

MASTER EN DESARROLLO
AGROFORESTAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Conversión de residuos lignocelulósicos procedentes de la
cáscara de piñón (*Pinus pinea*) en carbón activado



Universidad de Valladolid

Alumno: Guillermo Berruguete R.

Tutor: Jesús Martín Gil



Conversión de residuos lignocelulósicos procedentes de la cáscara del piñón (*Pinus pinea*) en carbón activado

Resumen

En este estudio se utiliza un residuo lignocelulósico, la cáscara del piñón (*Pinus pinea*), para la producción de carbones activos. Para la impregnación se utiliza ácido fosfórico (H_3PO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$). Posteriormente se trata térmicamente a 500°C durante 1 hora y después se agita/sonica en ácido clorhídrico (HCl). El producto final se lava 5 veces con agua desionizada y se seca durante 24 horas a temperatura ambiente. Se evalúa la capacidad de los carbones activados para adsorber contaminantes (Rodamina-B) variando los siguientes factores: irradiación, pH de la disolución, dosis de carbón activado y cantidad de celulosa del carbón activado. El carbón activado impregnado con cloruro de calcio adsorbe mejor la Rodamina-B (80%) que el carbón impregnado con ácido fosfórico (40%). La adsorción de contaminante fue inferior cuando el ensayo se realizó bajo la incidencia de una lámpara de gas xenón (luz ultravioleta) que en el caso de utilizar luz ambiente. Los carbones activados dopados con celulosa nativa incrementan la adsorción de Rodamina-B (10-20%). El carbón impregnado con cloruro de calcio presenta mejores resultados para la adsorción de contaminante que el carbón impregnado con ácido fosfórico.

Palabras clave: Carbón activado, Modelos de adsorción, *Pinus pinea*, Rodamina-B.

Abstract

This study uses a lignocellulosic residue, shell pinion (*Pinus pinea*), for activated carbon production. For the impregnation phosphoric acid (H_3PO_4) and calcium chloride ($CaCl_2$) was used. Subsequently the activated carbon was heated at 500 °C for 1 hour and then it was stirred/sonicated in hydrochloric acid (HCl). The final product was washed 5 times with deionized water and was dried for 24 hours at room temperature. Capacity of activated carbon to adsorb contaminants (Rhodamine-B) was evaluated varying the following factors: radiation, solution pH, activated carbon dose and amount of cellulose of the activated carbon. Activated carbon impregnated with calcium chloride adsorbs better Rhodamine-B (80%) than the carbon impregnated with phosphoric acid (40%). Contaminant adsorption was lower when the test is performed under the effect of a xenon gas lamp (ultraviolet light) that in the case of using natural light. The activated carbons to which was added cellulose native increase the Rhodamine-B adsorption (10-20%). The carbon impregnated with calcium chloride presents better results for adsorption of Rhodamine-B than the carbon impregnated with phosphoric acid.

Keywords: Activated carbon, Adsorption models, *Pinus pinea*, Rhodamine-B.



1. INTRODUCCIÓN

La contaminación global del agua y del aire provoca uno de los mayores problemas medioambientales de la actualidad. En los últimos años se ha incrementado de forma considerable la investigación de técnicas sostenibles para el tratamiento de aguas residuales, calidad del aire y vertidos industriales, residuos agrícolas. Los recursos renovables son una opción para la obtención de nuevos biomateriales. El carbón activado es cualquier producto carbonoso que presenta un área superficial muy alta y un elevado grado de porosidad. Tales propiedades son obtenidas de forma artificial, a través del proceso de carbonización [1]. Estas características únicas hacen que los carbones activos sean muy versátiles. Se utilizan como adsorbentes, catalizadores y como soportes de catalizadores, y para múltiples aplicaciones como la eliminación de contaminantes procedentes de fases gaseosas o líquidas y la purificación o recuperación de productos químicos [2].

Los carbones activados comerciales proceden de madera, turba, cáscaras de coco, etc. Sin embargo, hoy en día se precisa de nuevos materiales precursores más económicos, eficaces, renovables y localmente disponibles. En el caso de este estudio se sintetizan carbones activados a partir de cáscara del piñón (*Pinus pinea*), un subproducto obtenido de la industria del piñón. La activación de este precursor se lleva a cabo mediante la impregnación química con ácido fosfórico (H_3PO_4) y cloruro de calcio ($CaCl_2$), su posterior carbonización, lavado con ácido clorhídrico (HCL) y sonicación.

Para evaluar la capacidad de adsorber contaminantes del carbón activado se utilizó Rodamina B. La Rodamina B (Rd-B) es un producto que se emplea sobre todo en la impresión de papel, el teñido de textiles y la industria del cuero. Es un contaminante orgánico cancerígeno y puede causar irritación, enrojecimiento y dolor en los ojos y la piel. Cuando se inhala, causa irritación en las vías respiratorias, con síntomas de tos, dolor de garganta, dificultad para respirar y dolor en el pecho. En caso de ingestión, la Rodamina B puede causar irritación en el tracto gastrointestinal. Por lo tanto, es muy importante el tratamiento adecuado de los efluentes procedentes de la industria del tinte, el cuero y el papel antes de su vertido [3].

El objetivo del presente estudio consiste en sintetizar carbones activados a partir del residuo de la industria piñonera (cáscara del piñón) y evaluar su capacidad en la adsorción de contaminantes (Rodamina-B).

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La cáscara del piñón (*Pinus pinea*) procedente de Valladolid (España) es el material lignocelulósico que se utiliza en el presente estudio para la síntesis del carbón activado. Para la impregnación se emplea una solución de ácido fosfórico al 50% (Panreac®) y otra solución de cloruro de calcio (Panreac®). Para el proceso de adsorción se utiliza Rodamina-B (Rd-B, Merck®, Figura 1).

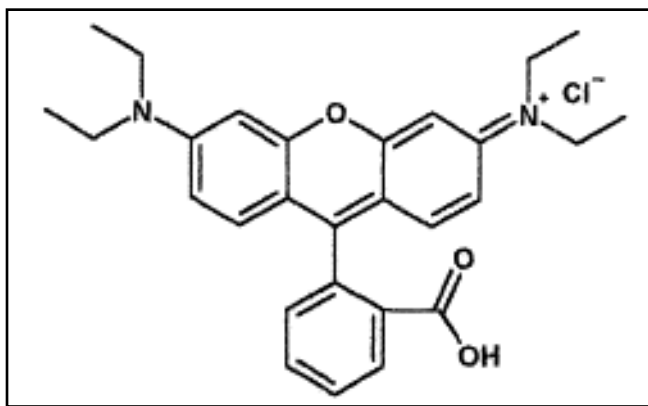


Figura 1 - Estructura química de la Rodamina-B (Rd-B).

2.2 Preparación y caracterización del carbón activado

El proceso de preparación del carbón activado presenta las siguientes etapas: (i) separación de la cáscara del piñón del fruto; (ii) molienda con un molino ultracentrífugo RETSCH modelo ZM-100® (<0,25mm diámetro de partículas); (iii) impregnación con ácido fosfórico 1M (H_3PO_4) y cloruro de calcio 1M ($CaCl_2$). El proceso de impregnación permanece durante 24h (primera y última hora con agitación y 22h de reposo). Para finalizar la impregnación, las muestras se filtran con papel de filtro cualitativo tipo DP 604 150 con diámetro de 150mm (Figura 2b), y se dejan secar a temperatura ambiente durante 24h (Figura 3a).

