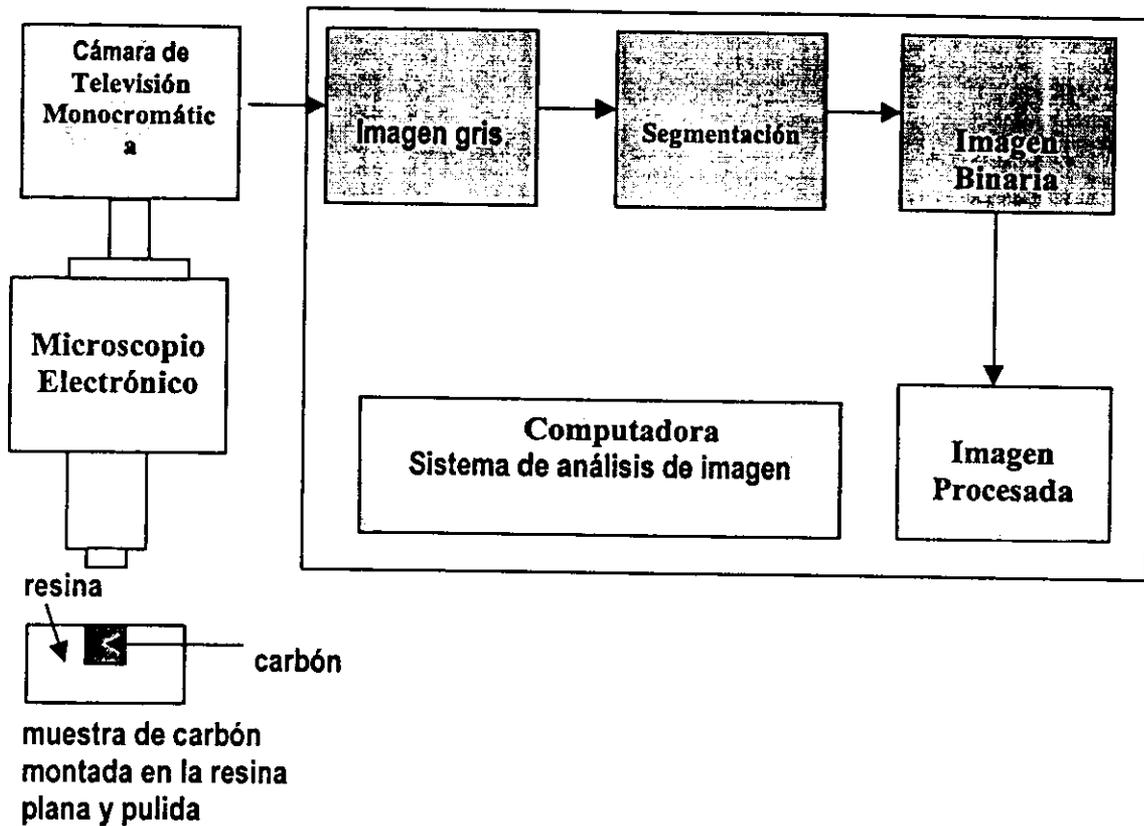


Figura 2.4. Diagrama esquemático de los componentes y del principio de funcionamiento de un microscopio electrónico [Ref. 41]

CAPITULO 3

RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN



3. RESULTADOS Y SU EVALUACIÓN

Los resultados del proceso de producción de carbón activado, a partir de coque de petróleo con agentes activantes químicos, se dividen en dos partes: 1) optimización de parámetros cuantitativos del proceso de activación con ácido fosfórico (temperatura de activación y de carbonización, tiempo de carbonización y relación másica coque/ácido fosfórico) y 2) optimización de parámetros cualitativos (tipo de activante y molienda de la partícula). La optimización de parámetros cuantitativos y cualitativos se evaluó con base en los resultados obtenidos de las características fisicoquímicas (área específica, índices de yodo y de azul de metileno, estudio en microscopio electrónico) y de adsorción (capacidades de adsorción de Ag^+ , Hg^{2+}) del coque bruto y de los diferentes coques activados producidos. Los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del coque de petróleo y del coque activado se comparan con respecto a un carbón activado comercial de referencia (LQ 1000).

3.1 Caracterización fisicoquímica del coque de petróleo y del carbón activado LQ 1000

La tabla 3.1 y 3.2 presentan las principales características fisicoquímicas y el contenido de metales del coque de petróleo y del carbón activado de origen mineral LQ 1000 (marca CARBOCHEM).

Tabla 3.1 Características fisicoquímicas del coque de petróleo y del carbón activado LQ 1000

MATERIAL	pH	Índice de yodo (mg/g)	Índice de azul de metileno (mg/g)	Área específica (m ² /g)	Índice de cenizas (%)
LQ1000 (carbón comercial)	6.5	513	252.2	380	11.7
Coque	3.9	4	52.7	0.3	13.4

El coque de petróleo es un material que presenta un carácter ácido, con un contenido de cenizas comparable al valor presentado por el carbón activado comercial (LQ 1000). Los parámetros indicadores de los sitios disponibles y de las características de adsorción (índices de yodo y azul de metileno y área específica) del coque son significativamente bajos con respecto a los valores determinados para el LQ 1000. Sin embargo, debido a su gran contenido de carbono (5.5%) es un buen candidato para aumentar de manera importante estos parámetros mediante un proceso de activación.



Las concentraciones de los metales detectados por espectrometría por emisión de plasma presentados en la tabla 3.2 muestran que el coque de petróleo es un material que no contiene elementos químicos tóxicos a niveles importantes, a excepción del vanadio cuyo contenido es 12 veces mayor al presentado por el carbón activado LQ 1000. Debido a que este contenido disminuirá posteriormente por lixiviación con ácido fosfórico al final de un proceso de activación del coque con este agente químico, no se considera que su uso como materia prima para producir carbón activado represente un riesgo desde el punto de vista ambiental si se toman las precauciones necesarias para tratar y disponer los desechos del proceso de activación.

Tabla 3.2 Contenido de metales detectados, mediante la técnica de espectrometría por emisión de plasma, en coque de petróleo y en el carbón activado LQ 1000

MATERIAL	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	As (ppm)	Na (ppm)
LQ1000 (carbón comercial)	0.0394	0.0356	<L.D. 0.0056	0.3081	-	-
Coque	<L.D. 0.0091	<L.D. 0.0042	-	5.275	0.0503	11.19

3.2. Optimización de parámetros cuantitativos del proceso de activación de coque de petróleo

3.2.1 Diseño Experimental

Las 16 pruebas de activación del coque se realizaron bajo diferentes condiciones de tiempos y temperaturas de activación, de temperaturas de precarbonización y de relación másica de coque:ácido fosfórico. Los valores reales extremos evaluados para cada variable se seleccionaron con base en los datos reportados en estudios de activación de materias primas de origen mineral y en los resultados reportados en un trabajo previo (Ramírez *et al.*, 1999) a esta investigación. Los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los coques activados se modelaron para calcular las condiciones óptimas de operación para producir carbón activado a partir de este material de desecho.

Las pruebas de activación y de caracterización fisicoquímica de los adsorbentes evaluados se realizaron por duplicado.



Tabla 3.3 Diseño experimental para el proceso de activación de coque de petróleo con ácido fosfórico

EXPERIMENTO	VARIABLES (VALORES CODIFICADOS)				VARIABLES (VALORES REALES)			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
					Relación másica	Temperat. Activac. (°C)	Temperat. Precarbon. (°C)	Tiempo activac. (h)
1	1	1	1	1	1:6	900	500	6
2	1	1	1	-1	1:6	900	500	0.5
3	1	1	-1	1	1:6	900	200	6
4	1	1	-1	-1	1:6	900	200	0.5
5	1	-1	1	1	1:6	500	500	6
6	1	-1	1	-1	1:6	500	500	0.5
7	1	-1	-1	1	1:6	500	200	6
8	1	-1	-1	-1	1:6	500	200	0.5
9	-1	1	1	1	1:1	900	500	6
10	-1	1	1	-1	1:1	900	500	0.5
11	-1	1	-1	1	1:1	900	200	6
12	-1	1	-1	-1	1:1	900	200	0.5
13	-1	-1	1	1	1:1	500	500	6
14	-1	-1	1	-1	1:1	500	500	0.5
15	-1	-1	-1	1	1:1	500	200	6
16	-1	-1	-1	-1	1:1	500	200	0.5

3.2.1.1 Características fisicoquímicas- Optimización de parámetros cuantitativos

Área específica

La tabla 3.4 presenta los resultados del área específica del carbón activado comercial LQ1000 y de los coques activados y bruto, para el lote 1, el lote 2 (repetición) y el promedio de éstos. En esta tabla se puede observar la buena reproductibilidad y repetibilidad obtenida en la mayoría de los experimentos realizados.

En cada prueba se logró aumentar, en diferentes grados, el área específica inicial del coque de petróleo (0.3 m²/g). El desarrollo del área específica va desde 23 veces para el valor más pequeño (6.95 m²/g) hasta 157 veces para el valor más alto (47.10 m²/g), en función de las condiciones de operación aplicadas para la activación de la materia prima. Sin embargo, este último valor no se compara al determinado para el carbón activado comercial LQ 1000, debido a que este adsorbente presenta un área específica de 300 m²/g, seis veces mayor con respecto al mejor valor obtenido para coque activado en el experimento 6.



Tabla 3.4 Resultados del área específica determinada para diferentes adsorbentes, con base en el método propuesto por la ASTM D3037-86

Experim.	Area Específica (m ² AM/g CA)		
	Lote 1	Lote 2	Promedio
LQ1000	390	370	380
Coque	0.30	0.35	0.30
1	32.8	49.99	41.4
2	35.5	36.6	36.0
3	21.8	15.9	18.8
4	8.8	8.1	8.5
5	14.8	15.5	15.2
6	47.9	46.3	47.1
7	29.3	43.8	36.6
8	23.7	27.0	25.3
9	25.1	26.1	25.6
10	18.2	15.6	16.9
11	32.8	38.8	35.8
12	28.4	24.7	26.5
13	9.4	4.2	6.95
14	24.6	23.2	23.9
15	26.1	24.6	25.4
16	24.8	30.4	27.6

Esta tabla muestra también que los coques obtenidos en los experimentos 1, 2, 6, 7, 11 y 16 presentan las áreas específicas más elevadas con respecto a los 16 coques producidos. Los experimentos 1 y 2 presentaron un área alta pero no son consistentes con los otros análisis. Estos resultados permiten inferir que estos coques activados presentarán mejores características adsorptivas de contaminantes con respecto al coque bruto debido a que disponen de un mayor número de sitios disponibles para la adsorción.

Índice de azul de metileno

La tabla 3.5 muestra los resultados obtenidos del índice de azul de metileno del carbón activado comercial (LQ1000) y de los coques activados y bruto, para el lote 1, el lote 2 (repetición) y el promedio de ellos.

Los resultados muestran que la mayoría de los experimentos presentan una buena reproductibilidad y repetibilidad del proceso de activación y de la técnica de determinación del índice de azul de metileno. En la mayoría de los casos, el índice de azul de metileno presenta un aumento de dos veces con respecto al presentado por el coque bruto. Dentro de los coques activados que presentan los valores más elevados se encuentran, los materiales obtenidos en los experimentos 6, 11, 12 y 16.



Tabla 3.5 Resultados del índice de azul de metileno determinado para diferentes adsorbentes de acuerdo a la norma CEFIC

Experim.	Índice de azul de metileno (mg AM/g CA)		
	Lote 1	Lote 2	Promedio
LQ1000	255.6	250.1	252.2
Coque	50.6	54.8	52.7
1	-	137.98	137.98
2	83.15	81.33	82.24
3	146.83	151.34	149.09
4	142.86	143.52	143.19
5	147.93	129.41	138.67
6	135.22	139.85	137.53
7	171.84	116.72	144.28
8	86.700	133.65	110.18
9	83.500	108.34	95.92
10	131.66	142.32	136.99
11	129.6	134.67	135.35
12	143.45	132.67	138.06
13	107.96	139.24	123.60
14	92.700	131.34	112.02
15	87.240	126.67	106.96
16	101.68	117.97	109.82

Índice de yodo

La tabla 3.6 presenta los resultados del índice de yodo para el carbón activado comercial LQ1000, el coque de petróleo y los 16 coques activados. A diferencia del área específica y del índice de azul de metileno, no todos los resultados obtenidos para el índice de yodo presentaron una buena reproductibilidad y repetibilidad. Lo anterior, se atribuye a que en esta técnica se presentaron una serie de interferencias que no permitieron observar de manera adecuada el punto final de titulación del yodo residual. Sin embargo, en general se observa un aumento significativo del valor del índice de yodo con respecto al coque bruto.

Con base en los resultados que presentan mejor reproductibilidad y repetibilidad, se puede concluir que los experimentos 6 y 11 presentan los valores más elevados del índice de yodo (respectivamente 106 y 98.8 mg I₂/g) de todos los coques activados obtenidos. Estos valores son alrededor de 25 veces superiores con respecto al coque de petróleo (4 mg I₂/g), pero no llega a ser comparable al obtenido para el carbón comercial LQ 1000 (513 mg I₂/g).

Tomando en cuenta los resultados obtenidos del área específica e índices de azul de metileno y de yodo de los diferentes coques activados bajo las 16 condiciones experimentales aplicadas de acuerdo al diseño experimental, se puede concluir que los materiales que presentarán las mejores propiedades de adsorción son los producidos en los experimentos 6, 11, 12 y 16.



El primero de estos coques activados, es producido bajo las condiciones extremas de temperatura de precarbonización (500°C) y de relación másica de coque:ácido fosfórico (1:6) y mínimas de tiempo (0.5 horas) y temperatura de activación (500°C) evaluadas. El segundo (experimento 11) es obtenido bajo las condiciones extremas máximas de temperatura (900°C) y tiempo de activación (6 horas) y extremas mínimas de relación másica coque:ácido (1:1) y temperatura de precarbonización (200°C). El experimento 12 se realiza bajo las mismas condiciones de temperaturas y relación másica que el 11, pero con un tiempo de precarbonización doce veces más corto. El último experimento (No. 16) se realiza bajo las condiciones extremas mínimas de los cuatro parámetros de operación evaluados: relación másica coque:ácido (1:1), temperatura de activación (500°C), temperatura de precarbonización (200°C). Lo anterior, permite inferir que la relación másica de reactivos presenta la influencia más importante sobre la activación con respecto al tiempo de activación y las temperaturas de precarbonización y activación del coque. Esta hipótesis se verifica en los resultados obtenidos de las condiciones óptimas calculadas a partir de los modelos matemáticos determinados para cada característica fisicoquímica (Inciso 3.2.1.3).

