

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería Ambiental



TESIS

“Comparación de la eficiencia de la remoción de fosfatos presentes en un efluente líquido entre el uso de carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado obtenidos a partir de la *olea europaea* (pepa de aceituna)”

Para obtener el título profesional de Ingeniero Ambiental.

Elaborado por

Pamela Montellanos Llamoca

 [0000-0002-9995-5135](https://orcid.org/0000-0002-9995-5135)

Asesor

Dr. Jose Luis Solis Veliz

 [0000-0001-5560-9241](https://orcid.org/0000-0001-5560-9241)

LIMA – PERÚ

2023

Montellanos Llamoca [1]

- [1] P. Montellanos Llamoca, “*Comparación de la eficiencia de remoción de fosfatos presentes en un efluente líquido entre el uso de carbón activado, biocarbón y biocarbón sonificado obtenidos a partir de la olea europaea (pepa de aceituna)*” [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.

(Montellanos, 2023)

Montellanos, P. (2023). *Comparación de la eficiencia de remoción de fosfatos presentes en un efluente líquido entre el uso de carbón activado, biocarbón y biocarbón sonificado obtenidos a partir de la olea europaea (pepa de aceituna)*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.

Dedicatoria

*Este trabajo de la dedico a mi hermana Daniela, que vive
y vivirá siempre en nuestros corazones.*

Agradecimiento

Agradezco a mi mamá y a mis hermanos por el apoyo durante el tiempo de elaboración del presente trabajo. Asimismo, agradezco a mi asesor, a la Universidad Nacional de Tumbes y a la Facultad de Ciencias de la UNI ya que, gracias a ellos, se pudieron realizar exitosamente los estudios necesarios.

Resumen

El trabajo de investigación buscó identificar el método de preparación más eficiente, en términos de adsorción, para la obtención de carbón activado mediante el uso de la pepa de aceituna. En esa línea, se realizaron 3 preparaciones: la activación química, la activación mediante la sonicación y la obtención de biocarbón.

Para los experimentos de adsorción, las 3 muestras pasaron por las mismas condiciones de remoción de fosfatos en efluentes líquidos, siendo estos la temperatura, tiempo de remoción, concentración inicial de fosfatos y cantidad de muestra. Dichas condiciones se realizaron para asegurar la correcta comparación entre las eficiencias de remoción.

Los resultados arrojaron que el biocarbón sonicado tiene la mayor eficiencia de remoción, seguida del carbón activado y finalizando con el biocarbón en los 2 escenarios de concentración inicial de fosfatos: 50 ppm: $q_t = 16$; 4 y 3.5, respectivamente / 20 ppm: $q_t = 9.5$; 4 y 2.5, respectivamente.

De la caracterización de las 3 muestras, se encontró que la presencia de ZnO en la superficie del biocarbón sonicado habría favorecido la adherencia de los fosfatos a la muestra citada. Dicha adherencia se debió al proceso de sonicación que la muestra sufrió durante su etapa de preparación, lo cual, indica que la sonicación mejora de adsorción de un biocarbón debido a que este proceso genera la ruptura de enlaces entre las impurezas del carbón y la mejora del área superficial.

Palabras clave - carbón, sonicación, área superficial, remoción.

Abstract

The research work sought to identify the most efficient preparation method, in terms of adsorption, for obtaining activated carbon using olive pits. Along these lines, 3 preparations were carried out: chemical activation, activation by sonication and obtaining biochar.

For the adsorption experiments, the 3 samples underwent the same conditions of phosphate removal in liquid effluents, namely temperature, removal time, initial phosphate concentration and sample quantity. These conditions were carried out to ensure the correct comparison between the removal efficiencies.

The results showed that the sonicated biochar has the highest removal efficiency, followed by activated carbon and ending with biochar in the 2 scenarios of initial phosphate concentration: 50 ppm: $q_t = 16$; 4 and 3.5, respectively / 20 ppm: $q_t = 9.5$; 4 and 2.5, respectively.

From the characterization of the 3 samples, it was found that the presence of ZnO on the surface of the sonicated biochar would have favored the adhesion of the phosphates to the sample. This adhesion was due to the sonication process that the sample underwent during its preparation stage, which indicates that sonication improves the adsorption of a biochar because this process generates the breaking of bonds between the impurities of the charcoal and the improvement of the surface area.