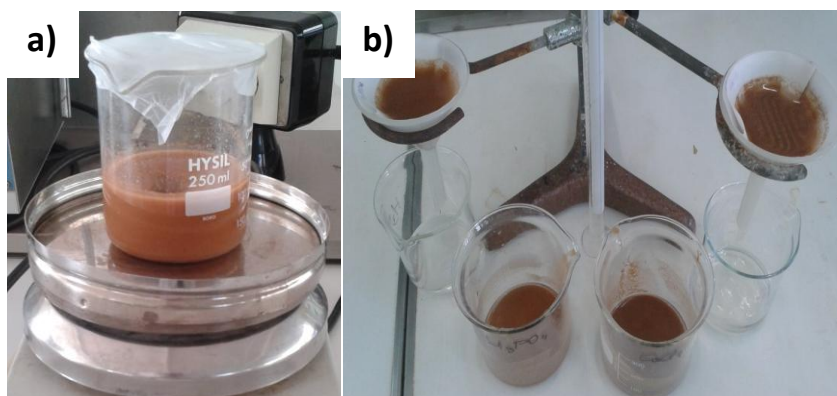


Figura 2. Impregnación de la cáscara de piñón con ácido fosfórico (H_3PO_4) (a). Filtrado de la cáscara tras su impregnación (b).

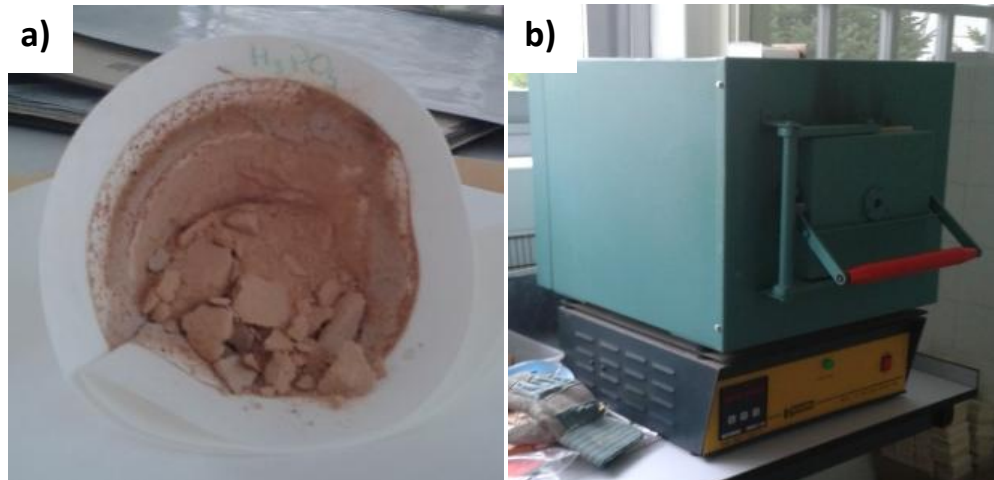


Figura 3. Secado de la cáscara del piñón (a). Mufla utilizada para la carbonización (b).

(iv) Carbonización de las muestras impregnadas con un horno de Mufla Digital modelo 10-PR/300[®] a temperatura de 500°C durante 1h (Figura 3b); (v) lavado de los carbones durante 1h en ácido clorhídrico (HCL) 1M (Figura 4a); (vi) sonicación durante 10 minutos en un equipo P Selecta Ultrasons[®] (Figura 4b); (vii) lavado final con agua desionizada (5 veces) y secado durante 24 horas a temperatura ambiente. El proceso de lavado es necesario para la eliminación de los agentes activadores químicos, permitiendo un mejor desarrollo de la porosidad [4].

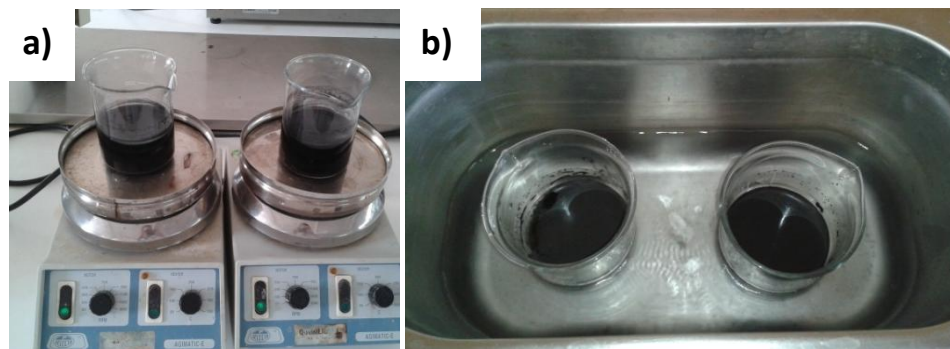


Figura 4. Proceso de lavado de los carbones con ácido clorhídrico (a) y sonicación (b).

Se realiza un análisis elemental (C, H, N y O) en un equipo LECO CHN-2000[®]. El porcentaje de oxígeno se determina por la diferencia del porcentaje másico total (100%), y el sumatorio de los porcentajes másicos de los elementos determinados. Para la valoración del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}), se utiliza la metodología de Noh y Schwarz (1989) [5], que consiste en agitar los carbones activados con agua desionizada (6% m/v) durante 24h en un recipiente cerrado y se mide el pH (medidor marca Crison[®]). Se realiza una microscopía electrónica de barrido (SEM) de los materiales antes y después de carbonizar, utilizando un equipo ESEM FEI[®] mod. Quanta 200F.

2.3 Remoción de Rodamina B y experiencias de Batch

Para valorar la capacidad de adsorción de contaminantes se dejan 0.2g de cada carbón activo con una disolución de 100 ml de Rodamina-B ($4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) bajo agitación y con luz del ambiente. A intervalos de tiempo predeterminados, se sacan alícuotas (10ml) que se filtran (Figura 5) para el posterior análisis en un espectrofotómetro UV-visible HITACHI® mod. U-2001 (longitud de onda a 552 nm) y se determina el porcentaje de contaminante adsorbido por el método de Yan *et al.* (2009) [6], utilizando la Ecuación 1:

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

Donde C_o y C_e (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) son la concentración inicial y la concentración en el estado de equilibrio; V es volumen de la solución (L) y W es la masa seca de adsorbente usado (g)

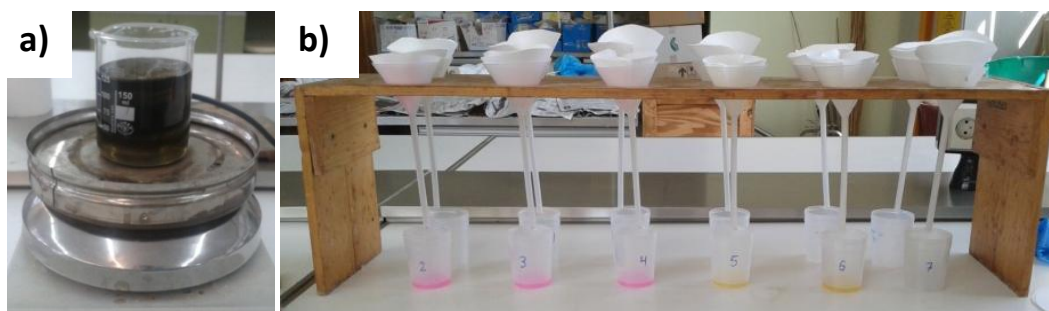


Figura 5. Ensayo de remoción de Rodamina B (a) y filtrado de alícuotas extraídas para su medida en un espectrofotómetro UV-visible (b).

Para la obtención de las experiencias de Batch (isotermas) se prepararon 10 disoluciones de Rodamina-B en diferentes concentraciones (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, $12\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Figura 6). 25ml de cada una de las concentraciones se pusieron bajo agitación y luz ambiental junto a 0,02g de carbón activado. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción se filtraron las muestras y se midieron con el espectrofotómetro UV-visible. Los datos de adsorción fueron analizados según los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir (Ecuaciones 2 y 3, respectivamente):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot k \cdot C_{eq}}{1 + k \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

$$q_{eq} = k_f C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

Donde q_{eq} es la masa de adsorbato por masa de adsorbente, C_{eq} es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución, y q_{max} , k , k_f , n son constantes para un dado adsorbato y adsorbente a una temperatura particular.