Tabla 3.6 Resultados del índice de yodo determinado para diferentes adsorbentes de acuerdo a la norma ASTM D4607-86

Experim.	Índice de yodo (mg I/g CA)		
	Lote 1	Lote 2	Promedio
LQ1000	494	532	513
Coque	5	3	4
1	77.1	74	76.0
2	88.3	89	88.70
3	54.5	49	51.8
4	36.1	24	30.10
5	31	31	31
6	103.1	108.9	106.0
7	23.1	30	27.00
8	47.0	91	69.00
9	60.0	70	65.0
10	46.0	76	61.0
11	105.5	92	98.8
12	103.3	95	99.15
13	8.00	32	20.0
14	63.0	73	68.0
15	11.0	44	28.0
16	94	98	96



3.2.1.2 Características de adsorción de plata y mercurio - Optimización de parámetros cuantitativos

Cinéticas de adsorción de plata y mercurio

Las figuras 3.1a y 3.1b muestran la evolución de las capacidades de adsorción del coque activado con ácido fosfórico, en función del tiempo de la fase sólida con soluciones de plata y mercurio.

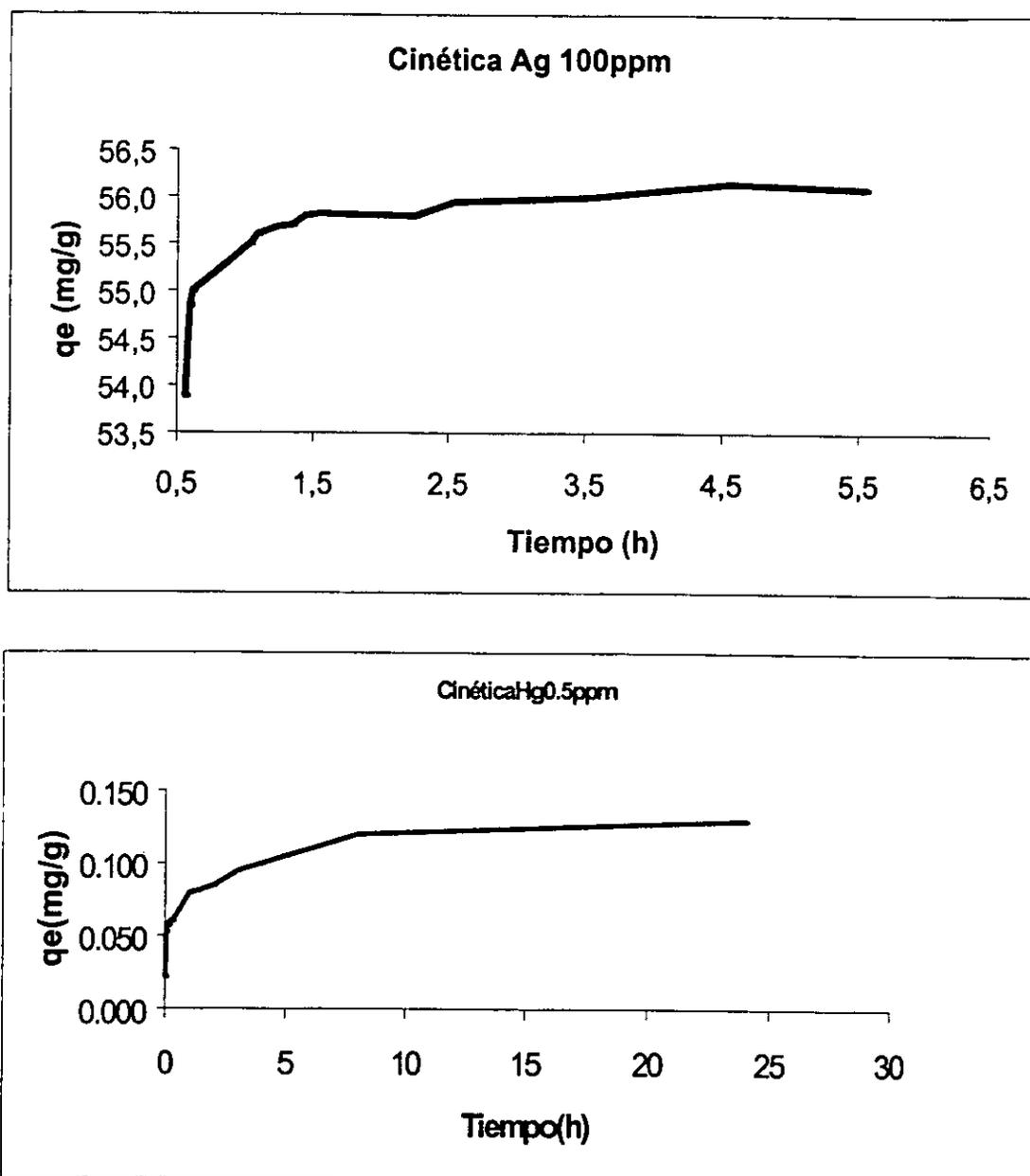


Figura 3.1 Evolución de la capacidad de adsorción del coque activado con ácido fosfórico en función del tiempo para a) plata y b) mercurio.



En ambas figuras se puede observar que el tiempo necesario para alcanzar el pseudoequilibrio de fases es de 7 horas, este tiempo coincide con el valor reportado por Huang et al. (1982). El tiempo seleccionado para realizar las isotermas de adsorción de plata y mercurio fue de 24 horas, se aplicó un tiempo de contacto significativamente más elevado al del pseudoequilibrio debido a que la filtración y el análisis presentan periodos importantes, lo que significa tiempos de determinación o jornadas de trabajo muy largos.

Isotermas de adsorción de plata

En este apartado se presentan los datos obtenidos del proceso de adsorción de plata con los 16 diferentes coques activados con ácido fosfórico.

La tabla 3.7 muestra las capacidades de adsorción de Ag⁺ calculadas para diferentes dosis de los coques activados en las 16 pruebas de activación.

Tabla 3.7 Capacidades de adsorción de plata "qe" (mg Ag⁺/g C.A.) en soluciones de AgNO₃ (C₀= 100 mg Ag⁺/L) tratadas con coques activados (lotes 1 y 2).

DOSIS	3.0 g/L			4.5g/L			5.0 g/L			10.0 g/L			15.0 g/L		
No. Exp.	Lote1 (mg/g)	Lote2 (mg/g)	Prom. (mg/g)	Lote1 (mg/g)	Lote2 (mg/g)	Prom. (mg/g)	Lote1 (mg/g)	Lote2 (mg/g)	Prom. (mg/g)	Lote1 (mg/g)	Lote2 (mg/g)	Prom. (mg/g)	Lote1 (mg/g)	Lote2 (mg/g)	Prom. (mg/g)
LQ 1000	-	-	73.0	-	-	46.44	-	-	43.0	-	-	27.33	-	-	19.75
Coque	-	-	24.6	-	-	14.44	-	-	-	-	-	11.55	-	-	11.33
1	83.8	76.43	80.12	41.89	50.11	46.00	31.25	38.55	34.90	23.78	28.91	26.34	19.28	19.90	19.59
2	78.57	51.02	64.80	47.70	50.14	48.92	38.23	31.79	35.02	23.7	23.63	23.66	18.96	15.89	17.43
3	82.30	81.37	81.83	61.92	37.84	49.89	44.17	20.04	32.11	31.62	17.98	24.8	24.36	16.23	20.29
4	86.47	59.23	72.85	43.20	43.89	43.54	34.18	29.94	32.06	16.43	24.10	20.26	15.68	17.78	16.73
5	67.83	43.55	55.70	39.37	29.31	34.34	30.68	19.83	25.26	20.42	19.48	19.95	16.23	15.00	15.61
6	59.18	54.68	56.93	33.94	40.82	37.39	28.87	31.51	30.19	20.69	22.00	21.35	16.28	15.36	15.82
7	75.68	73.67	74.68	48.38	49.19	48.79	34.00	33.84	33.93	24.39	25.91	25.15	17.12	17.07	17.09
8	67.67	72.90	70.28	50.62	52.13	51.38	40.66	35.63	38.15	25.07	27.63	26.39	19.65	18.63	19.14
9	98.88	93.20	96.05	59.10	51.33	55.22	46.06	33.88	39.97	29.95	25.22	27.58	20.81	19.07	19.94
10	84.70	74.82	79.77	56.92	48.47	52.70	44.05	37.02	40.53	30.2	24.94	27.57	23.39	16.39	19.89
11	62.00	114.12	88.07	57.08	55.70	56.39	36.10	34.28	35.19	25.98	35.77	30.87	19.59	22.30	20.95
12	90.72	78.68	84.70	47.08	56.14	51.61	52.17	34.94	43.56	32.71	25.89	29.3	10.95	18.60	14.78
13	70.67	48.20	59.43	42.00	39.94	40.98	31.50	25.63	28.57	23.67	18.60	21.14	16.91	15.57	16.24
14	63.15	62.75	62.95	46.66	42.89	44.78	32.03	28.50	30.27	22.40	22.65	22.53	14.38	15.43	14.90
15	60.37	60.08	60.23	47.67	44.69	46.18	29.99	37.02	33.51	20.03	23.61	21.82	12.10	18.41	15.26
16	69.42	88.80	79.12	44.86	45.79	45.32	35.31	36.93	36.12	19.15	24.98	22.07	14.15	17.82	15.98

Con base en las capacidades de adsorción promedio de plata y en las concentraciones residuales en la fase acuosa, las constantes de la isoterma de Freundlich K y 1/n fueron calculadas para los 16 diferentes coques activados producidos (Tabla 3.8).

En esta tabla se puede observar que los resultados son descritos adecuadamente por el modelo de la isoterma de Freundlich debido a que los coeficientes de regresión son muy cercanos a la unidad.



Con base en esos resultados y partiendo de la hipótesis que a medida que el valor de la constante K es mayor más alta es la adsorción, se puede señalar que, en todos los casos, la activación del coque de petróleo permite aumentar su capacidad de adsorción. Los experimentos que permiten obtener las más altas eficiencias de adsorción de plata son el 6, 11 y 14. Los valores respectivos de la constante K son 60.81, 57.96 y 49.88. En cuanto a las capacidades máximas de adsorción (q_m) calculadas, de acuerdo a la isoterma de Langmuir, se encontró que se tienen valores respectivos de 41.23, 64.32 y 66.03 mg Ag/g C.A., los dos últimos valores son incluso superiores al reportado en un trabajo anterior realizado por Ramírez et al. (1999), en el cual determinan una capacidad de adsorción de plata de 43.9 mg Ag/g C.A. para coque activado en condiciones comparables a las del experimento 12.

Es importante señalar que las capacidades de adsorción presentadas por 11 de los 16 coques activados producidos son más elevadas que la observada (10.2 mg Ag/g C.A.) por el carbón activado comercial evaluado (LQ 1000). Lo anterior está relacionado tanto por el importante contenido de azufre que presenta el coque de petróleo, debido a la alta afinidad de la plata hacia los sulfuros, como por el rearreglo en la estructura cristalina que se verifica después de la activación de las partículas de coque (Ramírez et al., 1999).

Tabla 3.8 Valores calculados de las constantes de la isoterma de Freundlich para plata sobre diferentes adsorbentes

No. Exp.	K	1/n	r ²
LQ 1000	7.30	0.82	0.9789
Coque	3.19	0.36	0.9463
1	4.92	0.60	0.9278
2	11.72	0.28	0.9800
3	4.12	0.58	0.9352
4	28.65	0.13	0.9626
5	14.14	0.25	0.9997
6	60.81	0.33	0.9288
7	39.75	0.08	0.9474
8	20.36	0.17	0.9453
9	16.52	0.20	0.9820
10	40.81	0.09	0.9970
11	57.96	0.12	0.9797
12	30.03	0.12	0.9795
13	14.97	0.25	0.9567
14	49.88	0.07	0.9404
15	11.65	0.29	0.9340
16	18.34	0.19	0.9985



Adsorción de mercurio

Debido al alto costo y tiempo importante involucrados en el análisis de mercurio, para evaluar la adsorción de mercurio se seleccionaron solamente dos experimentos que permitieron producir los coques activados que presentaron las mejores eficiencias de adsorción de Ag^+ . Los experimentos seleccionados fueron el 6 y el 11, éste último es el que presentó las condiciones óptimas calculadas por los modelos determinados para las características fisicoquímicas y de adsorción de plata (inciso 3.2.1.4).

El proceso de adsorción se realizó por duplicado con el carbón activado comercial (LQ 1000), el coque de petróleo y con los dos coques activados y con su réplica. Los resultados de las capacidades de adsorción calculadas a partir de los datos experimentales se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9 Capacidades de adsorción al equilibrio de mercurio a diferentes dosis y para diferentes adsorbentes ($C_0 = 500 \mu\text{g Hg}^{2+}/\text{L}$)

Capacidad de adsorción al equilibrio ($\text{mgHg}^{2+}/\text{g C.A.}$)								
No. Exp.	0.1 g/L	0.2 g/L	0.3 g/L	0.4 g/L	0.5 g/L	0.75 g/L	1.0 g/L	1.5 g/L
LQ 1000	2.79	1.995	1.530	1.198	1.022	1.530	1.198	1.022
Coque	2.4	1.80	1.40	1.173	0.992	1.40	1.173	0.992
6 ¹	-	5.717	-	-	2.867	1.926	1.449	1.020
6 ²	-	5.867	-	-	2.923	1.957	1.4703	1.127
11 ¹	-	5.724	-	-	2.901	1.952	1.461	1.188
11 ²	-	5.803	-	-	2.95	1.991	-	1.192

En el caso de los coques activados (experimentos 6 y 11) se observa una buena reproductibilidad de los resultados, debido a que, las capacidades de adsorción calculadas son similares tanto para la primera prueba como para su réplica.

En cuanto al efecto de la activación sobre la eficiencia de la adsorción, ambos coques activados presentan un aumento significativo, con respecto al coque bruto e incluso al carbón activado comercial LQ1000, de las capacidades de adsorción al equilibrio de mercurio para las dosis de adsorbente utilizadas. Lo anterior está relacionado tanto por el importante contenido de azufre que presenta el coque de petróleo, debido a la alta afinidad del mercurio hacia los sulfuros, como por el rearreglo en la estructura cristalina que se verifica después de la activación de las partículas de coque (Gómez-Serrano et al., 1998; Ramírez et al., 1999).