Keywords - charcoal, sonication, surface area, removal.

Tabla de Contenido

Resumen	v
Abstract	vi
Introducción	xi
Capítulo I. Parte introductoria del trabajo	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Descripción del problema de investigación	2
1.3. Objetivos del estudio	3
1.3.1. <i>Objetivo general</i>	3
1.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	3
1.4. Hipótesis.....	3
1.4.1. <i>Hipótesis general:</i>	3
1.4.2. <i>Hipótesis específicas:</i>	3
1.5. Antecedentes investigativos	4
Capítulo II. Marco teórico y conceptual	7
2.1 Fosfatos.....	7
2.2 Pepa de <i>Olea Europaea</i>	12
2.2.1 <i>Olea Europaea</i>	12
2.2.2 <i>Hueso de Olea Europaea</i>	12
2.2.3 <i>Producción de Olea Europaea en el Perú</i>	14
2.3 Carbón activado	16
2.3.1 <i>Porosidad</i>	18
2.3.2 <i>Vida útil</i>	20
2.3.3 <i>Área superficial específica</i>	21
2.4 Adsorción	21
2.4.1 <i>Adsorción física</i>	21
2.4.2 <i>Adsorción química</i>	22
2.5 Isotermas de adsorción	26
2.5.1 <i>Clasificación general</i>	27
2.5.2 <i>Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas</i>	28
2.5.3 <i>Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido</i>	29
2.6 Proceso de activación.....	32
2.6.1 <i>Activación Física</i>	33
2.6.2 <i>Activación química</i>	34
2.6.3 <i>Biocarbón</i>	35
2.6.4 <i>Sonicación</i>	37
2.6.5 <i>Características Físicoquímicas de los Carbones de Adsorción</i>	39
2.6.6 <i>Parámetros Influyentes en la producción del Carbón Activado</i>	40
2.7 Usos Actuales del Carbón Activado	42
Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación	43

3.1	Obtención de la pepa de aceituna	43
3.2	Preparación del carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado.....	43
3.2.1	<i>Carbón activado</i>	43
3.2.2	<i>Biocarbón</i>	44
3.2.3	<i>Biocarbón sonicado</i>	45
3.3	Caracterización de los carbones activados	49
3.3.1	<i>Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})</i>	49
3.3.2	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</i>	49
3.3.3	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i>	50
3.3.4	<i>Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)</i>	50
3.3.5	<i>Espectroscopía Raman</i>	51
3.3.6	<i>Curva de calibración</i>	52
Capítulo IV.	Resultados	54
4.1	Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})	54
4.2	Difracción de rayos-X (DRX).....	55
4.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	57
4.4	Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)	62
4.5	Espectroscopía Raman	66
4.6	FTIR	68
4.7	Cinética de adsorción	69
Capítulo V.	Análisis y discusión de resultados	73
5.1	pH de carga cero	73
5.2	DRX.....	73
5.3	SEM	74
5.4	Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)	76
5.5	Espectroscopía Raman	77
5.6	FTIR	78
5.7	Adsorción y desorción	78
Conclusiones	81
Recomendaciones	83
Referencias bibliográficas	84
Anexos	95

Lista de Tablas

Tabla 1: Superficie (BET) y volumen de poros del hueso de la <i>Olea europaea</i>	13
Tabla 2: Contenido lignocelulósico de residuos agrarios en base seca.....	14
Tabla 3: Eficiencia de remoción de fosfatos de carbones activados de distinta materia prima	26
Tabla 4: Resultados de los puntos de carga cero de las tres muestras.....	55
Tabla 5: Resultados derivados del análisis BET de las tres muestras.....	64
Tabla 6: Grupos funcionales presentes en las tres muestras.....	69
Tabla 7: Cantidad de fosfatos retenida en el equilibrio para las 3 muestras.....	72