Figura 6. Disoluciones de Rodamina-B en diferentes concentraciones (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12mg·L⁻¹).

2.4 Efecto del pH de la solución inicial

Para el estudio de la influencia del pH en el proceso de adsorción, se preparan soluciones de Rodamina B (4mg·L⁻¹) con los siguientes pH: 2.0, 5.0, 8.0, 10.0. Se colocaron bajo agitación (en tubos de ensayo y a temperatura ambiente) 20ml de cada solución junto a 0,04g de cada carbón activo. El pH se ajusta con soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1M y de ácido clorhídrico (HCl) 0.1M. Cuando se alcanza el punto de equilibrio de adsorción se filtran las muestras y se analizan en el espectrofotómetro UV-visible para determinar la cantidad de contaminante adsorbido.



Figura 7. Disoluciones de Rodamina-B (4mg·L⁻¹) a diferentes pH (2, 5, 8, 10).

2.5 Efecto de la dosis de carbón activado

Para el estudio del efecto de la dosis de bioadsorbente en la adsorción de Rodamina B se dejan los carbones activos bajo agitación y con luz ambiente. Se utilizan dosis de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8g de carbón activo en disoluciones de 100ml de Rodamina-B (4mg·L⁻¹). A intervalos de tiempo predeterminados, se sacan alícuotas (10ml) y se filtran para el posterior análisis en un espectrofotómetro UV-visible.



Figura 8. Remoción de Rodamina B variando la cantidad de carbón activado. De izquierda a derecha: 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8g de carbón activo.

2.6 Efecto de la luz en la adsorción de contaminantes

El estudio de la influencia de la luz en la adsorción de contaminante se realiza mediante un ensayo en una sala con total oscuridad y se utiliza una lámpara de gas xenón (Hamamatsu Xenon Lamp® mod. L2274) de 150W que emite luz ultravioleta. Se suspenden bajo agitación 0.2g de carbón activo en 100ml de disolución de Rodamina-B ($4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Se sacan alícuotas (10ml) a intervalos de tiempo predeterminados y se filtran para el posterior análisis en un espectrofotómetro UV-visible.



Figura 9. Remoción Rodamina-B en sala con total oscuridad con incidencia de luz procedente de una lámpara de xenón.

2.7 Efecto de la celulosa en la composición del carbón activo

Se añade celulosa nativa (Merck® Art. 2351) a la cáscara de piñón molida en las siguientes proporciones: 80% cáscara de piñón + 20% celulosa nativa y 50% cáscara de piñón + 50% celulosa nativa. Estas combinaciones de celulosa y cáscara de piñón se impregnan con ácido fosfórico (H_3PO_4) 1M durante 24h (primera y última hora con agitación y 22h de reposo). Tras la impregnación las muestras se calientan en la mufla a 500°C durante 1h. Posteriormente se lavan en ácido clorhídrico (HCl) 1M durante 1h y se sonicán durante 10 minutos. Por último los carbones se lavan 5 veces con agua desionizada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición química de la cáscara de piñón

Para poder hacer una estimación de la composición química de la cáscara del piñón se ha efectuado una revisión bibliográfica sobre la composición química de especies similares. Hemos analizado la composición química de la piña del pino piñonero frente a la madera de pino y a su vez sobre la composición química de la cáscara de la nuez de Macadamia [20], [24]. La composición de los conos de la piña es del 67,6% de holocelulosa (hemicelulosa y lignina) y 32,4% de lignina [20]. La piña del pino piñonero contiene cantidades significativas de extractos de etanol/tolueno (29,2%) en comparación con el contenido de las mismas sustancias en el duramen (22,6%) y la albura (5,1%) de la madera de pino. La cantidad de holocelulosa presente en el cono de la piña es menor que en la madera de pino [25]. Las cantidades de hemicelulosa, celulosa y lignina de la cáscara de la nuez de Macadamia están reflejadas en la Tabla 1 [24]. En la Figura 10 se puede comparar el SEM de la nuez de Macadamia y el SEM de la cáscara del piñón, y se puede apreciar que se trata de estructuras muy similares, en hojas o láminas, por lo que la composición química debe ser muy parecida.

Tabla 1. Análisis químico de la cáscara de la nuez de Macadamia [24]

Constituyente	Contenido (%)	Desviación estándar (%)
Celulosa	29.5	0.03
Hemicelulosa	30.0	2.5
Lignina	40.1	0.15
Cenizas	0.31	3.2

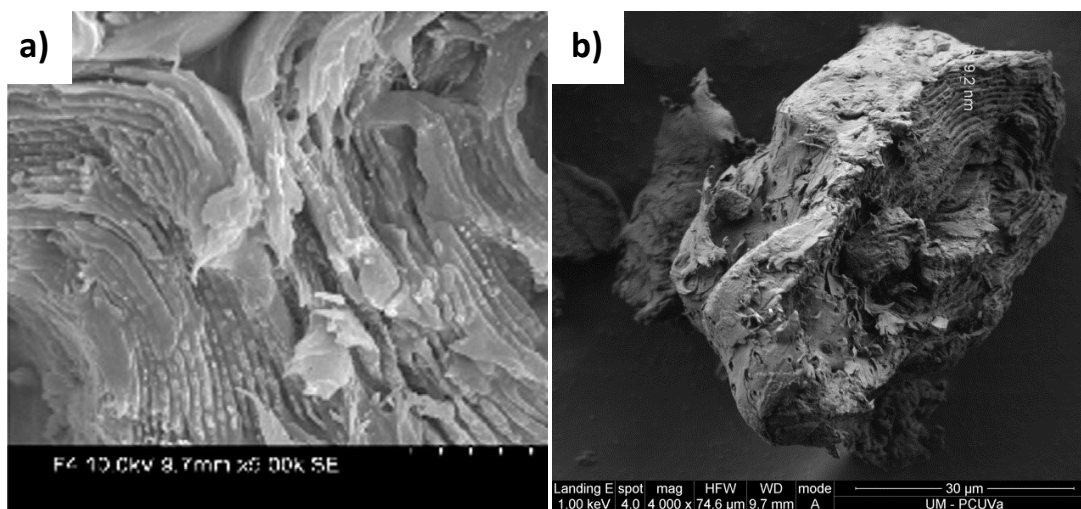


Figura 10. SEM de la nuez de Macadamia [24], (a); SEM de la cáscara de piñón (b).



Seguidamente se recogen nuestras estimaciones de la composición química de la cáscara del piñón en base a los datos anteriores (Tabla 2) [23].

Tabla 2. Estimaciones de la composición química de la cáscara del piñón (*Pinus pinea*).

Constituyente	Contenido (%)
Holocelulosa (Hemicelulosa + Celulosa)	45-65
Hemicelulosa	15-30
Celulosa	28-35
Lignina	30-50
Cenizas	5-10

3.2 Caracterización de los carbones activados

El rendimiento pirolítico es el porcentaje de carbón obtenido mediante el proceso de impregnación y carbonización. Se obtiene comparando la composición inicial del precursor y la composición del carbón activado. El rendimiento pirolítico puede indicar si el precursor es válido para la síntesis de carbón activado. En la Tabla 3 se indica la composición tanto del precursor como de los carbones activados procedentes de la cáscara de piñón.