3.2.1.3 Condiciones óptimas calculadas para la activación de coque: Aplicación de modelos para la optimización de parámetros cuantitativos

Los datos experimentales obtenidos de las características fisicoquímicas y de adsorción fueron aplicados para determinar modelos descriptivos de cada parámetro en función de las variables del proceso de activación. Los modelos calculados con base en la herramienta matemática "SOLVER" de EXCEL se presentan a continuación (Tabla 3.10):

Tabla 3.10 Modelos matemáticos de diferentes características fisicoquímicas y adsorptivas para optimizar la producción de coque activado con ácido fosfórico

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}	β_{123}	β_{124}	β_{134}	Δb_j
Índice yodo	54.90	0.92	12.4	2.37	-9.34	-10.6	13.11	-4.17	-1.00	10.9	-3.95	6.23	4.84	-0.48	2.555
Índice azul met	118.9	2.19	-1.50	-7.50	3.69	-5.09	-8.09	10.10	-10.1	-4.30	1.35	-5.95	4.28	5.87	2.040
Área azul met	24.73	3.57	-0.97	1.59	-1.20	-1.47	4.71	0.57	4.32	3.79	-3.15	1.90	0.77	0.69	0.989
qm Plata	15.64	0.81	6.13	-2.40	3.69	-0.01	0.18	0.25	-1.79	3.47	-0.83	-0.16	-0.29	1.10	0.872

Las condiciones óptimas calculadas para cada parámetro se resumen a continuación:

Tabla 3.11 Condiciones óptimas calculadas para producir coque activado, con base en modelos determinados para área específica, índices de azul de metileno y de yodo y capacidad máxima de adsorción de plata (qm)

PARAMETRO	VARIABLES (VALORES CODIFICADOS)				VARIABLES (VALORES REALES)			
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1	X_2	X_3	X_4
					Relación másica	Temperat. Activac. (°C)	Temperat. Precarbon. (°C)	Tiempo activac. (h)
Área específica	1	-1	1	-1	1: 6	500	500	0.5
Índice de azul de metileno	-1	1	-1	1	1:1	900	200	6
Índice de yodo	-1	1	-1	1	1:1	900	200	6
qm plata	-1	1	-1	1	1: 1	900	200	6

En tres de los cuatro parámetros característicos de los coques activados se tiene que las mejores condiciones de activación se logran aplicando los valores del experimento 11.

En la siguiente parte del estudio se presentan los resultados del estudio de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy) practicado sobre las partículas del coque activado bajo las condiciones del experimento 11. Estos resultados se comparan con los obtenidos para un carbón activado comercial (LQ 1000), con el fin de determinar el grado de activación de las



partículas y relacionarlos con las observaciones realizadas de las características fisicoquímicas y de adsorción de este material.

3.2.1.4 Características superficiales determinadas en SEM - Optimización de parámetros cuantitativos

La fotografía 3.2a presenta la superficie del coque de petróleo y del coque activado con ácido fosfórico (experimento 6). Se observa como el grano de coque crudo tiene forma irregular pero con tendencias redondeadas, presentando algunas protuberancias y grietas. El coque crudo se muestra sin porosidad y con relieves, además sus lados son alisados. Lo anterior contrasta con la superficie del grano de coque activado, el cual presenta una porosidad pequeña. Estos poros se observan de manera más clara en la foto 3.2c, la cual muestra detalles de la superficie de la partícula. Estas características superficiales observadas en estas fotos concuerdan con caracterización fisicoquímica y las de adsorción que se le determinaron al coque bruto, donde se determinaron valores muy bajos de los parámetros utilizados.

La superficie del coque activado ya no se observa tan regular, como lo muestra las fotografías del coque bruto, al contrario, ésta es rugosa e irregular. También se pueden ver zonas de mayor activación, las cuales son las áreas oscuras y profundas. Toda la superficie del coque activado presentó signos de porosidad.

Las fotografías de las figuras 3.2b y 3.2d corresponden al coque activado con ácido fosfórico del experimento No.11. Al comparar estas últimas fotos con respecto a las del coque activado en el experimento 6, se puede observar que existe una mayor porosidad en las partículas del experimento 11.

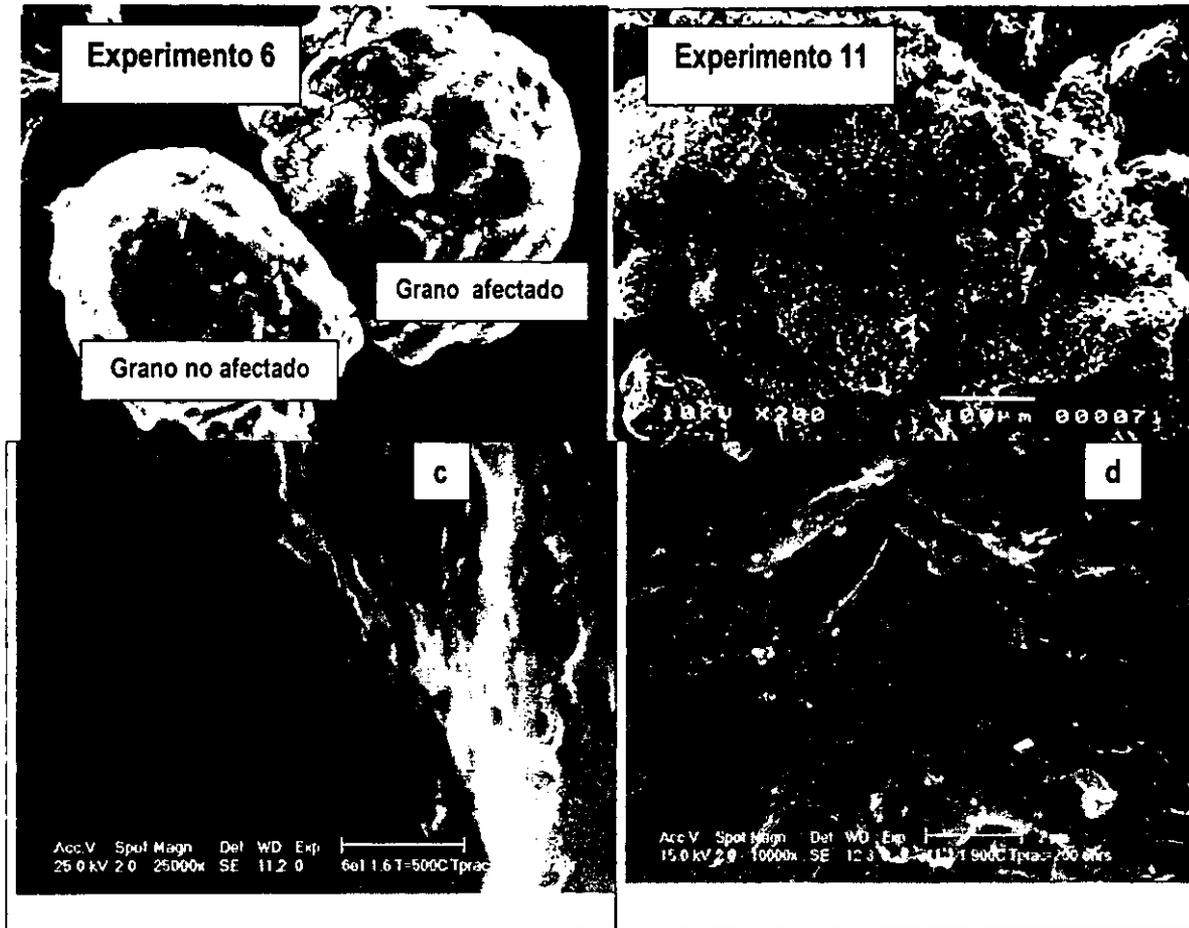


Figura 3.2 a) Partículas de coque bruto y activado con ácido fosfórico (Exp. 6), b) Partículas de coque activado (Exp. 11), c) Detalle de la superficie de partículas de coque activado (Exp. 6), d) Detalle de la superficie de partículas coque activado (Exp. 11)

En las siguientes seis fotos se comparan partículas de coque activado (experimento 11) y del carbón comercial LQ 1000 de origen mineral. Las fotos de la figura 3.3a-3.3b 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 figuras 3.3c y 3.3d, en las que se presentan respectivamente partículas de coque activado y de LQ 1000. En la foto 3.3c 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 ó 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 figura 3.3.e.

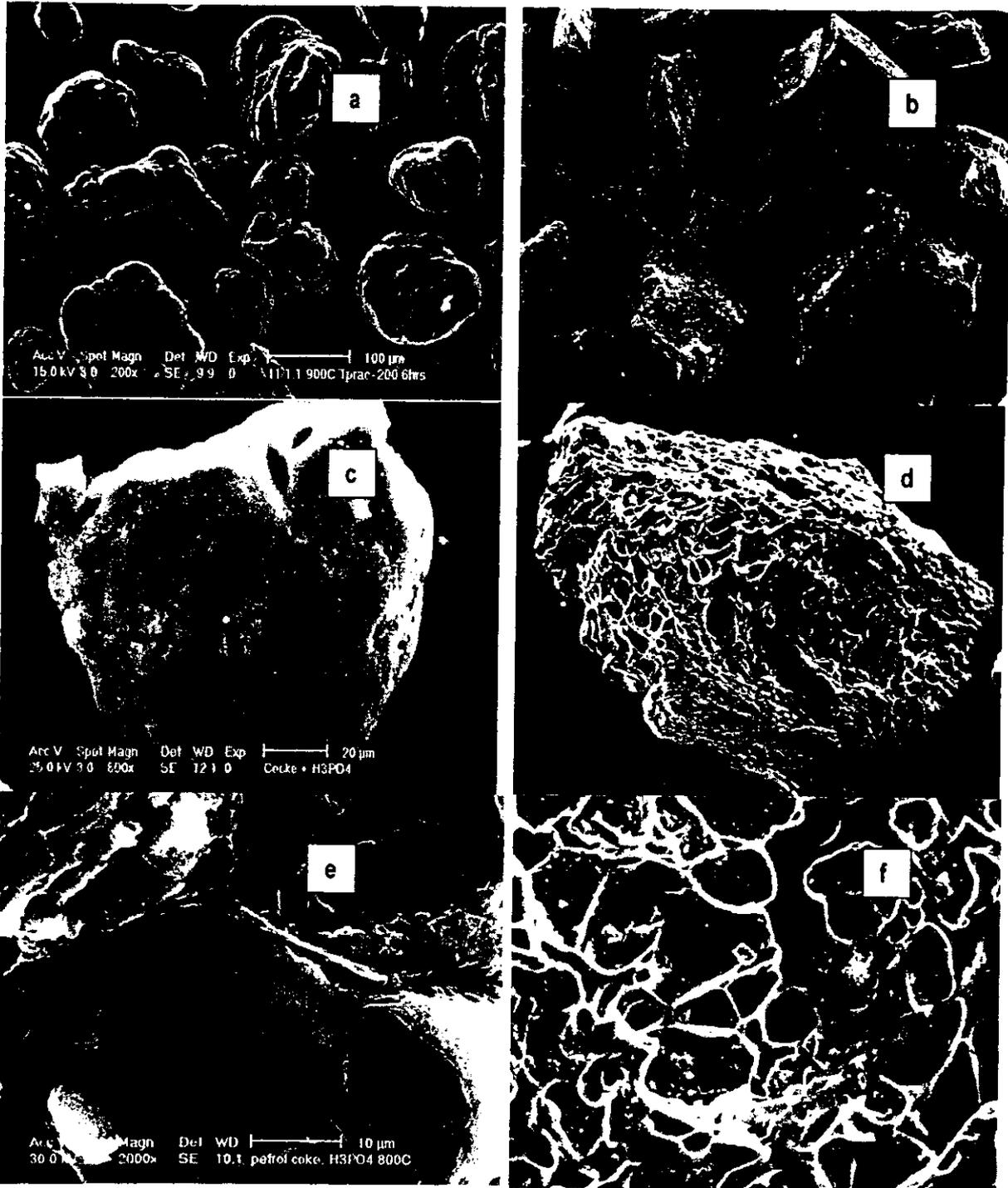


Figura 3.3. a) Partículas de coque activado con ácido fosfórico, b) Partículas de carbón activado comercial LQ 1000, c) Grano de coque activado, d) Grano de carbón activado comercial LQ 1000, e) Detalle de la superficie de partículas de coque activado, f) Detalle de la superficie de partículas de LQ 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.

Como 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 figuras (3.4.a) a (3.4.d).