Lista de Figuras

Figura 1: Mapamundi de las Zonas Muertas	10
Figura 2: Estructura del material lignocelulósico.	13
Figura 3: Dinámica de las exportaciones de aceituna entre el año 2021 y 2022.	16
Figura 4: Representación de la estructura de un carbón activado.....	17
Figura 5: Características y propiedades de la porosidad.....	19
Figura 6: Presencia de las 3 clasificaciones de tamaño de poros en un carbón activado.	20
Figura 7: Definiciones de términos utilizados para describir los fenómenos de adsorción.....	23
Figura 8: Estructuras de grupos funcionales de oxígeno en superficies de carbono.	25
Figura 9: Clasificación de las isothermas de adsorción.....	27
Figura 10: Clasificación de las isothermas de adsorción de gases de la IUPAC	28
Figura 11: Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción.....	30
Figura 12: Mecanismo ultrasónico de procesamiento de carbón.....	38
Figura 13: Procedimiento de obtención del Carbón Activado.	46
Figura 14: Proceso de preparación del Biocarbón.	47
Figura 15: Proceso de preparación del Biocarbón Sonicado.....	48
Figura 16: Punto de carga cero (pH _{Pzc}) de las 3 muestras.	54
Figura 17: Gráficos de la Difracción de rayos X de las tres muestras de carbón de adsorción.....	55
Figura 18: Imagen SEM a 20 y 100 μm de resolución de los 3 tipos de carbón de adsorción.....	57
Figura 19: Imagen EDS de los 3 tipos de carbón de adsorción.....	59
Figura 20: Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para las tres muestras.....	63
Figura 21: BJH Adsorption dV/dD Pore Volume para las tres muestras.....	65
Figura 22: Resultados de la Espectroscopía Raman para las tres muestras.....	66
Figura 23: Resultados de FTIR para las tres muestras.	68
Figura 24: Cinética de Adsorción a 50 ppm de las tres muestras.....	70
Figura 25: Cinética de Adsorción a 20 ppm de las tres muestras.....	71
Figura 26: Imágenes SEM a 2 y 10 μm del Biocarbón Sonicado.....	75
Figura 27: Resultado del estudio DRX del biocarbón con ZnO sin el proceso de sonicación.....	80

Introducción

El trabajo tuvo como objetivo dar una alternativa de solución a la presencia de fosfatos en muestras líquidas, forma en la que dicho compuesto se encuentra presente en los cuerpos de agua originando problemas como la eutrofización.

El uso de carbón activado para la remoción de fosfatos implica un método de poca inversión y de fácil accesibilidad ya que la materia prima es muchas veces un deshecho orgánico y la preparación es hoy en día de baja tecnología. Asimismo, la elección de este método de remoción se debió a que, el problema de la llegada de fosfatos a cuerpos de aguas se da en gran cantidad en lugares donde hay agricultura, zonas sin mucha industria y/o grandes recursos económicos. Esta actividad económica, necesaria y vital, es un gran aportador de fosfatos debido al uso de fertilizantes.

En esa línea, la búsqueda de un método de remoción que brinde la mejor eficiencia de adsorción resultó de especial interés, ya que, si bien todos los carbones activados tienen la propiedad de adsorber compuestos, la eficiencia no es la misma en todos.

Siguiendo la literatura, donde indican las condiciones óptimas de preparación, se dirigió el estudio en experimentar con las formas de activación, siendo una de ellas la más común: la activación química. Este método arroja buenos resultados; sin embargo, en la actualidad hay nuevos métodos como el uso de la sonicación, esto permitiría descartar el uso de químicos que podrían resultar dañinos para el medio ambiente, lo cual ocurre en la activación química. Esto derivó en que, con la finalidad de obtener un método más sencillo, se estudiara paralelamente la adsorción de un biocarbón con y sin sonicación.

En ese sentido, el trabajo de investigación pudo comparar las eficiencias de remoción de tres muestras de carbón, cuyas preparaciones eran distintas entre sí. A partir del siguiente capítulo, se detalla la motivación, hipótesis, metodología y los resultados obtenidos a través de este trabajo de investigación.

Capítulo I. Parte introductoria del trabajo

1.1. Generalidades

El agua es el recurso natural más importante y esencial para la vida, además, es indispensable en la totalidad de las actividades económicas, no sólo en cantidad sino también en calidad. Sin embargo, su importancia no se ve reflejada en su cuidado.

El agua puede encontrarse superficial o subterráneamente; en flujo o en reposo, ya sea en glaciares, lagos, ríos, depósitos subterráneos o en el mar mismo (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación -FAO, 2012). Sea donde esté ubicada, la actividad humana ha llegado a afectarla. La contaminación o deterioramiento del agua es un problema global de interés, llegando incluso a tener legislaciones de protección en muchos países, según el criterio que rijan en cada uno de ellos.