Tabla 3. Análisis elemental, rendimiento pirolítico y pH en el punto de carga cero (pHpzc) de los carbones activados y de la cáscara de piñón sin carbonizar

Material	Análisis Elemental (%)				Rendimiento pirolítico (%)	pH _{pzc}
	C	H	N	O*		
Sin carbonizar	47.72	6.58	0.32	45.38	-	-
P-H₃PO₄	74.38	1.06	0.55	24.01	4.89	2.875
P-CaCl₂	73.90	1.10	0.50	24.50	5.83	3.420

O*: Calculado por la diferencia de porcentaje (100% total)

La producción de carbón presenta rendimientos muy pobres, por debajo de otros ensayos que aparecen en la literatura (50%, [7]; 85%, [9]; 60%, [27]). El cloruro de calcio y el ácido fosfórico actúan como deshidratantes en el proceso de activación y podrían ser la causa del rendimiento pirolítico tan bajo [8]. Sin embargo, en otros ensayos realizados en las mismas condiciones y con los mismos agentes impregnadores (cloruro de calcio y ácido fosfórico Carnauba y Macaúba tienen poca cantidad de lignina (10%) y gran cantidad de celulosa (40%) y hemicelulosa (20%). Es preciso hacer notar, que bajos rendimientos pirolíticos suelen ir también asociados a elevada calidad o superficie específica de los carbones obtenidos. A la hora de establecer conclusiones es importante



conocer y correlacionar la composición del sustrato inicial con la cantidad de carbono, el rendimiento pirolítico, el volumen de microporos y el área superficial del carbón activado. Según algunos autores, la cantidad de hemicelulosa, celulosa y lignina afectan directamente a la cantidad de microporos y por tanto a la capacidad de adsorción de un carbón activado [19].

Analizando la cantidad de carbono de la cáscara de piñón sin tratar (47.72%) se observa que los procesos de impregnación y carbonización han provocado un aumento del porcentaje de carbono, incrementándose hasta el 74,38% en el caso del carbón impregnado con ácido fosfórico y 73.90% para el carbón impregnado con cloruro de calcio.

Los valores del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}) expresados en la tabla 1, reflejan que el carácter de los carbones es ácido ($pH < 7$). El pH de la solución desempeña un papel importante en el proceso de adsorción de los colorantes. Su efecto puede ser descrito sobre la base de la comparación entre el pH y el punto de carga cero (pH_{pzc}) del adsorbente. Cuando el $pH < pH_{pzc}$ el carbón activado actúa con una superficie cargada positivamente en la solución del colorante y con una superficie cargada negativamente cuando $pH > pH_{pzc}$. Por consiguiente, un colorante con características catiónicas tiene una mayor afinidad de adsorción con el carbón activado cuando el $pH > pH_{pzc}$, mientras que un colorante con características aniónicas tiene mayor afinidad cuando el $pH < pH_{pzc}$ [10].

La posibilidad de que una partícula sea adsorbida por el carbón activado depende del tamaño y densidad de sus poros y del tamaño de las partículas que se pretenden adsorber. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) clasifica los poros según su radio en tres tipos: microporo (<2nm), mesoporo (2-50nm), macroporo (>50nm) [21]. En la Tabla 4 se representa el diámetro y la densidad de los poros de los carbones activados medidos en las fotografías procedentes del microscopio electrónico de barrido (SEM) (Figura 11).

Tabla 4. Densidad y tamaño de los poros de la superficie de los carbones activados

Fotografía (SEM)	Diámetro (μm)			Densidad (poros/ μm^2)
	Menor	Mayor	Media	
a	0.294	1.456	0.765	0.015
b	0.410	1.348	0.597	0.010
c	0.651	2.085	1.114	0.081
d	0.605	2.165	0.931	0.068
e	0.728	2.204	1.342	0.043
f	0.291	1.748	1.011	0.048

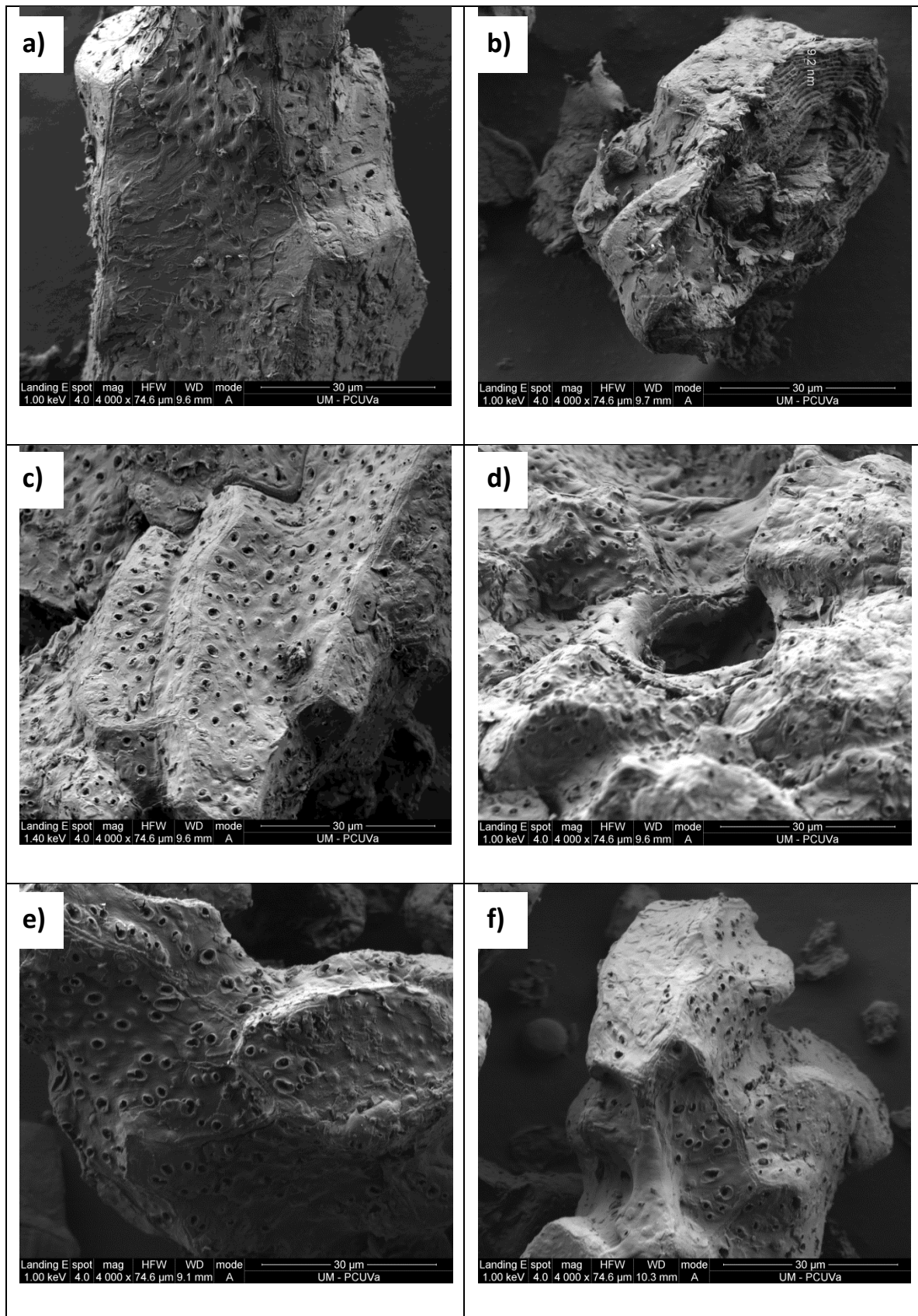


Figura 11. Fotografías con microscopio electrónico de barrido (SEM) de: cáscara de piñón sin carbonizar (a y b), cáscara de piñón impregnada con cloruro de calcio y carbonizada (c y d), cáscara de piñón impregnada con ácido fosfórico y carbonizada (e y f).



Como se observa, los poros que se aprecian en superficie son macroporos (>50nm). Estas medidas no son representativas de la capacidad de adsorción de Rodamina-B del carbón, ya que para ello se debe asumir que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de su longitud. A menudo los poros tienen forma de botella, embudo o forman redes que no se aprecian en superficie [21]. Además, la IUPAC estima que los microporos contribuyen en un 90% a aumentar el área superficial que, consecuentemente, proporciona una alta capacidad de adsorción para las moléculas pequeñas, tales como gases y solventes comunes; los mesoporos son importantes para la adsorción de moléculas grandes tales como colorantes; y los macroporos son considerados sin importancia para la adsorción y su función básicamente es servir como medio de transporte para las moléculas gaseosas [22].