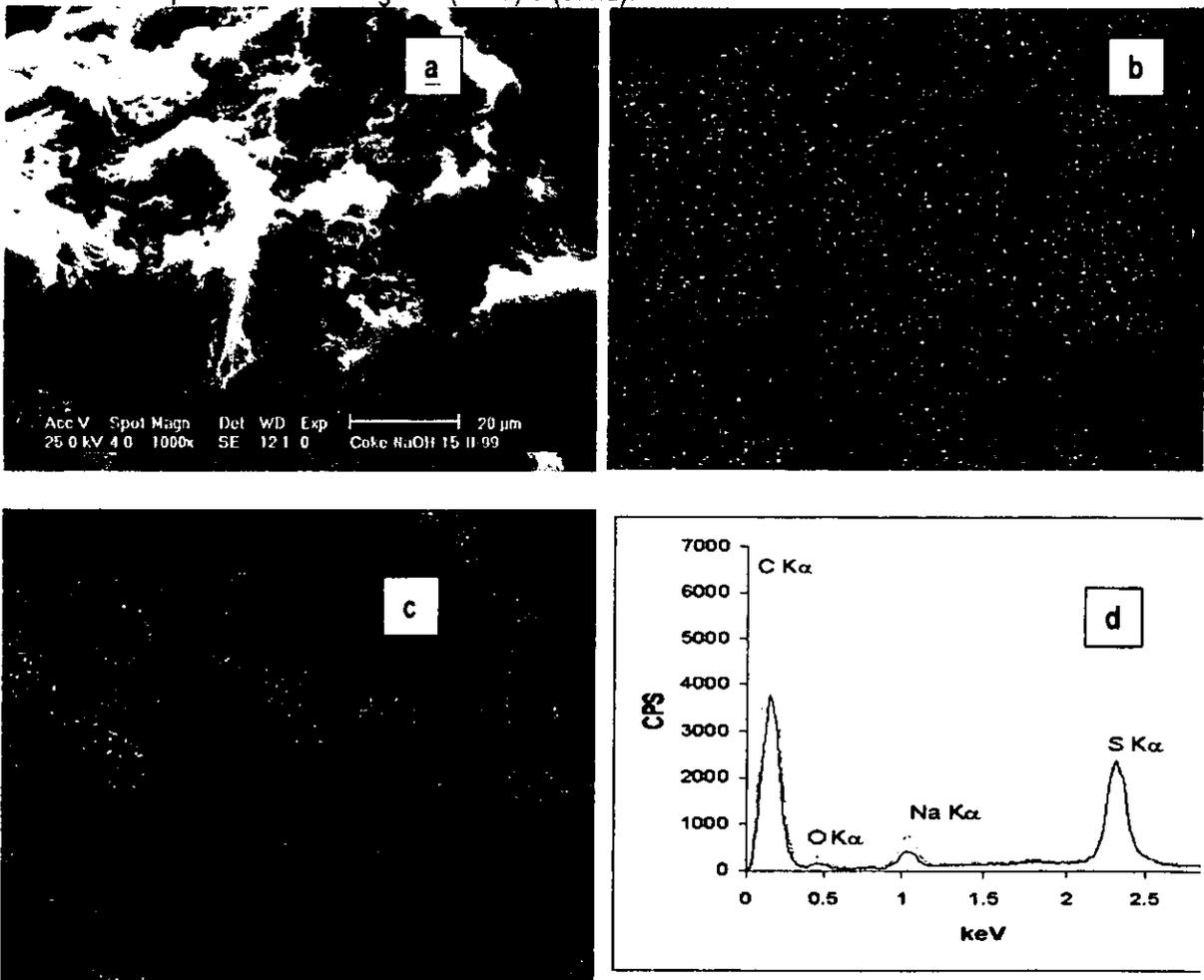


Figura 3.4. a) Un grano de coque activado se presenta en esta imagen electrónica secundaria. El grano fue muy afectado por este proceso. Las zonas iluminadas y oscuras se distinguen claramente. b) El mapa del azufre con señal $K\alpha$ obtenido por EDS, corresponde al grano de la figura 3.4a. c) El mapa del carbón con señal $K\alpha$ obtenido por EDS. Las características de la imagen electrónica secundaria son claramente reproducidas. d) El espectro EDS de las zonas brillantes (línea gris) comparado con las zonas oscuras (línea negra).



La figura 3.4.b muestra la distribución homogénea del azufre sobre la superficie, en las zonas claras y oscuras. La figura 3.4c muestra 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 3.4.d, 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.

3.3 Optimización de parámetros cualitativos del proceso de activación de coque de petróleo

Los parámetros cualitativos que se optimizaron del proceso de activación de coque de petróleo fueron el tipo de agente activante y la trituración de las partículas de la materia prima. Para ambos parámetros cualitativos, las condiciones de activación aplicadas fueron las condiciones óptimas de parámetros cuantitativos (experimento 11 del diseño experimental), las cuales se determinaron en el inciso 3.2 *Optimización de parámetros cualitativos del proceso de activación de coque de petróleo*.

El agente activante más económico, con respecto al ácido fosfórico, que se evaluó fue el ácido sulfúrico. Este compuesto químico se seleccionó también debido a que, al igual que el ácido fosfórico, presenta un carácter fuerte que lo hace susceptible de tener un ataque similar al observado para el primer agente, sobre las partículas de coque.

El otro parámetro cualitativo (trituración de las partículas), se seleccionó con base en los resultados observados en SEM. De acuerdo a las fotos presentadas en el inciso anterior, se consideró adecuado aumentar, mediante molienda de las partículas, el área de contacto de las zonas más sensibles al ataque del agente activante (zonas de menor densidad de carbono) con el agente activante. Lo anterior, se evaluó triturando a la mitad las partículas de coque de petróleo que presentarían un tamaño de 0.15 mm y luego sometiénolas al proceso de activación, bajo las condiciones del experimento 11 del diseño experimental.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas realizadas para la optimización de los dos parámetros seleccionados en este estudio.



3.3.1 Características fisicoquímicas- Optimización de parámetros cualitativos

En la tabla 3.12 se comparan los resultados de la caracterización fisicoquímica determinada al coque activado con ácido fosfórico (sin triturar y triturado) y del triturado y activado con ácido sulfúrico.

Tabla 3.12 Caracterización fisicoquímica del coque activado con H_3PO_4 y H_2SO_4 , sin triturar y triturado

Tipo de carbón	Área (m ² AM/g CA)	Índice de azul de metileno (mg AM/g CA)	Índice de yodo (mgI ₂ /gCA)
Coque sin triturar (malla 100)			
Coque+ H_3PO_4	35.8	135.5	98.8
Coque+ H_2SO_4	-	-	-
Coque triturado (malla 200)			
Coque+ H_3PO_4	39.04	143.22	99.94
Coque+ H_2SO_4	23.77	113.14	13.80
Coque triturado (malla No. 140)			
Coque+ H_3PO_4	37.87	139.49	99.60
Coque+ H_2SO_4	27.33	126.76	26.30

Al comparar los valores de los parámetros fisicoquímicos determinados para los coques activados con ácido fosfórico y con ácido sulfúrico, se observa que la activación con el primer ácido es más eficiente debido a que se observan diferencias, para las partículas trituradas a un tamaño correspondiente a la malla 200, de 64% para área específica, de 26% para índice de azul de metileno y de 700% el índice de yodo. Estos resultados permiten determinar que el ácido fosfórico es mejor activante que el ácido sulfúrico, por lo que no es viable desde el punto de vista de eficiencia del proceso de activación reemplazar el primer agente activante por el segundo evaluado.

En cuanto la evaluación de la molienda de las partículas como otro parámetro de tipo cualitativo para optimizar el proceso de activación del coque de petróleo, los resultados de la tabla 3.12 muestran un aumento poco significativo del valor de los parámetros fisicoquímicos determinados para el coque bruto con respecto a los del coque triturado y activado con ácido fosfórico. Esta influencia poco significativa se debe probablemente al hecho de no haber podido lograr una trituración adecuada de las partículas, como se podrá ver posteriormente en el estudio SEM (inciso 3.3.3).

3.3.2 Características de adsorción de plata y mercurio- Optimización de parámetros cualitativos

La optimización de los parámetros cualitativos evaluados (tipo de agente activante y trituración de la partícula de coque crudo) que influyen en la producción de coque activado se determinó también con base en los resultados obtenidos del proceso de adsorción de plata y mercurio.



Las figuras 3.2a y 3.2b muestran las capacidades de adsorción al equilibrio (q_e) calculadas en función de la dosis de adsorbente agregada, respectivamente para plata y mercurio, tanto para coque activado (triturado y sin triturar) por ácido fosfórico y sulfúrico.

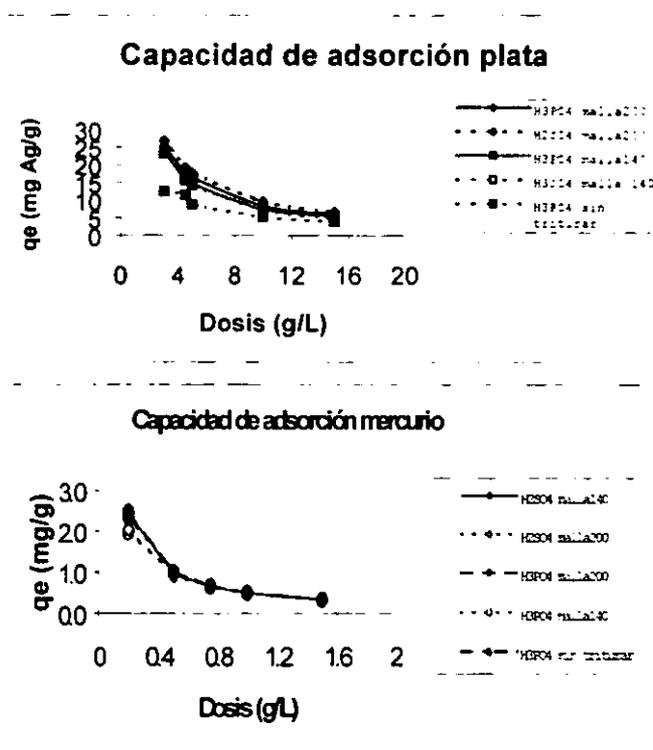


Figura 3.5 a) Capacidad de adsorción de plata en función de la dosis de coque activado, b) Capacidad de adsorción del mercurio en función de la dosis de coque activado

Estas figuras muestran un aumento considerable en la capacidad de adsorción de la plata en un 40% en promedio para las 5 dosis. En el caso del Hg^{2+} la trituration modificó su adsorción en un promedio de un 5% de más. Lo anterior determina que la trituration si favorece la formación de una mayor área específica y por ende una mayor adsorción.

3.3.3 Características superficiales determinadas en SEM - Optimización de parámetros cualitativos

En este apartado se presentan las fotografías (figuras 3.6a-3.6d) generadas del estudio de microscopia electrónica de barrido para los coques activados bajo las condiciones óptimas de parámetros cuantitativos (Experimento 11) con ácido fosfórico y con ácido sulfúrico.

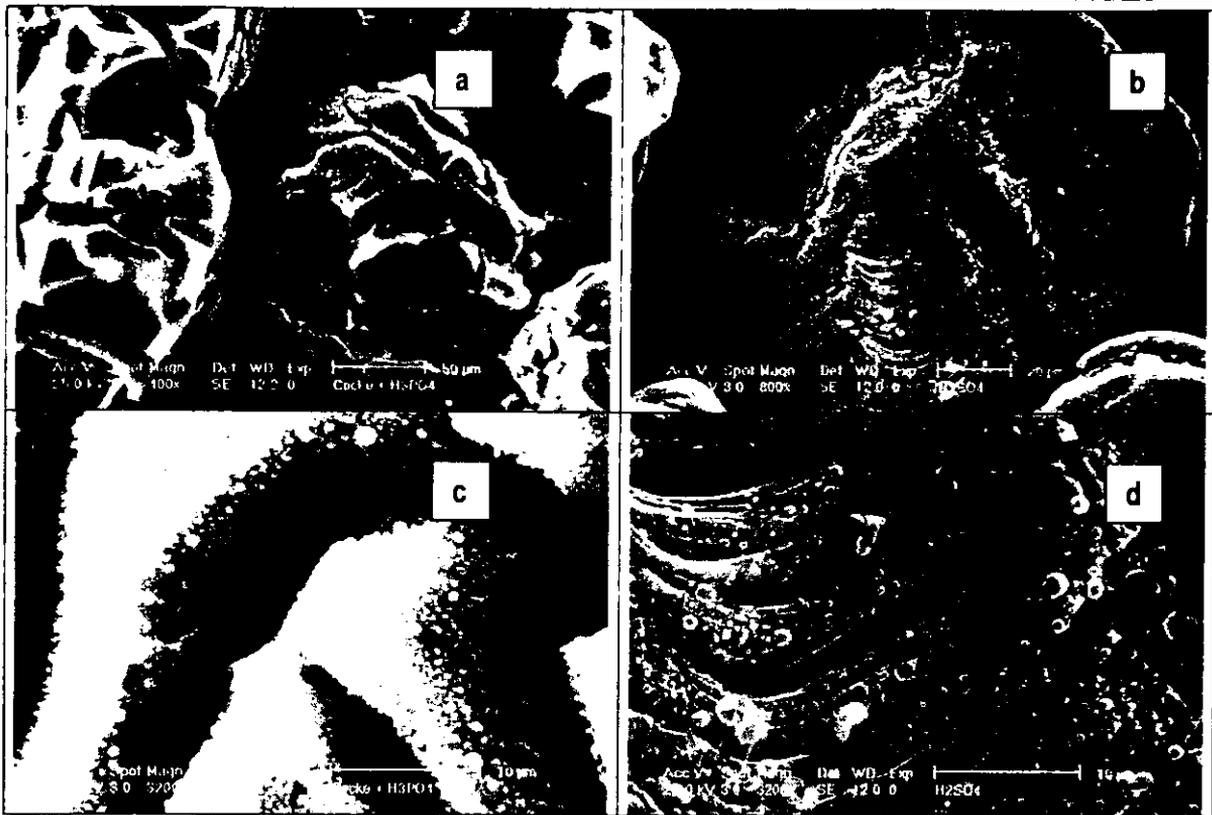


Figura 3.6 a) Partículas de coque activado con ácido fosfórico, b) Partículas de coque activado con ácido sulfúrico, c) Detalle de un grano de coque activado con ácido fosfórico, d) Detalle de un grano de coque activado con ácido sulfúrico.

Las fotografías de las figuras 3.6.a y 3.6.c corresponden al coque triturado y activado con H_3PO_4 . En estas fotos se pueden observar las aristas del proceso de triturado del coque, y además el aumento del tamaño del poro generado y una mayor profundidad. La superficie que presenta el coque triturado es muy irregular, áspera y con mayor porosidad que la presentada por las partículas de coque activado con ácido sulfúrico. Este aspecto de la imagen concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de metales y de caracterización, en donde se observó para el coque activado con ácido fosfórico una mejor eficiencia de remoción de plata y de mercurio del coque triturado activado y valores más elevados de parámetros fisicoquímicos que los presentados por el coque activado con ácido sulfúrico.

Las fotografías de las figuras 3.6.b y 3.6.d corresponden al coque triturado y activado con H_2SO_4 . Se puede observar como el aspecto irregular del coque activado es muy diferente al activado con ácido fosfórico. Sus aristas son menos pronunciadas y la forma del poro producido es más regular y alargado, formando una especie de capas. También se presenta un tamaño de poro menor y profundo con respecto al observado en las fotos del ácido fosfórico. La superficie se presenta bastante ondulada en su mayor dimensión formando láminas.



3.4. Estudio económico

En este apartado se presenta el estudio económico para evaluar la factibilidad de producir coque activado. Se mostró anteriormente que no existe impedimento tecnológico y además del marcado potencial comercial que se presenta a continuación, son los dos componentes básicos para desarrollar el proyecto.