En el Perú, se encuentran a los Estándares de Calidad Ambiental para agua (ECA agua) que establecen las concentraciones máximas que los parámetros comprendidos en dicha norma no deben superar dentro de un cuerpo de agua; no obstante, la ley no se llega a cumplir como debería. En algunos lugares, ya sea por falta de conocimiento o de recursos, las precauciones necesarias no son implementadas eficientemente para que la calidad de agua no se vea perjudicada. En otras palabras, en la realidad se observa que existen diversos cuerpos de agua en las que las concentraciones de diversos parámetros sobrepasan lo dispuesto en dichos estándares aprobados mediante Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, la cual aprueba los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y sus Disposiciones Complementarias, conllevando al deterioro de la calidad del agua.

Uno de los mayores ejemplos es la agricultura, actividad con mayor impacto en el agua, donde más del 80% del agua consumida se desperdicia (FAO, 2007). Dicha agua no usada, contiene restos de los fertilizantes usados en dicha actividad económica los que, posteriormente, son depositados sin control en algún cuerpo de agua, sea superficial o subterránea. Entre los químicos hallados en los fertilizantes se tienen a los fosfatos y nitratos principalmente (Marta, L.; 2020).

Dichos compuestos son conocidos por ser los componentes que causan la eutrofización al ser nutrientes para los microorganismos que están presentes en el agua. Sin embargo, no es la única actividad que ocasiona este aporte. Las aguas provenientes del uso doméstico también aportan fosfatos. Dicha afectación no solo perjudica a la calidad de agua, ya que, al ser un recurso vital, la vida que depende de ella también se ve afectada. Por tal razón, es imperativo que se encuentren soluciones económicas, eficientes y sencillas de aplicar para que la calidad de agua no sea afectada o perturbada, sin la necesidad de usar alta tecnología o recurrir a gastos considerables de dinero.

1.2. Descripción del problema de investigación

El incremento de la población, la ineficiente disposición de aguas domésticas, el uso de fertilizantes y detergentes tradicionales (compuestos por fosfatos) son algunas de las causas por la que la calidad de las aguas se ve perjudicada, sobre todo, por la eutrofización de los cuerpos de agua por el aporte y acumulación de fosfatos en dichos cuerpos.

Existen estudios que indican que la eutrofización tiene como principal nutriente limitante a los fosfatos, uno de ellos es el realizado por Correll en 1998 o por Correll en 1999. La contaminación del agua por fosfatos es una situación cotidiana: los efluentes de industrias de detergentes, de la agricultura con fertilizantes comerciales, de las actividades domésticas de limpieza que normalmente no cuentan con un tratamiento adecuado; por tal motivo, dichos fosfatos llegan al mar o a otro cuerpo de agua, sea dulce o salada.

Por dicha razón, se debe implementar medidas para la remoción de este químico de los efluentes líquidos. Los métodos de depuración o tratamiento de agua se dividen en 2 grupos generales: la primera involucra costos no accesibles para lugares con pocos recursos; mientras que la segunda es de bajo costo y con poca o cero usos de tecnologías altas.

Este último tipo de depuración de agua consiste en el uso de equipos no sofisticados y de fácil obtención, de la literatura, para el caso de remoción de fosfatos se conoce como un método de bajo costo al carbón activado. Este cuerpo carbonoso es

obtenido a partir de residuos orgánicos, como cáscara de coco, pino, naranjas, entre otros; los cuales deben pasar por un proceso de activación. La propiedad de este cuerpo carbonoso es la adsorción de partículas atraídas por fuerzas de atracción Van der Waals las cuales son depositadas en los poros del cuerpo carbonizado.

1.3. Objetivos del estudio

1.3.1. Objetivo general

- Comparar la eficiencia de remoción de fosfatos usando carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado obtenidos a partir de la *olea europaea* (pepa de aceituna).

1.3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar cada tipo de carbón provenientes de la pepa de la *Olea europaea* (aceituna).
- Analizar la influencia de las características de cada tipo de carbón en la eficiencia de remoción de los fosfatos presentes en un efluente.

1.4. Hipótesis

1.4.1. Hipótesis general:

- Las eficiencias del carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado obtenidos a partir de la *olea europaea* (pepa de aceituna) serán diferentes.

1.4.2. Hipótesis específicas:

- Las características del carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado obtenidos a partir de la *olea europaea* (pepa de aceituna) serán distintas entre sí.
- La diferencia de las características del carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado obtenidos a partir de la *olea europaea* (pepa de aceituna) influenciará en la eficiencia de remoción de fosfatos.