Sin embargo se puede comparar el diámetro medio y la densidad de los poros en superficie del precursor (a y b) con los carbones activados (c, d, e y f). Se observa que gracias a la impregnación química y a la carbonización ha aumentado el número y el tamaño de poros en superficie (Tabla 4).

3.3 Efecto del tiempo en la adsorción de los contaminantes para dos tipos de carbones activados

La Figura 12 representa el efecto del tiempo sobre las curvas de adsorción de la Rodamina-B de los carbones activados impregnados con ácido fosfórico ($P-H_3PO_4$) y con cloruro cálcico ($P-CaCl_2$). Se puede observar que el rendimiento obtenido por el carbón impregnado con cloruro cálcico tiene valores de remoción superiores (80%) al obtenido por el impregnado con ácido fosfórico (40%). Eso es debido a que el cloruro cálcico, actúa en este caso, como un mejor deshidratante en el proceso de quimisorción o activación de la estructura carbonosa del precursor aumentando la cantidad de poros [8]. Es preciso recordar que en el proceso de quimisorción, las moléculas del colorante o agente impregnante reaccionan químicamente con la superficie del carbono y, para el caso del cloruro de calcio se consigue que el colorante sea retenido por las fuerzas o enlaces químicos, de manera más eficaz que cuando se utiliza ácido fosfórico. No hay que olvidar que, para efectuar la adsorción es necesario que la molécula a ser adsorbida presente un poro de tamaño comparable al del carbón activado. Cuando se utiliza cáscara de piñón impregnada con ácido fosfórico, las moléculas de colorante presentan más dificultad para el acceso a la estructura de microporos y lo contrario ocurre cuando se utiliza cloruro de calcio (Figura 12).

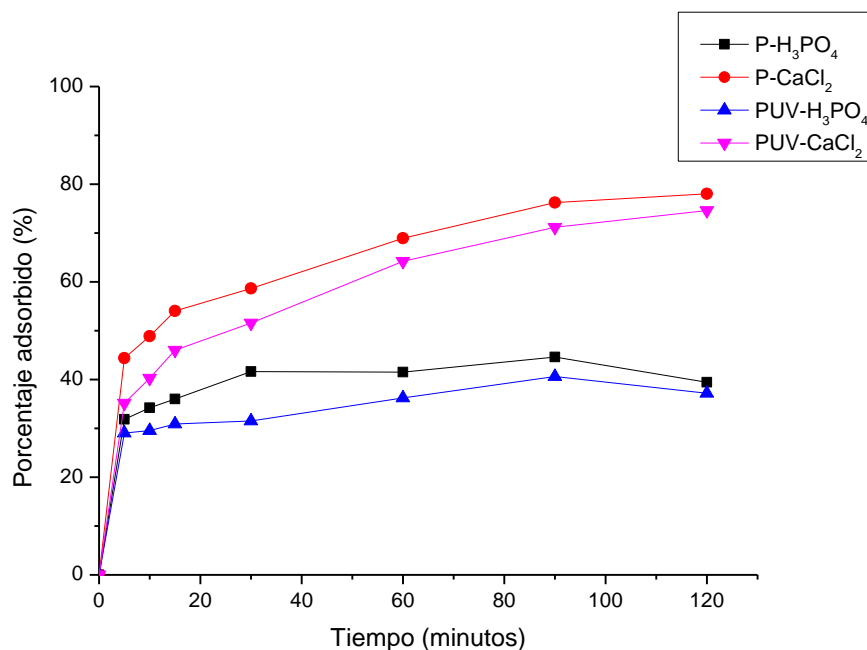


Figura 12. Remoción de la Rodamina-B con 0.2g de los carbones activados formados a partir de la cáscara de piñón (P). Luz ambiente e impregnación con ácido fosfórico (P-H₃PO₄) o cloruro de calcio (P-CaCl₂). Luz ultravioleta P-UV-H₃PO₄ y P-UV-CaCl₂.

En la Figura 12, también se pueden observar las remociones realizadas bajo luz ultravioleta procedente de una lámpara de xenón con los mismos carbones activos (P-UV-H₃PO₄ y P-UV-CaCl₂). El resultado obtenido bajo la luz ultravioleta tiene un comportamiento muy similar al alcanzado con la luz ambiente. Sin embargo, el rendimiento en la adsorción es inferior utilizando luz ultravioleta frente a luz ambiente especialmente en los primeros 30 minutos de remoción, donde se aprecia que los carbones activos llegan a adsorber hasta un 10% menos de Rodamina-B. A las dos horas los valores de remoción de los dos ensayos son próximos, pero siguen siendo inferiores en las remociones con luz ultravioleta que en las remociones con luz ambiente (Figura 12). La degradación de Rodamina-B utilizando radiación solar y ultravioleta (UV) ha sido estudiada por otros autores alcanzando resultados similares a los nuestros en los que la luz solar consigue degradar mayor porcentaje de contaminante [18].

3.3 Modelos de adsorción

Para describir la naturaleza de adsorción que tienen los carbones activados desarrollados sobre la Rodamina-B se realizan las isoterms de adsorción. Los datos obtenidos con las isoterms se ajustan a los modelos de Langmuir y Freundlich. En la Figura 13 se observa la cantidad de Rodamina-B (Rd-B) adsorbida con respecto de la concentración inicial de Rodamina-B. Durante toda

la experiencia la cantidad de contaminante adsorbida es superior en el caso del carbón impregnado con cloruro cálcico (P-CaCl₂) que en el caso del carbón impregnado con ácido fosfórico (P-H₃PO₄).

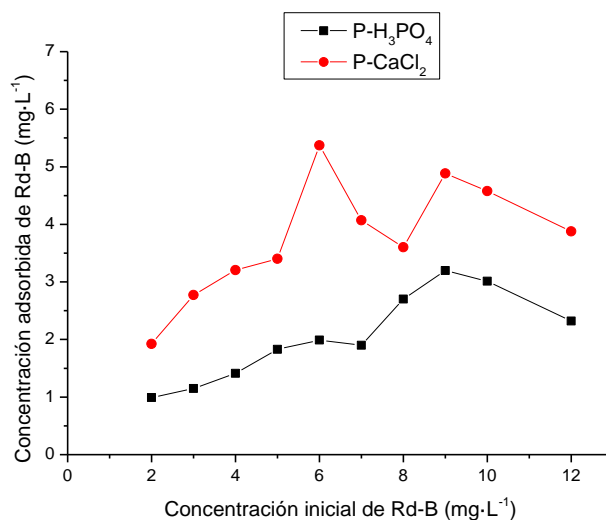


Figura 13. Isotermas de adsorción de Rodamina-B sobre 0.02g de los carbones activados (P-H₃PO₄ impregnado con ácido fosfórico y P-CaCl₂ impregnado con cloruro cálcico).

Las constantes obtenidas en la modelización del proceso de adsorción mediante los métodos de Langmuir (Ecuación 4) y Freundlich (Ecuación 5) se muestran en la Tabla 5, en la que también se refleja el coeficiente de ajuste o determinación (r^2). Los modelos empleados utilizan las siguientes ecuaciones:

- Modelo de Langmuir:

$$C_{eq}/Q_{eq} = (1/Q_m \cdot b) + (C_{eq}/Q_m) \quad (4)$$

C_{eq} y Q_{eq} corresponden a la concentración (mg·L⁻¹) y la cantidad de adsorbida (mg/g) en el equilibrio. Q_m y b son constantes del proceso, dependientes de la eficiencia del proceso y la energía de adsorción, ambos valores aumentan proporcionalmente al aumento de temperatura.