El estudio comprende una comparación de costos entre carbones activados presentes en el mercado mexicano y el coque activado. Para la comparación se calculó el precio por Kg (\$/Kg) de coque activado contra \$/Kg de carbón activado en el mercado. En este estudio se determinó el monto de los recursos económicos necesarios para la realización del proyecto, el costo de operación de la planta (funciones de producción, administración).

Para la elaboración del estudio se tomaron como base los valores de importación, exportación y demanda nacional (ANIQ-CANACINTRA) del carbón activado comercial, con el objeto de definir el tamaño de la planta productora de acuerdo a las necesidades del mercado nacional. Los precios de los reactivos fueron suministrados por empresa REASOL.

Para anticipar los resultados económicos que producirá el proyecto, se ha calculado el costo de producción con vigencia de 5 primeros años de operación. En los cálculos realizados se consideró una tasa promedio de inflación de 10% anual. La planta operará el primer año al 75%, el segundo año al 80%, el tercero al 90% y luego los años cuarto y quinto al 100%.

3.4.1. Mercado nacional del carbón activado

Inicialmente se determinó las necesidades del mercado nacional, sus importaciones y exportaciones, como lo presenta la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Volúmenes de producción nacional, importaciones, exportaciones y consumo nacional de carbón activado (Fuente ANIQ-CANACINTRA)

Años	Producción Nacional (tons)	Importaciones (tons)	Exportaciones (tons)	Consumo Nacional (tons)
1991	10,700	4,590	887	14,403
1992	10,800	5,160	985	14,983
1993	11,000	5,549	1,301	15,248
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



En la tabla anterior se observa la demanda creciente del consumo de carbón activado en el país, la cual presentó un aumento del 21 % en el consumo y un 31% en la producción en los últimos diez años. El anterior panorama muestra un mercado en extensión.

La capacidad de la planta se ha determinado con base en los criterios recomendados Baca(1995). Se recomienda cubrir un 10% del mercado como máximo de la demanda nacional, lo que corresponde a 1,823tons/año. El primer año la planta producirá al 75% para la producción mínima económica [Ref. 7].

La tabla 3.14 presenta el porcentaje de producción para la vigencia de 5 años. El aprovechamiento de la capacidad de producción se incrementará paulatinamente, debido sobre todo a la penetración que logre el proyecto en el mercado, esto es, dependerá de su capacidad para desplazar a sus competidores. Así mismo, aumentará conforme el personal encargado de la operación, supervisores y administración de los procesos productivos y comerciales adquieran la capacidad indispensable para el mejor logro de sus objetivos.

Tabla 3.14. Programa de producción para la vigencia de cinco años

Año	2001	2002	2003	2004	2005
Producción (ton)	1,367	1,458	1,641	1,823	1,823
Porcentaje de aprovechamiento	75%	80%	90%	100%	100%

3.4.2. Costos de producción

Los costos de producción se clasifican en directos e indirectos. Los costos directos se componen de los costos de la materia prima y mano de obra. Los costos indirectos se componen de los salarios del personal administrativo como son almacenistas, supervisores, etc., los seguros, el mantenimiento, la depreciación y la amortización de los equipos. Los datos seleccionados para este estudio se tomaron de diferentes fuentes de información [Ref. 3, 7, 14, 33, 46, 56].



3.4.2.1. Costos de inversión inicial total, fijos y diferidos: Se determinan los recursos económicos necesarios para realizar el proyecto y el costo de operación de la planta. Como lo presenta la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Estimación de la inversión fija total para el proyecto

Activos fijos	
Equipo de proceso	\$2'731,680
Equipo auxiliar	\$2'185,344
Equipo y vehículos de transporte	\$1'639,008
Equipo para prevenir la contaminación ambiental	\$1'092,672
Mobiliario y equipo auxiliar	\$1'092,672
Instalación de equipos	\$2'321,928
Terreno y acondicionamiento	\$2'458,512
Edificios	\$6'277,824
Subtotal	\$19'799,640
Activos diferidos	
Planeación e interpretación del proyecto	\$197,990
Ingeniería de proyectos	\$989,982
Supervisión de la construcción	\$989,982
Administración del proyecto	\$197,990
Fletes y seguros	\$197,990
Subtotal	\$2'375,944
Total	\$22'175,584

3.4.2.2. Costos directos

Materia prima: el material básico que se utilizará en este proceso es el coque de petróleo, el cual no tiene precio por ser un desecho. Para la producción de una tonelada de coque activado requieren 1.2 toneladas de materia prima, ya que en el proceso de activación se obtuvo un rendimiento del 85%.

Otros materiales: ácido fosfórico para la activación, tiene un precio de \$30,843 por tonelada (REASOL). Dado que en el proceso se recupera y se reutiliza el 50% del ácido fosfórico, solo se toma la mitad del valor por tonelada. El costo anual para el ácido es de \$21'081,874.

Electricidad [Ref. 3, 7]: se usará la electricidad para la precarbonización, carbonización y el secado. Para el cálculo del costo se determina la tarifa No. 8 para el servicio de alta tensión. Se usarán tres hornos rotatorios de 426,180 Kcal/h con una producción de 111.06 kg/h de coque activado y tres secadores de 79,409 Kcal/h para un total de 505.589 Kcal/h. Los equipos son de un caballaje de 102HP, lo que equivale a 80KWH.



Carga total conectada=80KWH

Demanda contratada=60% de carga total= 0.60x80=48KWH

Consumo mensual promedio=48KWH x 16h/d x 330d/año x1año/12m
=21,120KW-h/mes

Cargo por demanda máxima=\$0.929/KW x 48KWx (1.025)²=\$20,613.7/m

Cargo adicional por energía consumida=\$0.0045/KW-h x
21,120KW-h/m x (1.025)²=\$99.9/mes

costo mensual= \$20,613.7 + \$99.9 =\$20,714/mes

IVA(15%)=\$3,107

Total mensual=\$23,821/mes

Total anual=\$285,852/anual

El costo para los tres equipos anual= \$857,556/anual

Costo por tonelada de coque producido=\$857,556/1,367ton = \$627/ton.

Agua: se usa para el lavado del coque crudo y para el coque activado. Para el coque crudo se utiliza 1m³ de agua por tonelada de coque crudo. Para el coque activado se ocupan 3m³ de agua por tonelada de coque activado. Al día se producirán 4.15 toneladas de coque activado con un consumo de agua de 16.6m³. El proyecto tendrá 40 trabajadores entre obreros y directivos en dos turnos, con un gasto diario de 40L/h-d (METCALF & EDDY, 1996), para un consumo diario de 4.6m³. El total de consumo de agua en el proyecto por día es de 23.32m³ con un 10% (2.12m³) para lavado de equipo. A un precio de \$3.25m³. Anualmente se utilizarán 7,696m³ con un costo total de \$25,012.

3.4.2.3. Costos de mano de obra directa

Tabla 3.16. Costo de mano de obra Directa

Puesto de trabajo	No. de plaza por día		Sueldo mensual	Sueldo anual con prestaciones (30%)	
	Turno 1	Turno 2		Turnos1y 2	Turno 1
Mano de obra directa					
Jefe de turno	1	1	\$8,000	\$124,800	\$124,800
Obreros	7	7	\$3,000	\$327,600	\$327,600
Ayudante	2	2	\$2,000	\$62,400	\$62,400
Total	10	10		\$514,800	\$514,800

El sueldo anual tiene un 30% de prestaciones



3.4.3. Costos indirectos

Depreciación y amortización: en el siguiente cuadro se presentan los cargos por depreciación de los activos tangibles y la amortización de los activos intangible, así como su valor de rescate.

Tabla 3.17. Depreciación y amortización de la inversión fija

Activos fijos	Inversión inicial	Tasa de depreciación anual	2001	2002	2003	2004	2005	Valor de rescate
Equipo del proceso	\$2'731,680	10%	\$273,168	\$273,168	\$273,168	\$273,168	\$273,168	1'365,840
Equipo auxiliar	\$2'185,340	10%	\$218,534	\$218,534	\$218,534	\$218,534	\$218,534	1'092,670
Equipo y vehículos de transporte	\$1'639,008	20%	\$327,802	\$327,802	\$327,802	\$327,802		\$0
Equipo para prevenir la contaminación	\$1'092,672	10%	\$109,267	\$109,267	\$109,267	\$109,267	\$109,267	\$546,336
Mobiliario y equipo auxiliar	\$1'092,672	10%	\$109,267	\$109,267	\$109,267	\$109,267	\$109,267	\$546,336
Instalación de equipos	\$2'321,958	10%	\$232,193	\$232,193	\$232,193	\$232,193	\$232,193	\$1'160,964
Terreno y acondicionamiento	\$2'458,512	0%	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0	\$0
Edificios	\$6'277,824	10%	\$627,782	\$627,782	\$627,782	\$627,782	\$627,782	\$3'138,912
Subtotal	\$19'799,640							
Activos diferidos	Inversión inicial	Tasa de amortización anual	2001	2002	2003	2004	2005	
Planeación e integración del proyecto	\$197,990	10%	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$98,995
Ingeniería del proyecto	\$989,982	10%	\$98,998	\$98,998	\$98,998	\$98,998	\$98,998	\$494,991
Supervisión de la construcción	\$989,982	10%	\$98,998	\$98,998	\$98,998	\$98,998	\$98,998	\$494,991
Administración del proyecto	\$197,990	10%	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$98,995
Fletes y seguros	\$197,990	10%	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$19,799	\$98,995
Subtotal	\$2'375,944							
Total	\$22'175,584		\$2'155,405	\$2'155,405	\$2'155,405	\$2'155,405	\$2'155,405	\$9'957,529

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

Seguros y fletes: se han calculado como el 1% de la inversión fija total.

Instalación de equipos: se considera el 15% del costo de los equipos. Incluye montaje, puesta en marcha, instrucción del personal y supervisión de la planta durante el periodo de normalización. El costo de instalación de los equipos es de \$2'321,928.

Planeación e integración del proyecto: es el 1% de los activos fijos tangibles.

Ingeniería del proyecto: es el 5% de los activos fijos tangibles.



Supervisión de la construcción: es el 5% de los activos fijos tangibles.

Administración del proyecto: es el 1% de los activos fijos tangibles.

Mano de obra indirecta: esta mano de obra se presenta en la tabla 3.18.

Tabla 3.18. Costo de la mano de obra indirecta

Puesto de trabajo	No. de plazas		Sueldo mensual	Sueldo anual con prestaciones	
	Turno 1	Turno 2		Turno 1	Turno 2
Puestos indirectos					
Jefe laboratorio	1	1	\$8,000	\$124,800	\$124,800
Técnico de laboratorio	1	1	\$5,000	\$78,000	\$78,000
Jefe de almacén	1	1	\$6,000	\$93,600	\$93,600
Almacenista	2	2	\$3,000	\$93,600	\$93,600
Mecánico de mantenimiento	2	2	\$4,000	\$124,800	\$124,800
Total	7	7		\$514,800	\$514,800

El sueldo anual tiene un 30% de prestaciones

3.4.4. Presupuesto del costo de producción: los datos anteriores se agrupan en el siguiente cuadro y determinan el costo de la producción anual y unitaria. Se prevé el costo de producción que regirá en los próximos cinco años de operación de la planta, con el programa de producción con una devaluación del 10% anual.



Tabla 3.19. Programa de producción

Costos de producción.

Año	2001	2002	2003	2004	2005
Carbón Activado producido (Ton.)	1,367	1,458	1,641	1,823	1,823

Costos directos.

Coque de petróleo	-	-	-	-	-
Ácido fosfórico	\$21'081,874	\$23'081,874	\$25'390,061	\$27'929,067	\$30'721,974
Energía eléctrica	\$857,556	\$943,312	\$1'037,643	\$1'141,407	\$1'255,548
Agua	\$25,102	\$27,612	\$30,373	\$33,410	\$36,751
Mat de consumo y refacciones.	\$11,104	\$12,214	\$15,635	\$17,199	\$18,919
Mano de obra directa.	\$1'029,600	\$1'132,560	\$1'245,816	\$1'370,390	\$1'507,438
Subtotal. A	\$23'005,146	\$25'305,760	\$28'259,528	\$30'491,481	\$33'540,630

Costos indirectos.

Depreciación y amortización	\$2'300,515	\$2'530,567	\$2'783,624	\$3'061,986	\$3'368,185
Mantenimiento	\$98,340	\$108,174	\$118,987	\$130,886	\$143,975
Seguros de la planta	\$197,990	\$217,789	\$239,568	\$263,525	\$289,878
Mano de obra indirecta	\$1'029,600	\$1'132,560	\$1'245,816	\$1'370,398	\$1'507,438
Subtotal. B	\$3'626,445	\$3'989,090	\$4'387,995	\$4'826,795	\$5'309,476
Costos totales de producción. A+B	\$26'631,591	\$29'294,850	\$32'647,523	\$35'318,276	\$38'850,106
Costos unitarios de (\$/Ton.)	\$19,481	\$20,092	\$19,895	\$19,374	\$21,311
Costo \$/Kg	\$19.50	\$21.10	\$19.90	19.40	21.30

Tabla 3.20. Carbones activados comerciales en México.

Fabricante/proveedor	Descripción	Precio \$/Kg
Profilquim	LignitaCAGR BW	22.87+IVA
Clarimex	CAGR(8x30)Lignitoco	25.45+IVA
	Bituminoso Pulverizado	27.71+IVA
Nobrac	CG700(8x30)	21.20+IVA

En los expuesto anteriormente y comparando los precios de las tablas 3.19 y 3.20. Se puede concluir que el coque activado se puede fabricar, ya que el precio de producción está en el intervalo de los carbones activados comerciales que se venden en México, incluso el caso del CG700 el cual también se fabrica a partir de un mineral de desecho (cáscara de cacahuete). En la tabla siguiente se plantean el crédito del 100% para ejecutar el proyecto.



Gastos financieros: son básicamente los pagos de intereses del producto de un crédito adquirido para ejecutar el proyecto. En este caso se supone que se toma un crédito del 100% ante un banco para el pago de los activos fijos y diferidos de \$22'175,584. A una tasa preferencial de interés de 36.5% con un plazo de 5 años, con el primer año de gracia. La tabla 3.21 presenta la tabla de pagos de la deuda con las condiciones de crédito que da a continuación:

Inversión inicial: \$22'175,584
 Financiamiento: \$100% sobre la inversión
 Monto: \$22'175,584
 Tasa de interés: \$36.5% anual sobre saldos insolutos
 Plazo: \$5 años incluyendo un año de gracia
 Pago constante: \$10'259,010 iguales más intereses

ESTA TESIS NO PUEDE SALIR DE LA BIBLIOTECA

El pago de cantidades iguales al final de cada uno de los cinco años. Se determina el monto de la cantidad igual que se pagará cada año, con la siguiente ecuación: [Ref. 7]

$$A = P \left[\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \right]$$

Donde A (anualidad) es el pago igual que se hace cada fin de año.

$$\Rightarrow A = 22'175,584 \left[\frac{0.365(1+0.365)^5}{(1+0.365)^5 - 1} \right] = \$10'259,010$$

Tabla 3.21. Lista de pagos del 100% de la deuda

Periodo	Monto	Interés	Pago principal	Saldo
0				\$22'175,584
1	\$8'094,088	\$10'259,010	\$2'164,922	\$20'010,662
2	\$7'303,892	\$10'259,010	\$2'955,118	\$17'055,544
3	\$6'255,274	\$10'259,010	\$4'033,736	\$13'021,808
4	\$4'752,960	\$10'259,010	\$5'506,050	\$7'515,758
5	2'743,252	\$10'259,010	\$7'515,758	\$0
Total \$22'175,584				

CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Los resultados generados por la investigación permiten concluir los siguientes aspectos:

1. La producción de coque activado obtenido en este estudio a partir del coque petróleo, presenta una factibilidad elevada desde el punto de vista técnico-económico.
2. El proceso de producción de coque activado fue optimizado con base en parámetros cuantitativos (relación másica coque:H₃PO₄, tiempo de carbonización, temperatura de activación y carbonización) y cualitativos (tipo de agente activante y trituración de la partícula).
3. La optimización de parámetros cuantitativos se realizó mediante la aplicación de un diseño experimental tipo factorial de dos niveles. Los resultados obtenidos permiten determinar un modelo matemático para tres características fisicoquímicas (área específica, índice de yodo e índice de azul de metileno) los cuales son indicadores del grado de activación y desarrollo de porosidad de materiales adsorbentes. Las condiciones óptimas calculadas a partir de estos modelos son: relación másica coque:agente activante 1:1, temperatura de activación 900 °C, temperatura de precarbonización 200 °C y tiempo de activación 6 horas. El parámetro más significativo que influye la activación de coque fue la relación másica coque:H₃PO₄. Lo generado por el modelo presenta congruencia con lo obtenido por la caracterización fisicoquímica y proceso de adsorción.



4. Estas condiciones óptimas de producción de coque activado permiten también obtener un material adsorbente altamente eficiente para la remoción de plata (88.07%) con una dosis de 15g/L y mercurio (99.72%) con una dosis de 1.5g/L contenidos en agua, incluso mayor que la eliminación de estos metales por un carbón comercial LQ1000 con 81.23% para la plata y 64.20% para el mercurio. Con los porcentajes de remoción presentados por los carbones activados producidos, se puede estar cerca a los límites permisibles de los metales.

5. Los resultados obtenidos en microscopio electrónico de barrido coinciden con lo observado en las pruebas de caracterización fisicoquímica y adsorción de plata y mercurio, es decir, bajo las condiciones óptimas de activación se logra un desarrollo significativo de porosidad y de características de adsorción.

6. Los resultados obtenidos en la optimización de parámetros cualitativos permiten concluir, por una parte, que el ácido fosfórico es mejor agente activante que el ácido sulfúrico. Esto no permite sustituir el H_3PO_4 por el H_2SO_4 , el cual es más económico para disminuir costos. Por otra parte, trituración de la partícula aumenta significativamente (el área superficial en un 64%, 26% para el índice de azul de metileno, 700% para el índice de yodo, para la adsorción de la plata presentó un incremento de 40% y en el mercurio de 5% de más) las propiedades fisicoquímicas y de adsorción del coque activado. Las observaciones en microscopio electrónico de las características superficiales de los coques activados producidos coinciden con las conclusiones obtenidas para las características fisicoquímicas y de adsorción.

7. El estudio económico ubica al costo del coque activado (\$19,50/Kg) ligeramente por debajo del intervalo de precios de los carbones activados comerciales (\$21,30 – 27,71/Kg) disponibles en México. De ello se deriva además la viabilidad de su producción por los bajos costos, la alta disponibilidad y economía de la materia prima.



RECOMENDACIONES

Este estudio permite dar las siguientes recomendaciones para futuros estudios:

1. Para estudios posteriores se recomienda llevar a cabo la producción de coque activado a partir del coque de petróleo a nivel piloto y por otro método (físico, activación con vapor de agua o CO_2). Lo anterior tiene como objetivo aplicar a escala más real su proceso de producción y conocer los parámetros que lo rigen con mayores cantidades del coque fabricado. Además se recomienda aplicarlo a otros procesos de remoción de contaminantes que no se vean afectados por el azufre que contiene el coque.
2. Para futuras investigaciones se recomienda llevar a cabo bajo diferentes condiciones la activación del coque de petróleo con ácido sulfúrico. Ya que este agente activante se produce en la misma refinería y su utilización sería más económica que el ácido fosfórico. Aunque el H_3PO_4 genera una mayor activación, se debería analizar la cantidad de H_2SO_4 que desarrollaría la misma activación del ácido fosfórico y su evaluación económica.

ANEXOS



ANEXOS

A.1. TEORÍA MODELO SUPERFICIE DE RESPUESTA

La intervención de los factores en el diseño de experimentos modela la producción del carbón activado, con el método estadístico de superficie de respuesta. Este modelo relaciona la variable independiente con una o varias variables independientes para pronosticar su comportamiento. El método de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influenciada por varias variables, y el objetivo es optimizar esta respuesta.

En el estudio se usó el diseño estadístico de un polinomio de primer orden, el cual determina una aproximación apropiada a la relación funcional real entre la respuesta y el conjunto de variables independientes. El modelo se describe por medio de la siguiente ecuación lineal:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

Donde las variables X_i representan los factores que se involucran para producir la respuesta. El modelo funciona para regiones limitadas por las variables y se aproxima a una superficie de respuesta a través de un volumen y luego para mejor visualización por medio de un plano. Se utilizaron los diseños ortogonales factoriales de dos niveles por su manejabilidad y la cantidad de experimentos fijos, y por que posee los grados de libertad necesarios para calcular la falta de ajuste y así determinar si el modelo es adecuado para representar el fenómeno.

El método de mínimos cuadrados, sirvió para estimar los parámetros del polinomio de aproximación. Se usó la nomenclatura de +1 para el nivel alto de los factores y -1 para el nivel bajo. El modelo se resolvió con ecuaciones normales expresadas en forma matricial y los puntos $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_n, Y_n)$ están sobre la recta $Y = b + mX$ (son colineales), y en la forma matricial se tiene.



Arreglo de matriz para en análisis de regresión lineal

Y1	X1	X2.....Xk
Y2	X11	X21.....Xk1
Y2	X12	X22.....Xk2
.	.	.
Yn	X1n	X2n.....Xkn

$$y = \begin{bmatrix} y1 \\ y2 \\ \vdots \\ yn \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1(X11 - \bar{X}1)(X21 - \bar{X}2)...(Xk1 - \bar{X}k) \\ 1(X12 - \bar{X}1)(X22 - \bar{X}2)...(Xk2 - \bar{X}k) \\ \vdots \\ 1(X1n - \bar{X}1)(X2n - \bar{X}2)...(Xkn - \bar{X}k) \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

Donde Y es el vector (nx1), X es una matriz (nxP) de los niveles de las variables de regresión, β es un vector de coeficientes de regresión (Px1) y ε es un vector de error aleatorio (nx1). X^t es la transpuesta de X. Como se quizó determinar un vector de estimadores de mínimos cuadrados $\hat{\beta}$ que minimice la función de mínimos cuadrados.

$$L = Y^t Y - \beta^t X^t Y - Y^t X \beta + \beta^t X^t X \beta$$

$$L = Y^t Y - 2\beta^t X^t Y + \beta^t X^t X \beta$$

$$y \quad L = \sum_{j=1}^n \varepsilon_j^2 = \varepsilon^t \varepsilon = (X - X\beta)^t (Y - X\beta)$$

Como $\beta^t X^t Y$ es una matriz (1x1), o un escalar y su transpuesta $(\beta^t X^t Y)^t = Y^t X \beta$ es el mismo escalar. Los estimadores de mínimos cuadrados deben satisfacer la expresión siguiente:



$$\frac{\partial L}{\partial \beta} = -2 X^T Y + 2 X^T X \beta = X^T Y$$

Son las ecuaciones normales de mínimos cuadrados. Para resolver las ecuaciones normales se debe multiplicar ambos miembros de la ecuación anterior por la inversa de $X^T X$. Por lo tanto el estimador de mínimos cuadrados es la siguiente ecuación:

$$\beta = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

Para el estudio realizado se halló el modelo más óptimo para cada proceso de adsorción del carbón activado producido, como fueron el índice de yodo, índice de azul de metileno, área superficial y la adsorción de la plata, así:

$$X = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} X_0 & X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \left| \begin{array}{ccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \end{array} \right| \end{array} \end{array}$$



$$Y = \begin{pmatrix} Y1 \\ Y2 \\ Y3 \\ \vdots \\ Y16 \end{pmatrix}$$

$$A^t = \begin{pmatrix} X0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ X1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ X2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ X3 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ X4 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$A^t A = \begin{pmatrix} 16 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 16 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 16 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & \ddots & & & & & & & & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 16 \end{pmatrix}$$

Se llevo a cabo la multiplicación matricial indicada, lo cual produjo la forma escalar de las ecuaciones normales. De esta forma $X^t X$ es una matriz simétrica ($P \times P$) y $X^t Y$ es un vector columna ($P \times 1$). Donde los elementos de la diagonal de $X^t X$ corresponden a la suma de cuadrados de la columna de X y los elementos fuera de la diagonal corresponden a los productos cruzados de las columnas de X . Por lo tanto el vector de mínimos cuadrados para cada proceso de adsorción esta dado por:

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{16} \end{pmatrix} = (X^t X)^{-1} X^t Y = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{16} \end{pmatrix}$$



Por lo que el modelo resultante es:

$$\Delta Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_1 X_4 + \beta_8 X_2 X_3 + \beta_9 X_2 X_4 + \beta_{10} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1 X_2 X_3 + \beta_{12} X_2 X_3 X_4 + \beta_{13} X_1 X_2 X_3 X_4$$

Los valores del modelo de ajuste que se encuentren por debajo del estadístico de prueba siguiente se rechazan. De acuerdo a la teoría del modelo [Ref. 9] un coeficiente ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \dots$) es significativo, si su valor absoluto es superior a su propio intervalo de confianza (Δb_j).

$$\Delta b_j = \frac{t_{0.1} * S}{N}$$

Donde t es la distribución de Student, con una significancia de 10%, N es el número de experimentos (16) y S es la desviación estándar. A continuación se presenta un ejemplo de cálculo del modelo para el área superficial y de igual manera para los otros parámetros y la adsorción.

Ejemplo de cálculo del modelo

Las columnas de la 2 a la 15 son los parámetros del diseño de experimentos como lo presenta la tabla A.1.1. El área superficial (y_i) del coque bruto fue de 0.30 m²/g. La columna 16 (y_f) representa el área calculada del coque luego de la activación. La diferencia entre $y_f - y_i$ se muestra en la columna 17, la cual es el área real obtenida en el proceso. Las columnas de la 18 a la 31 dan a conocer los resultados de los coeficientes del modelo para cada experimento y β_i representa la suma de cada columna dividido por el número de experimentos.

Para la columna 18 $\beta_{01} = (y_f - y_i) \cdot X_0 = (41.4 - 0.30) \cdot 1 = 41.4 \text{ m}^2/\text{g}$
 $\beta_{02} = (y_f - y_i) \cdot X_0 = (36.01 - 0.30) \cdot 1 = 35.7 \text{ m}^2/\text{g}$ y así sucesivamente para cada experimento. Luego de realizar los cálculos para los 16 experimentos se realiza la sumatoria de la columna y se divide por el número de experimentos. Así se calcula cada coeficiente de las columnas 18 a la 31.

$$\text{Para el coeficiente } \beta_0 = \frac{\sum_{i=1}^{16} (y_f - y_i)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{16} (395.6)}{16} = 24.73$$

De forma similar se hallan los restantes coeficientes.



La forma del modelo calculado se presenta a continuación.

Forma general

$$\Delta Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_1 X_4 + \beta_8 X_2 X_3 + \beta_9 X_2 X_4 + \beta_{10} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1 X_2 X_3 + \beta_{12} X_2 X_3 X_4 + \beta_{13} X_1 X_2 X_3 X_4$$

Modelo calculado

$$\Delta Y = 24.73 + 3.57X_1 - 0.97X_2 + 1.59X_3 - 1.2X_4 - 1.47X_1X_2 + 4.71X_1X_3 + 0.57X_1X_4 + 4.31X_2X_3 + 3.78X_2X_4 - 3.15X_3X_4 + 1.90X_1X_2X_3 + 0.76X_1X_2X_4 + 0.69X_1X_2X_3X_4$$

Los coeficientes calculados se comparan con el estadístico de prueba

$$\Delta b_j = \frac{t_{0.1} * S}{N} = \frac{1.341 * 11.06}{16} = 0.9267$$

Donde S es la desviación estándar, $S = \sqrt{\frac{(\sum y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$ y t es de Student

Se descartan los coeficientes calculados donde su valor absoluto sea inferior al dato del estadístico Δb_j . Por lo que el modelo queda así:

$$\Delta Y = 24.73 + 3.57X_1 - 0.97X_2 + 1.59X_3 - 1.2X_4 - 1.47X_1X_2 + 4.71X_1X_3 + 0.57X_1X_4 + 4.31X_2X_3 + 3.78X_2X_4 - 3.15X_3X_4 + 1.90X_1X_2X_3$$

Finalmente para cada experimento se calcula su valor generado por la ecuación anterior donde se reemplazan los valores codificados del diseño de experimentos (Tabla A.1.3.) o los valores desde la columna 3 a la 15 de la tabla A.1.1.