- Modelo de Freundlich:

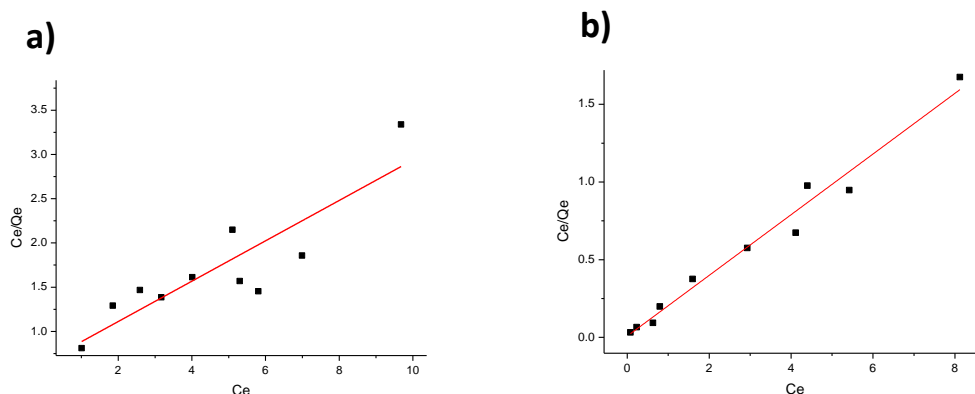
$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \cdot \log C_e \quad (5)$$

C_e y Q_e corresponden a la concentración de Rodamina B en equilibrio (mg·L⁻¹) y la cantidad de Rodamina B adsorbida por el adsorbente (mg/g). K_f y n son constantes del proceso referidas a la capacidad de adsorción y la intensidad de la misma.

**Tabla 5.** Coeficientes estimados obtenidos del ajuste de las isotermas de adsorción de Rodamina-B para los modelos de Langmuir y Freundlich.

Carbón	Langmuir			Freundlich		
	r^2	Q_m	b	r^2	k_f	n
P-H ₃ PO ₄	0.73859	4.38404	0.34799	0.77746	1.18415	1.89890
P-CaCl ₂	0.9738	5.12111	-22.73226	0.44498	4.31986	7.09270

Analizando el factor de determinación (r^2) se puede afirmar que el ajuste mediante el método de Langmuir es mejor para el carbón impregnado con cloruro de calcio ($r^2=0.9738$, P-CaCl₂). El método de Freundlich es ligeramente mejor para el caso del carbón impregnado con ácido fosfórico ($r^2=0.77746$, P-H₃PO₄).

**Figura 14.** Modelos de adsorción de la Rodamina-B por el método de Langmuir sobre: (a) Carbón impregnado con ácido fosfórico (P-H₃PO₄) y (b) Carbón impregnado con cloruro cálcico (P-CaCl₂); C_{eq} concentración en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); cantidad de contaminante adsorbida por cantidad de carbón activado (mg/g).

El ajuste del método de Langmuir para las isotermas de adsorción sobre Rodamina-B es bueno (Figura 14), teniendo coeficientes de dispersión (r^2) elevados, especialmente en el caso del carbón impregnado con cloruro cálcico (Tabla 5).

Los modelos lineales desarrollados al ajustar las isotermas al modelo de Freundlich se ofrecen a continuación:

$$\text{- P-H}_3\text{PO}_4: C_{eq} / Q_{eq} = -0.65547 + C_{eq} \cdot 0.2281$$

$$\text{- P-CaCl}_2: C_{eq} / Q_{eq} = -0.00859 + C_{eq} \cdot 0.19527$$

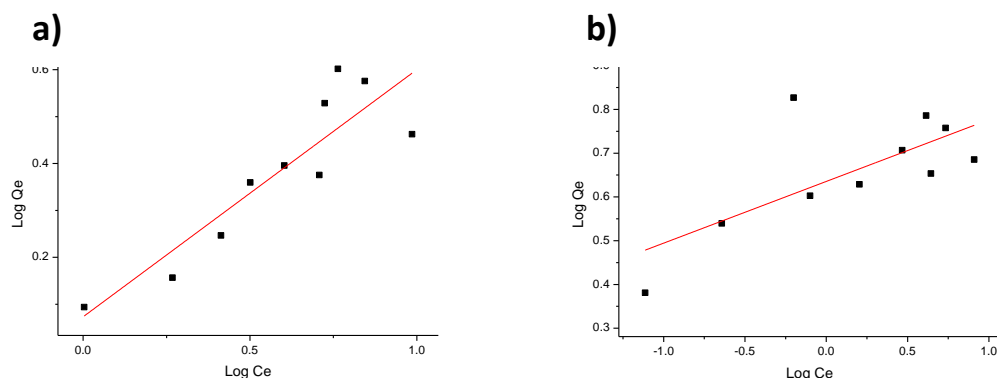


Figura 15. Modelos de adsorción de la Rodamina-B por el método de Freundlich sobre: (a) Carbón impregnado con ácido fosfórico (P-H₃PO₄) y (b) Carbón impregnado con cloruro cálcico (P-CaCl₂); C_{eq} concentración en el equilibrio (mg·L⁻¹); cantidad de contaminante adsorbida por cantidad de carbón activado (mg/g).

El ajuste del método de Freundlich para las isothermas de adsorción sobre Rodamina-B es peor (Figura 15), teniendo coeficientes de dispersión (r^2) más bajos especialmente en el caso del carbón impregnado con cloruro cálcico (Tabla 5).

Los modelos lineales desarrollados al ajustar las isothermas al modelo de Freundlich se ofrecen a continuación:

$$\text{- P-H}_3\text{PO}_4: \log Q_{\text{eq}} = 0.07341 + 0.52662 \cdot \log C_{\text{eq}}$$

$$\text{- P-CaCl}_2: \log Q_{\text{eq}} = 0.63547 + 0.14099 \cdot \log C_{\text{eq}}$$

3.4 Efecto del pH de la solución inicial

El pH de la solución acuosa en la que se lleva a cabo la remoción es un parámetro de control muy importante en el proceso de remoción [11], [12]. La magnitud de las cargas electrostáticas que se producen entre los grupos funcionales y la superficie del adsorbente depende principalmente del pH del medio [12]. La Figura 16 muestra la relación entre la cantidad de Rodamina-B adsorbida y el pH de la solución inicial. El carbón impregnado con cloruro de calcio (P-CaCl₂) tiene su mayor capacidad de adsorción en la solución de pH 2 (76%) y no sufre cambios significativos desde pH 2 hasta pH 8. Cuando el pH se hace más básico (10) la adsorción disminuye considerablemente (57%).

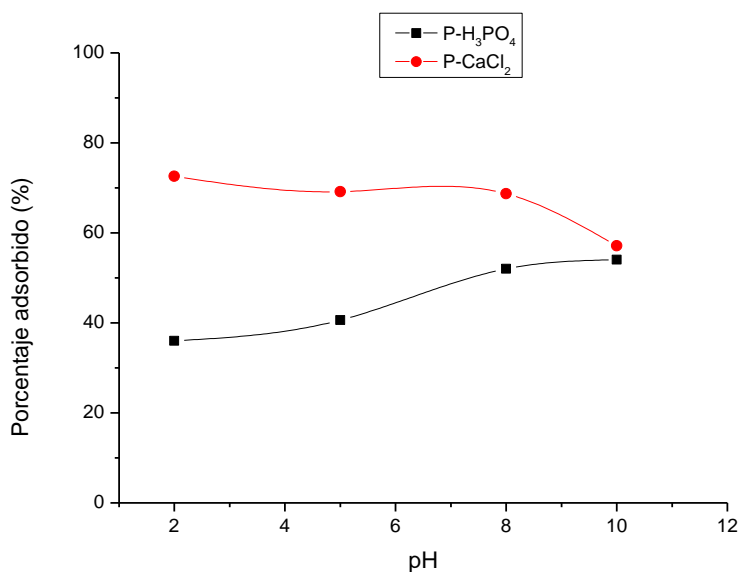


Figura 16. Remoción variando el pH de la disolución inicial de Rodamina-B de 0.2g de los carbones formados a partir de la cáscara de piñón e impregnados con ácido fosfórico (P-H₃PO₄) y cloruro de calcio (P-CaCl₂).