Se realiza el cálculo para el experimento No.1. De manera similar para el resto de los experimentos y análisis. En la tabla A.1.2. se presentan los resultados de los cálculos obtenidos por el modelo para el área específica, índice de yodo, índice de azul de metileno y la adsorción de la plata.

$$\Delta Y = 24.73 + 3.57(1) - 0.97(1) + 1.59(1) - 1.2(1) - 1.47(1) + 4.71(1) + 0.57(1) + 4.31(1) + 3.78(1) - 3.15(1) + 1.90(1)$$

$$\Delta Y = 39.83$$

El valor más alto de los generados por el modelo es el que presentó las mejores condiciones para el proceso.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31			
$X_0(Y_0)$	$X_1(Y_1)$	$X_2(Y_2)$	$X_3(Y_3)$	$X_4(Y_4)$	$X_1(X_2)$	$X_1(X_3)$	$X_1(X_4)$	$X_2(X_3)$	$X_2(X_4)$	$X_3(X_4)$	$X_1(X_2)X_3$	$X_1(X_2)X_4$	$X_1(X_2)X_3X_4$	Area		
41.4	41.0	41.0	41.045	41.045	41.05	41.05	41.05	41.05	41.05	41.045	41.045	41.045	41.045	41.35	41.05	41.05
35.7	35.7	35.7	35.705	35.705	35.71	35.71	35.71	35.71	35.71	35.705	35.705	35.705	35.705	36.01	35.71	35.71
18.5	18.5	18.5	-18.51	-18.51	18.51	18.51	18.51	18.51	18.51	-18.51	-18.51	-18.51	-18.51	18.81	18.51	18.51
8.2	8.2	8.2	-8.16	-8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	-8.16	-8.16	-8.16	-8.16	8.46	8.16	8.16
14.9	14.9	14.9	-14.9	-14.9	14.855	14.855	14.855	14.855	14.855	-14.855	-14.855	-14.855	-14.855	15.16	14.855	14.855
46.8	46.8	46.8	-46.795	-46.795	46.80	46.80	46.80	46.795	46.795	-46.795	-46.795	-46.795	-46.795	47.10	46.80	46.80
36.3	36.3	36.3	-36.255	-36.255	36.26	36.26	36.26	36.255	36.255	-36.255	-36.255	-36.255	-36.255	36.56	36.26	36.26
25.0	25.0	25.0	-25.04	-25.04	25.04	25.04	25.04	25.04	25.04	-25.04	-25.04	-25.04	-25.04	25.34	25.04	25.04
25.3	25.3	25.3	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.61	25.31	25.31
16.6	16.6	16.6	-16.605	-16.605	16.61	16.61	16.61	16.605	16.605	-16.605	-16.605	-16.605	-16.605	16.91	16.61	16.61
35.8	35.8	35.8	-35.8	-35.8	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8	-35.8	-35.8	-35.8	-35.8	25.61	25.31	25.31
26.5	26.5	26.5	-26.5	-26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	-26.5	-26.5	-26.5	-26.5	20.81	20.51	20.51
6.7	6.7	6.7	-6.65	-6.65	6.65	6.65	6.65	6.65	6.65	-6.65	-6.65	-6.65	-6.65	24.53	24.23	24.23
23.6	23.6	23.6	-23.595	-23.595	23.60	23.60	23.60	23.595	23.595	-23.595	-23.595	-23.595	-23.595	6.85	6.65	6.65
25.1	25.1	25.1	-25.06	-25.06	25.06	25.06	25.06	25.06	25.06	-25.06	-25.06	-25.06	-25.06	23.80	23.60	23.60
27.3	27.3	27.3	-27.31	-27.31	27.31	27.31	27.31	27.31	27.31	-27.31	-27.31	-27.31	-27.31	25.36	25.06	25.06
β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}	β_{123}	β_{124}	β_{134}	β_{234}	β_{1234}	β_{089}
24.73	3.57	-0.87	1.59	-1.20	-1.4721875	4.71	0.57	4.3168875	3.7871875	-3.1521875	1.90	0.76	0.89			

18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
$X_0(Y_0)$	$X_1(Y_1)$	$X_2(Y_2)$	$X_3(Y_3)$	$X_4(Y_4)$	$X_1(X_2)$	$X_1(X_3)$	$X_1(X_4)$	$X_2(X_3)$	$X_2(X_4)$	$X_3(X_4)$	$X_1(X_2)X_3$	$X_1(X_2)X_4$	$X_1(X_2)X_3X_4$
41.4	41.0	41.0	41.045	41.045	41.05	41.05	41.05	41.045	41.045	41.045	41.045	41.045	41.045
35.7	35.7	35.7	35.705	35.705	35.71	35.71	35.71	35.705	35.705	35.705	35.705	35.705	35.705
18.5	18.5	18.5	-18.51	-18.51	18.51	18.51	18.51	-18.51	-18.51	-18.51	-18.51	-18.51	-18.51
8.2	8.2	8.2	-8.16	-8.16	8.16	8.16	8.16	-8.16	-8.16	-8.16	-8.16	-8.16	-8.16
14.9	14.9	14.9	-14.9	-14.9	14.855	14.855	14.855	-14.855	-14.855	-14.855	-14.855	-14.855	-14.855
46.8	46.8	46.8	-46.795	-46.795	46.80	46.80	46.80	-46.795	-46.795	-46.795	-46.795	-46.795	-46.795
36.3	36.3	36.3	-36.255	-36.255	36.26	36.26	36.26	-36.255	-36.255	-36.255	-36.255	-36.255	-36.255
25.0	25.0	25.0	-25.04	-25.04	25.04	25.04	25.04	-25.04	-25.04	-25.04	-25.04	-25.04	-25.04
25.3	25.3	25.3	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31	25.31
16.6	16.6	16.6	-16.605	-16.605	16.61	16.61	16.61	-16.605	-16.605	-16.605	-16.605	-16.605	-16.605
35.8	35.8	35.8	-35.8	-35.8	35.8	35.8	35.8	-35.8	-35.8	-35.8	-35.8	-35.8	-35.8
26.5	26.5	26.5	-26.5	-26.5	26.5	26.5	26.5	-26.5	-26.5	-26.5	-26.5	-26.5	-26.5
6.7	6.7	6.7	-6.65	-6.65	6.65	6.65	6.65	-6.65	-6.65	-6.65	-6.65	-6.65	-6.65
23.6	23.6	23.6	-23.595	-23.595	23.60	23.60	23.60	-23.595	-23.595	-23.595	-23.595	-23.595	-23.595
25.1	25.1	25.1	-25.06	-25.06	25.06	25.06	25.06	-25.06	-25.06	-25.06	-25.06	-25.06	-25.06
27.3	27.3	27.3	-27.31	-27.31	27.31	27.31	27.31	-27.31	-27.31	-27.31	-27.31	-27.31	-27.31
β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}	β_{123}	β_{124}	β_{134}
24.73	3.57	-0.87	1.59	-1.20	-1.4721875	4.71	0.57	4.3168875	3.7871875	-3.1521875	1.90	0.76	0.89

Tabla A.1.1. Resumen del calculo de las condiciones óptimas para el área específica del carbón activado producido.



Resultados del modelo de superficie de respuesta

Los resultados del proceso de adsorción y de caracterización permitieron desarrollar modelos lineales de primer grado, en función de las cuatro variables analizadas. Este modelo permitió calcular las condiciones más óptimas del proceso de activación las cuales fueron: la relación del coque con el agente químico activante (X1), la temperatura de carbonización con atmósfera inerte de N₂ (X2), la temperatura de precarbonización (X3) y el tiempo de carbonización (X4). Los modelos obtenidos fueron capturados en EXCEL y con ayuda de la opción SOLVER se determinó el máximo (optimización) de la ecuación en las que se obtienen las mejores características de adsorción del coque. La tabla a.1.2. presenta los resultados.

Tabla A.1.2. Resultados del modelo de superficie de respuesta

No. Exp.	AREA	ÍNDICE DE YODO	ÍNDICE DE AZUL DE METILENO	ADSORCIÓN PLATA
1	39.83	76.13	103.81	25.81
2	36.92	80.48	61.84	11.01
3	19.72	43.58	152.69	33.59
4	6.95	30.23	139.59	19.87
5	21.8	31.57	137.39	8.87
6	39.85	97.03	118.81	11.23
7	29.31	17.98	145.56	13.30
8	31.99	69.57	108.90	7.92
9	18.36	56.43	97.20	22.03
10	23.55	61.57	136.21	11.50
11	27.45	99.32	113.39	34.32
12	17.28	90.58	134.34	16.03
13	7.86	11.83	127.20	7.70
14	22.83	43.18	108.42	7.79
15	23.85	27.68	103.35	9.05
16	28.52	41.33	113.43	10.23



Tabla A.1.3. Matriz de experimentos para la producción de carbón activado a partir de coque

EXP	X1		X2		X3		X4		X1X2	X1X3	X1X4	X2X3	X2X4	X3X4	X1X2X3	X1X2X4	X1X3X4	X2X3X4	X1X2X3X4	I
1	1	1:6	1	900	1	500	1	6.00	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	+
2	1	1:6	1	900	1	500	-1	0.30	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	+
3	1	1:6	1	900	-1	200	1	6.00	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	+
4	1	1:6	1	900	-1	200	-1	0.30	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	+
5	1	1:6	-1	500	1	500	1	6.00	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	+
6	1	1:6	-1	500	1	500	-1	0.30	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	+
7	1	1:6	-1	500	-1	200	1	6.00	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	+
8	1	1:6	-1	500	-1	200	-1	0.30	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	+
9	-1	1:1	1	900	1	500	1	6.00	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	+
10	-1	1:1	1	900	1	500	-1	0.30	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	+
11	-1	1:1	1	900	-1	200	1	6.00	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	+
12	-1	1:1	1	900	-1	200	-1	0.30	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	+
13	-1	1:1	-1	500	1	500	1	6.00	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	+
14	-1	1:1	-1	500	1	500	-1	0.30	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	+
15	-1	1:1	-1	500	-1	200	1	6.00	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	+
16	-1	1:1	-1	500	-1	200	-1	0.30	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	+

Niveles

- 1= Carbón activado con H₃PO₄ por 3 horas al baño María
- 2= Carbón activado a temperatura (°C)
- 3= Precarbonización (°C) por 1h en la mufla
- 4= Carbón activado en horas

	1:1	1:6
	500	900
200		500
0.50		6.00



A.2. BALANCE DE MASA DE LA PRODUCCIÓN DE COQUE ACTIVADO

Se planteó el balance de masa de la producción a partir del principio termodinámico de la conservación de la masa para el análisis dinámico de procesos, a partir de la ecuación general de balance de masa (Ref. 51). Para cada experimento se tomaron 85 gramos de coque de petróleo.

Entrada = salida + generación + acumulación

Entrada = masa de coque + reactivos + agua = me

Salida = masa de coque carbonizado + reactivo fijado = ms

Generación = reactivo gaseoso + vapor de agua + gases = mg

Acumulación = cenizas = ma

Masa entrada (me) = masa salida (ms) + masa generada (mg) + masa acumulada (ma)

Para el experimento No. 1 lote 1 se plantea el siguiente cálculo de producción de coque activado y de manera similar para cada lote de los restantes coques activados:

$$me = ms + mg + ma = 76.075 \text{ g} + 5.364 \text{ g} + 3.561 \text{ g} = 85.000 \text{ g aproximadamente}$$

En la tabla A.2, se presentan los resultados obtenidos del porcentaje de rendimiento de la producción de los 16 carbonos activados con sus diferentes condiciones y su respectiva replica, lote2. Todos los carbonos activados tuvieron un porcentaje medio de rendimiento por arriba del 90% e igualmente para la replica, lote 2.

Tabla A.2. Balance de masa de la producción de coque activado

Exp.	me(g)		ms(g)		mg(g)		ma(g)		%Rendimiento		Promedio % Producción
	Lote1	Lote2	Lote1	Lote2	Lote1	Lote2	Lote1	Lote2	Lote1	Lote2	
1	85	85	76.075	80.708	5.364	2.370	3.561	1.913	89.50	94.95	92.225
2	85	85	79.152	72.675	3.985	7.757	1.863	4.568	93.12	85.50	89.310
3	85	85	76.772	76.254	4.950	4.983	3.278	3.763	90.32	89.71	90.015
4	85	85	79.628	71.570	3.398	8.480	1.974	4.950	93.68	84.20	88.940
5	85	85	72.378	64.966	11.94	17.72	0.679	2.315	85.15	76.43	80.790
6	85	85	74.545	76.441	9.640	6.592	0.815	1.967	87.70	89.93	88.815
7	85	85	74.885	82.790	8.899	1.272	1.216	0.938	88.10	97.41	92.755
8	85	85	77.265	76.951	8.836	6.660	1.101	1.389	90.90	90.53	90.715
9	85	85	72.148	73.143	9.181	10.30	3.671	1.571	84.88	86.05	85.465
10	85	85	76.925	81.010	4.113	2.229	3.962	1.761	90.50	95.30	92.900
11	85	85	79.390	81.680	3.270	2.52	2.340	0.797	93.40	96.09	95.745
12	85	85	80.495	83.113	2.495	1.016	2.010	0.871	94.70	97.78	96.240
13	85	85	69.717	81.821	9.153	1.667	6.130	1.512	82.02	96.26	89.140
14	85	85	81.430	82.034	2.352	1.954	1.218	1.012	95.80	96.51	96.155
15	85	85	74.732	78.991	6.127	3.870	4.141	2.139	87.92	92.93	90.425
16	85	85	79.688	80.622	2.601	2.691	2.711	1.687	93.75	94.85	94.300



El porcentaje de gases generados en el proceso están en un intervalo de 1.195 a 20.85% y un promedio de 5.575%. Las cenizas producidas en la activación se encuentran dentro de este intervalo 0.799 a 7.411%.

Los desechos generados del proceso de activación fueron cenizas y agua ácida. Las cenizas producidas fueron en pequeña cantidad debido a la atmósfera inerte utilizada las cuales se determinaron que eran inertes. Los gases de la combustión con compuestos ácidos se atraparon en un recipiente con agua acidificándose esta. Igualmente se produjo agua ácida a partir del lavado de cenizas e impurezas del coque activado después del proceso. Estas aguas ácidas se pueden descargar a cuerpos receptores con la previa neutralización del pH.

A.3. BALANCE DE MASA PROCESO DE ADSORCIÓN DE Ag^+

Para un reactor batch la pérdida de masa en el volumen de la fase líquida está dado por la ecuación 12, y la relación de masa adsorbente en la solución es el parámetro de distribución de soluto de acuerdo al ecuación 13, 14 y 15 (19, 40). Para determinar la concentración adsorbida del metal, se llega por despeje algebraico:

Ecuación de balance de masa para un reactor batch $L \cdot C_{o,i} = L \cdot C_i + m \cdot q_i$

$$CB_i = (m \cdot q_{o,i}) / (L \cdot C_{o,i})$$

$$X_i = C_i / C_{o,i} \quad Y_i = q_{o,i} / q_{o,i}$$

$$X_i + CB_i \cdot Y_i = 1$$

$$\rightarrow m q_{o,i} / L = C_{\text{adsorbida}} (\text{mg/L}) = C_{o,i} - C_i$$

Para el experimento No. 1 lote 1 se plantea el siguiente cálculo de adsorción de la plata y de manera similar para cada lote de los restantes coques:

$$m q_{o,i} / L = C_{\text{adsorbida}} (\text{mg/L}) = C_{o,i} - C_i = 100 \text{ mg/L} - 49.72 \text{ mg/L} = 50.28 \text{ mg/L}$$

En las tablas A.1 y A.2 se muestran los resultados del balance de masa del proceso de adsorción de la plata. Presentan la concentración inicial en mg/L, la concentración adsorbida por cada dosis de carbón activado producido, por los dos lotes. En las dos tablas se observan los experimentos que tuvieron la mayor capacidad de adsorción de la plata, los cuales fueron el 1, 6, 10 y el 11. Se observó como al aumentar la dosis del carbón activado producido se fue disminuyendo la concentración de la plata en solución.



Tabla A.3.1. Resultados del proceso de adsorción de la plata lote1

No. Exp.	3.0g		4.5g		5.0g		10.0g		15.0g		Co,i (mg/L)
	C _{adsor} (mg/L)	C _i (mg/L)									
1	50.28	49.72	37.70	62.30	37.50	62.50	47.56	52.44	57.83	42.17	100
2	47.14	52.86	42.93	57.07	45.88	54.12	47.40	52.60	56.87	43.13	100
3	49.38	50.62	55.73	44.27	53.00	47.00	63.24	36.76	73.08	26.92	100
4	51.88	48.12	38.88	61.12	41.01	58.99	32.87	67.13	47.03	52.97	100
5	40.70	59.30	35.43	64.57	36.82	63.18	40.85	59.15	48.69	51.31	100
6	35.51	65.49	30.55	69.45	34.64	65.36	41.39	58.61	48.83	51.17	100
7	45.41	54.59	43.54	56.46	40.80	59.20	48.79	51.21	51.36	48.64	100
8	40.60	59.44	45.56	54.44	48.79	51.21	50.14	49.86	58.95	41.05	100
9	59.33	40.67	53.19	46.81	55.27	44.73	59.90	40.10	62.42	37.58	100
10	50.82	49.18	51.23	48.77	52.86	47.14	60.40	36.90	70.18	29.82	100
11	37.20	62.80	51.37	48.63	43.32	56.68	51.96	48.04	58.78	41.22	100
12	54.43	45.57	42.37	57.63	62.60	37.40	65.43	34.57	32.86	67.14	100
13	42.40	57.60	37.80	62.20	37.80	62.20	47.35	52.65	50.74	49.26	100
14	37.89	62.11	41.99	58.01	38.43	61.57	44.81	55.19	43.13	56.87	100
15	36.22	63.78	42.90	57.10	35.99	64.01	40.07	59.93	36.29	63.71	100
16	41.65	58.35	40.37	59.63	42.37	57.93	38.35	61.65	42.45	57.55	100

Tabla A.3.2. Resultados del proceso de adsorción de la plata lote2

No. Exp.	3.0g		4.5g		5.0g		10.0g		15.0g		Co,i (mg/L)
	C _{adsor} (mg/L)	C _i (mg/L)									
1	45.86	54.14	45.10	54.90	46.26	53.74	57.81	42.91	59.70	40.30	100
2	30.61	69.39	45.13	54.87	38.15	61.85	47.25	52.75	47.68	52.32	100
3	48.82	51.18	34.06	65.94	24.05	75.95	35.95	64.05	48.68	51.32	100
4	35.54	64.46	39.50	60.50	35.93	64.07	48.19	51.81	53.33	46.67	100
5	26.13	73.87	26.38	73.62	23.80	76.20	38.95	61.05	44.99	55.01	100
6	32.81	67.19	36.74	63.26	37.81	62.19	44.00	56.00	46.08	53.92	100
7	44.20	55.80	44.27	55.73	40.61	59.39	51.81	48.19	51.20	48.80	100
8	43.74	56.26	46.92	53.08	42.76	57.24	55.25	44.75	55.89	44.11	100
9	55.92	47.08	46.20	53.80	40.65	59.35	50.43	49.57	57.22	42.45	100
10	44.89	55.11	43.62	56.38	44.42	55.58	49.87	50.13	49.18	50.82	100
11	68.47	31.53	50.13	49.87	41.14	58.86	71.53	28.47	66.90	33.10	100
12	47.21	52.79	50.53	49.47	41.93	58.07	51.77	48.23	55.81	44.19	100
13	28.92	71.08	35.95	64.05	30.75	69.25	37.20	62.82	46.70	53.30	100
14	37.65	62.35	38.60	61.40	34.20	65.80	45.30	54.70	46.29	53.71	100
15	36.05	63.95	40.22	59.78	44.42	55.58	47.21	52.79	55.24	44.76	100
16	53.28	46.72	41.21	58.79	44.31	55.69	49.95	50.05	53.45	46.55	100

BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

1. Adams, M. D. (1992). The mechanisms of adsorption of $\text{Ag}(\text{CN})_2$ and Ag^+ onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, Vol. 31, pp.121-138.
2. Adams, M. D. (1991). The mechanisms of adsorption of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ and HgCl_2 onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, Vol. 26, pp. 201-210.
3. Almanza Conde, J. (1997) Estudio de factibilidad técnico-económica para la instalación de una planta productora de carbón activado. Tesis. Facultad de Química, UNAM. México.
4. American Standards For Testing and Materials. (1992).1992 Annual Book of ASTM Standards. American Standards For Testing and Materials. Philadelphia.
5. Arboleda Valencia, Jorge. (1981). Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua. CEPIS, OPS y OMS. Lima.
6. Asociación de Salud Pública Americana. (1992). Métodos normalizados de análisis de aguas y aguas residuales. 18ª edición. Editorial Diez Santos. Buenos Aires.
7. Baca, G. U. (1995) Evaluación de proyectos. Ed. Mc Graw-Hill. México, D. F.
8. Basal, R. Ch., Donnet, J. B., and Stoeckli, F. (1988) Activate carbon. Marcel Dekker, Inc. New York.
9. Box, George, Hunter, William y Hunter, Stuart. (1988). Estadística para investigadores. Editorial Reverte. Barcelona.
10. Carrillo Acevedo, Alfredo (1976). Carbones activados a partir de lirio acuático. Facultad de Química, UNAM. México.
11. Cetina, R. y Cuervo, L. (1973). Carbones vegetales activados obtenidos de cachaza. *Revista Sociedad de Química Mexicana*, Vol. 17 (6), Noviembre-Diciembre.



12. Criscione, J. M. and UCAR Carbon Company Inc. Encyclopedia of chemical technology.(1991). Kirk-OTHmer editor. Fourth edition.Vol. 4, pp. 1015-1036. John Wiley and Sons. New York.
13. Cheresmisinoff, Paul N. and Eleirbusch, Fred. (1978). Carbón adsorption handbook. Ann Arbor Science. Michigan, USA.
14. Desai, B. (1981). Preliminary cost of process plants. *Chem. Eng.*, julio 27.
15. DiPanfilo, R. y Egiebor, N. O. (1995). Activated carbon production from synthetic crude coke. *Fuel Processing*, Vol. 46, pp. 157-169.
16. Donnet, J. B., Papier, E., Wang, W. D., Pusset, N., Dagois, G. y Chesneau, M. (1996). Examination of activated carbons by scanning tunneling microscopy. *Water Supply*, Vol. 14, No. 2, pp. 271-280.
17. Fernandez Sanchez, L. y Soto Enríquez, R. A. (1982). Estudios sobre la medición de superficies en carbón activado. Facultad de Química, UNAM. México.
18. Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A. and Valenzuela-Calahorro, A. (1998) Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. *Wat. Res.* Vol. 32, No. 1, pp.1-4.
19. Gregg, S. J. y Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Second edition. Academic Press Inc. New York.
20. Groso Cruzado, G. (1997). El carbon activado granular en el tratamiento del agua. Aconcagua ediciones y publicaciones. Madrid.
21. Guitierrez Benitez, J.(1985). Elaboración de carbón activado a partir de cascara de coco y otras nueces. Tesis. Facultad de Química, UNAM.
22. Hassler, John W. (1951) Active Carbon. Chemical Publishing Co. INC. Nueva York.
23. Henning, K. D. y Schäfer, S. (1998). Impregnated activated carbon for environmental protection. Carbon Tech-Aktivkohien GmbH, Franz-Fischer-Weg 61, D-45307 Essen.
24. Huang, C. P. y Blankenship D. W. (1984). The removal of mercury (II) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Research*, Vol. 18, No. 1, pp. 37-46.
25. Jimenez Cruz, F. (1988). Preparación de carbón activado a partir de café percolado. Facultad de Química, UNAM. México.
26. Karthikeyan, J. y Chaudhuri, M. (1986). Enhancement of mercury (II) sorption from water by coal through chemical pretreatment. *Water Research*, Vol. 20, No. 4, pp. 449-452.



27. Knocke, W. R. Y Hemphill, L. H. (1981). Mercury (II) sorption by waste rubber. *Water Research*, Vol. 15, pp. 275-282.
28. Kongolo, K., Kinabo, C. Y Bohr, A. (1997). Electrophoretic studies of the adsorption of gold and silver from aqueous cyanide solutions onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, Vol. 44, pp. 191-202.
29. Leon Maldonado, S. A. (1981). Elaboración de carbones activados a partir de agave. Facultad de Química, UNAM. México.
30. Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J. R., Mendoza- Barron, J., Fuentes-Rubio, L. y Guerrero Coronado R.M. (1997). Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science Technology*, Vol. 35, No. 7, pp. 205-211
31. Mall, I. D., Upadhyay, S. N. y Sharma, Y. C. (1996). A review on economical treatment of wastewaters and effluents by adsorption. *Intern. J. Environmental Studies*, Vol 51, pp. 77-124.
32. Metcalf & Eddy. (1996). Ingeniería de aguas residuales, tratamiento, vertido y reutilización. Editorial McGraw-Hill. México, D. F.
33. Mills, E. (1964). Cost of process equipment. *Chem. Eng.*, marzo 16.
34. Miyasako K., Emiko. (1996) Residuos peligrosos: legislación, reglamentación, normalización y movimiento transfronterizo. La situación ambiental en México. Programa Universitario del Medio Ambiente, UNAM. México, D. F.
35. Montgomery, Douglas C. (1991). Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamerica. México, D. F.
36. Netzer, A. y Hughes, D. E. (1984). Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Research*, Vol. 18. No. 8, pp. 927-933.
37. Orhan, Y. y Büyükgüngör, H. (1993). The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Science Technology*, Vol. 28, No.2, pp. 247-255.
38. Organización Mundial de la Salud. (1995). Guías para la calidad del agua potable. Segunda edición. Volumen 1. Ginebra.
39. Pandey, M. P. y Chaudhuri, M. (1980). Inorganic mercury-bituminous coal sorption interaction in water. *Water Science Technology*, Vol. 12, pp. 697-711.
40. Pinzon Bello, Jorge Alejo. (1997). Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Revista Colombiana de Química*. Vol. 26, No. 1.



41. Patrick, J. W. (1995). Porosity in carbons. Halsted Press an imprint of John Wiley & Sons, Inc. First Published. Great Britain. 1995.
42. Ramalho, R. S. (1991). Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverte, S. A. Barcelona, España.
43. Ramírez, R. M., Schouwenaars, R., Duran Moreno, A. and Buitrón, G. (1999). Production of activated carbon from petroleum coke and removal of metals and phenol. IAWQ Congress. Merida. México.
44. Reed, B. E., Robertson, J. P. y Jamil, M. Regeneration of granular activated carbon (GAC) columns used for the removal of lead.
45. Rowley, A. G., Husband, F. M. y Cunningham, A. B. (1984). Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tyre rubber. Water Research, Vol. 18, No. 8, pp. 981-984.
46. Sapien, F. A. Instalación de una planta de carbón activado a partir de cloruro de zinc y aserrín de madera. (1983). Tesis. Facultad de Química, UNAM. México.
47. Sen, A. K. y De A. K. (1987). Adsorption of mercury (II) by coal fly ash. Water Research, Vol. 21, No. 8, pp. 885-888.
48. Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. (1996) Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 . Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. (Publicada en el D.O.F. de fecha 6 de enero de 1997). Aclaración: 30 de abril de 1997. México.
49. Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. (1994) Norma Oficial Mexicana NOM-127-ECOL-1994 . Que establece los límites máximos permisibles para aguas potables. México.
50. Sontheimer, H., Crittenden, J.C. y Summer, S. (1988) Activated carbon water treatment. 2ª edition. AWWA Research Foundation. Denver, USA.
51. Stoker. H., S. y Seager, S. L. (1981) Química Ambiental: Contaminación del aire y del agua. Editorial Blume. Barcelona.
52. Tapia Vargas, J. G. (1978). Estudio relativo a la adsorción con carbón activado para eliminar contaminantes de aguas residuales. Facultad de Química, UNAM. México.
53. Thiem, L., Badorek, D. y O'Connor, J. T. (1976). Removal of mercury from drinking water using activated carbon. Journal Water Work Association, Vol. 68, No. 8, pp. 447-451.
54. Usmani, T. H., Ahmed, T. W. y Ahmed, S. Z. (1996). Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal. Carbon, Vol. 34, No. 1, pp. 77-82.



55. Valdes Holgüin, H. (1981). Carbón activado, usos y aplicaciones en sistemas líquidos. Facultad de Química, UNAM. México.
56. Vatajuk, William M. (1995). A potpuri of equipament prices. *Chem. Eng.*, agosto 14.
57. Weber, Walter. (1979). Control de la calidad del agua procesos fisico químicos. Editorial Reverte. Barcelona.
58. Youssef, A. M., El-Wakil, A. M., El-Sharkawy, E. A., Farag, A. B. y Tollan, K. (1996). Adsorption of heavy metals on coal-based activated carbons. *Adsorption of Science and Technology*. Vol. 13, No. 2, pp. 115-125.