El cambio en el pH de la solución produce la formación de diferentes especies iónicas y diferentes cargas en la superficie del carbón. A valores de pH inferiores a 4, los iones de la Rodamina-B pueden entrar en la estructura de los poros. A valores de pH superiores a 4, la forma de ion híbrido de Rodamina-B en agua (Figura 17) puede incrementar la agregación de moléculas en una forma molecular mucho más grande (dímeros) y se vuelve incapaz de entrar en la estructura porosa del carbón [13].

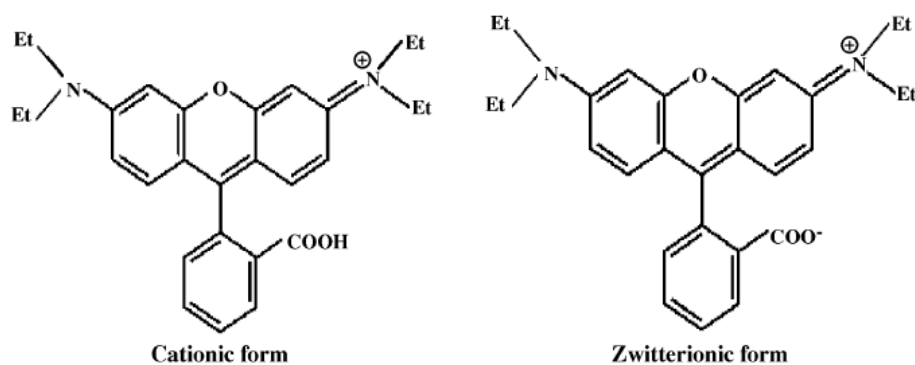


Figura 17. Forma molecular de la Rodamina-B (forma catiónica y bipolar) [13].

El carbón impregnado con ácido fosfórico (P-H₃PO₄) tiene a pH 2 su menor capacidad de adsorción (38%) y con el incremento del pH la adsorción del contaminante aumenta hasta alcanzar su máximo

a pH 10. El punto de carga cero (pH_{pzc}) del carbón impregnado con ácido fosfórico ($P-H_3PO_4$) es de 2,875. Para valores de pH superiores al pH_{pzc} el adsorbente presenta una superficie de carga negativa. El aumento de la cantidad de Rodamina-B adsorbida en valores de pH superiores a 8,0 se puede explicar teniendo en cuenta las interacciones electrostáticas entre la carga superficial de los adsorbentes (negativa, $pH > pH_{pzc}$) y la Rodamina-B cargada positivamente [14]. A pH 10 la adsorción de Rodamina-B de ambos carbones se iguala (60%).

3.5 Efecto de la dosis de carbón activado

El efecto de la variación de dosis de carbón activado en un volumen fijo de 100mL de Rodamina-B ($4mg \cdot L^{-1}$) está representado en la Figura 18 para el carbón impregnado con ácido fosfórico ($P-H_3PO_4$) y en la Figura 19 para el carbón impregnado con cloruro cálcico ($P-CaCl_2$). La cantidad de Rodamina-B adsorbida aumenta cuando se incrementa la dosis de carbón activado. Mediante el aumento de la dosis de biosorbente, el número de puntos de sorción disponible para la interacción sorbente-soluto se incrementa, lo que produce el aumento del porcentaje de contaminante adsorbido [15], [16].

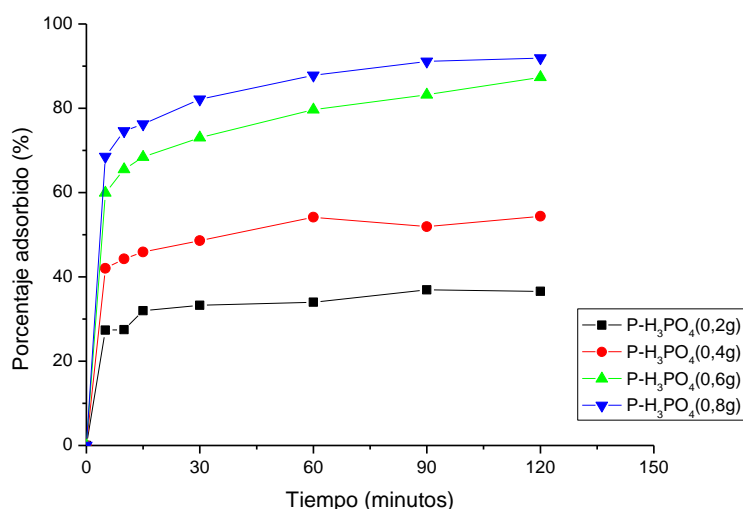


Figura 18. Remoción de la Rodamina-B de los carbones activados procedentes de la cáscara de piñón (P) impregnados con ácido fosfórico (H_3PO_4) en diferentes dosis (0.2, 0.4, 0.6, 0.8g).

Se puede observar que a dosis de carbón activado altas (0.6, 0.8g) el porcentaje removido se aproxima al 100% (92-96% para $P-H_3PO_4$ y 100% para $P-CaCl_2$). A dosis de carbón activado bajas (0.2, 0.4g) el carbón impregnado con ácido fosfórico ($P-H_3PO_4$) alcanza el equilibrio de adsorción sobre los 60 minutos removiendo entre un 35-50% de la Rodamina-B (Figura 18).

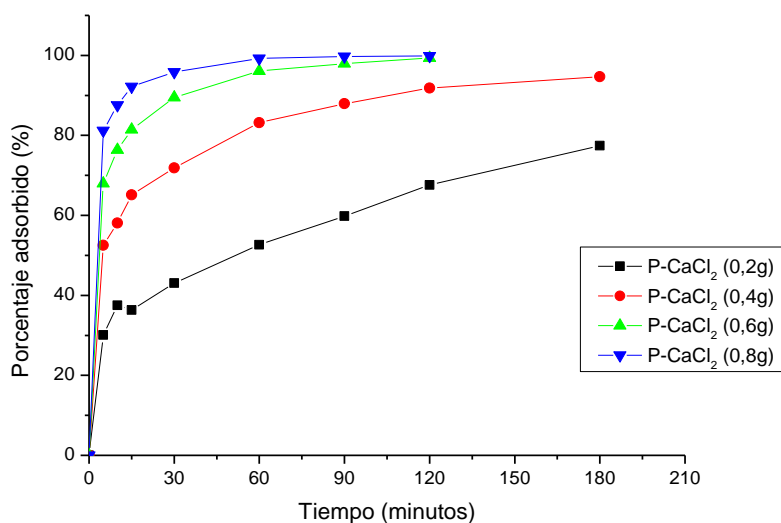


Figura 19. Remoción de la Rodamina-B de los carbones activados procedentes de la cáscara de piñón (P) impregnados con cloruro cálcico (CaCl_2) en diferentes dosis (0.2, 0.4, 0.6, 0.8g).

Sin embargo, con estas mismas dosis de carbón activado, el carbón impregnado con cloruro de calcio continúa adsorbiendo más allá de los 180 minutos, removiendo a ese tiempo 70-90% de Rodamina-B (Figura 19). Otros estudios han llegado a porcentajes de adsorción parecidos pero utilizando dosis más altas de carbón activado (8g/L de CA [15], 60g/L de CA [17], 6g/L de CA [26]).

3.6 Efecto de la celulosa en la composición del carbón activo

La adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Por lo tanto al ser un fenómeno que ocurre en la superficie, mientras mayor área superficial disponible tenga un sólido, mejor adsorbente podrá ser [1]. La cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina de un precursor afectan incrementando la porosidad de un carbón activado [19] y por tanto aumentando su área superficial (m^2/g de carbón activado). La Figura 20 muestra una remoción de Rodamina-B ($4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con 3 carbones activados: precursor impregnado con ácido fosfórico y carbonizado ($\text{P-H}_3\text{PO}_4 + 0\% \text{ Cel}$); precursor mezclado con un 20% m/m de celulosa nativa, impregnado con ácido fosfórico y carbonizado ($\text{P-H}_3\text{PO}_4 + 20\% \text{ Cel}$); precursor mezclado con un 50% m/m de celulosa nativa, impregnado con ácido fosfórico y carbonizado ($\text{P-H}_3\text{PO}_4 + 50\% \text{ Cel}$).

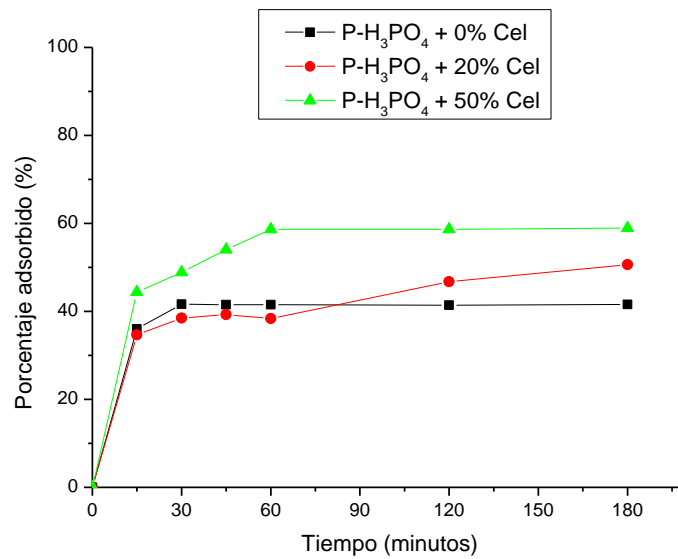


Figura 20. Remoción de la Rodamina-B de 0.2g de los carbones procedentes de la cáscara del piñón, impregnados en ácido fosfórico (H_3PO_4) añadiendo en su composición celulosa nativa en diferentes proporciones (0%, 20% y 50% de celulosa nativa).

Como se observa en la Figura 20 el carbón activado con más cantidad de celulosa es el que mayor porcentaje de Rodamina-B adsorbe, llegando al 60% y alcanzando el equilibrio de adsorción a los 60 minutos. El carbón activado al que no se le ha añadido celulosa es el que menos Rodamina-B adsorbe (40%) y el que más rápido alcanza el equilibrio de adsorción (30 minutos). El carbón con un 20% de celulosa añadida no alcanza el equilibrio de adsorción a los 180 minutos, adsorbiendo en ese periodo un 50% de la Rodamina-B. Tal como indica la bibliografía, aportar hemicelulosa o lignina también podría mejorar el rendimiento del carbón activado [19]. Esta idea debe ser un tema de especial atención en las futuras líneas de investigación.



4. CONCLUSIONES

1. El carbón activado impregnado con cloruro de calcio origina un mayor rendimiento para la adsorción de Rodamina-B (80% adsorbido) que el carbón impregnado con ácido fosfórico (40% adsorbido).
2. La adsorción del contaminante Rodamina-B fue inferior cuando el ensayo se realizó bajo la incidencia de una lámpara de gas xenón (luz ultravioleta) que en el caso de la luz ambiente.
3. El método de Langmuir describe mejor que el de Freundlich la cinética de adsorción del contaminante estudiado (Rodamina-B).
4. Los carbones activados dopados con celulosa nativa obtuvieron adsorciones de Rodamina-B superiores (10-20%) demostrando que la celulosa aumenta el área superficial y la capacidad de adsorción de los carbones activos.
5. El carbón impregnado con cloruro de calcio (CaCl_2) presentó mejores resultados para la adsorción de contaminante cuando la disolución de trabajo tenía pH ácido, mientras que el carbón impregnado con ácido fosfórico obtuvo los mejores resultados con pH básico, llegando a ser igual de eficiente que el cloruro de calcio para pH=10.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Fombuena, M., Valentín, A. (2010). Manual del carbón activo. *Aguapedia. Universidad de Sevilla* 1-89.
- [2] Derbyshire, F., Andrews, R., Jacques, D., Jagtoyen, M., Kimber, G., Rantell, T. (2001). Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors. *Fuel*. 80, 345-356.
- [3] Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., Mittal, A. (2007). Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*. 85, 956-964.
- [4] Peláez-Cid A.A., Teutli-León, M.M.M. (2012). Lignocellulosic Precursors used in the elaboration of activated carbon. *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México*. 1-20.
- [5] Noh, J.S., Schwarz, J.A. (1989). Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130, No.1.
- [6] Yan, C., Wang, C., Yao, J., Zhang, L., Liu, X. (2009). Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*. 333, 115-119.
- [7] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*. 43, 2857-2868.
- [8] Hernández, J. R. R., Luevano, N. L., Silva, C. I. Z., Muñoz, L. M., Martínez, G. M. (2003). Obtención del carbón activado a partir de residuos de madera de la industria mueblera del estado de Aguascalientes. *Consciencia tecnológica*. 23. Fecha de consulta: 29 de abril de 2013. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402307> ISSN 1405-5597.
- [9] Pastor-Villegas, J., Gómez-Serrano, V., Durán-Valle, C.J., Higes-Rolando, F.J. (1999). Chemical study of extracted rockrose and of chars and activated carbons prepared at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 50, 1-16.
- [10] Órfão, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R. (2006). Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*. 296, 480-489.
- [11] Nuhoglu, Y., Oguz, E. (2003), Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochemistry*. 38, 1627–1638.
- [12] Dogan, M., Alkan, M. (2003), Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemospher.*, 50, 517–528.
- [13] Gad, H.M.H., El-Sayed, A.A. (2009). Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 1070-1081.
- [14] Royer, B., Cardoso, N.F., Lima, E.C., Vaggetti, J.C.P., Simon, N.M., Calvete, T., Cataluña, R. (2008). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*. 164, 1213-1222.
- [15] Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise S.J. (2009). Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 909–917.
- [16] Ofomaja, A.E. (2008). Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: effect of fibre dose. *Biochemistry Engineering Journal*. 40, 8–18.
- [17] Cuiping, B., Wenqi, G., Dexin, F., Mo, X., Qi, Z., Shaohua, C., Zhongxue, G., Yanshui, Z. (2012). Natural graphite tailings as heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B. *Chemical Engineering Journal*. 197, 306-313.
- [18] Nagaraja, R., Cotan, N., Girija, C.R., Nagabhushana, B.M. (2012). Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. *Powder Technology* 215-216, 91–97.
- [19] Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*. 100, 292-298.



- [20] Gonultas, O., 2008. Chemical characterization of cones, wood and needles of *Pinus pinea*. MSc Thesis, *Institute of Natural Science, Istanbul University, Istanbul, Turkey* 131 p.
- [21] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. 41, 207-219.
- [22] Rouquerol, J., Avnir, D., Everett, D.H., Fairbridge, C., Haynes, M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. (1994). Guidelines for the Characterization of Porous Solids. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 87,1-9.
- [23] Diego-Armando Z.W., Heeres, H.J., Broekhuis, A.A. (2012). Characterization of Physic nut (*Jatropha curcas* L.) shells. *Biomass and Bioenergy*. 37, 177-187.
- [24] Wechsler, A., Zaharia, M., Crosky, A., Jones, H., Ramírez, M., Ballerini, A., Nuñez, M., Sahajwalla, V. (2013). Macadamia (*Macadamia integrifolia*) shell and castor (*Ricinus communis*) oil based sustainable particleboard: A comparison of its properties with conventional wood based particleboard. *Materials and Design*. 50, 117-123.
- [25] Ayrilmis, N., Buyuksari, U., Avci, E., Koc, E. (2009). Utilization of pine (*Pinus pinea* L.) cone in manufacture wood based composite. *Forest Ecology and Management*. 259, 65-70.
- [26] Ho, Y., Ofomaja, A.E. (2006). Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*. 30, 117-123.
- [27] Nahil, M.A., Williams, P.T. (2012). Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*. 37, 142-149.