1.5. Antecedentes investigativos

Enaime, G., Ennaciri, K., y Ounas, A.; Baçaoui, M.; Seffen, T. y Selmi, A. Yaacoubi, Facultad de Ciencias Semlalia, Universidad Cadi Ayyad, Marruecos, 2016. Desarrollaron el artículo de “Preparación y caracterización de carbones activados a partir de residuos de oliva por activación física y química: aplicación a la adsorción de carmín índigo”. Trabajo donde se realiza la preparación y caracterización de carbones activados obtenidos a partir de residuos de *Olea europaea* (pepa o hueso de la *Olea europaea*) por activación física y química para adsorber el colorante Carmín índigo presente en los efluentes de las industrias textiles, las cuales representan un potencial de contaminación debido a la toxicidad del colorante. Los resultados mostraron una gran eficiencia de remoción (masa adsorbente, 0,01 g; colorante concentración, 20 mg/l).

Driss Alami, Saloua Ben, Universidad de Granada, 2016. Desarrolla el trabajo de “Aprovechamiento de hueso de *Olea europaea* para la biosorción de iones metálicos”. Tesis donde se usó el hueso de *Olea europaea* para la biosorción de iones metálicos. Se utilizó dicha materia prima para obtener carbón activado y poder adsorber hierro en presencia de cromo, cadmio y arsénico. Se obtuvieron diversos resultados que van desde la remoción del hierro en presencia de cromo (+6), una disminución de remoción en el caso de Cd (II) y, por último, una precipitación del hierro cuando el As(V) estuvo presente en la solución.

Obregón Valencia, Daniel Cristopher, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2012. Desarrollo el trabajo de grado “Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de Aguaje y de *Olea europaea*”. Tesis de investigación comparativa del grado de adsorción del ion cadmio entre el carbón activado proveniente de la semilla de aguaje y el proveniente de la pepa (hueso) de *Olea europaea*. Los resultados mostraron que a una temperatura de 600°C de calcinación los carbones activados de ambas materias primas tenían una eficiencia elevada

para la remoción de Cd, obteniéndose valores de 27,39 y 26,23 mg/g⁻¹ para el aguaje y la *Olea europaea*, respectivamente.

Barreto Pío, Carmen Elizabeth, Universidad Nacional del Callao, 2013. Desarrollo el trabajo de grado “Obtención de carbón activado a partir de la pepa de la *Olea europaea* para adsorción de metales pesados (Pb, As) en efluentes líquidos “.Tesis de investigación donde se obtuvo carbón activado a partir de la pepa de la *Olea europaea* para la adsorción de metales pesados (Pb, As) en efluentes líquidos donde tuvo buenas eficiencias. Logró remover el 80 % Pb (II) y el 67,50 % de As (V) en soluciones acuosas.

Oliveira, M., Machado, A. V.; Nogueira, R. en el 2012 publicaron el artículo llamado “Phosphorus Removal from Eutrophic Waters with an Aluminium Hybrid Nanocomposite”. El artículo estableció que el exceso de fósforo (P) y nitrógeno (N) es la causa más común de eutrofización de los cuerpos de agua dulce; sin embargo, establecía que se debía remover en mayor porcentaje los fosfatos a los nitratos ya que este es el nutriente limitante para la proliferación de la eutrofización. Por lo tanto, el trabajo investigó la eliminación y recuperación de fosfato del agua utilizando un nanocompuesto híbrido recientemente desarrollado que contiene nanopartículas de aluminio (HPN). El HPN-Pr elimina 0.80 ± 0.01 mg P / g en un intervalo de pH entre 2.0 y 6.5. El mecanismo de adsorción fue descrito por un modelo de adsorción de Freundlich. El material presentó buena selectividad para el fosfato y puede regenerarse usando una solución diluida de HCl. Esta remoción generó una mejora en el agua en términos de eutrofización.

Awual, M. R. publico en el 2019 el artículo “Eliminación eficiente de fosfato del agua para controlar la eutrofización utilizando un nuevo adsorbente compuesto”. El artículo se centraba en la remoción de fosfatos para controlar la eutrofización. Dicha remoción era mediante el uso de un adsorbente compuesto de sílice y ligando mesoporoso que se caracterizó por comprender la porosidad ordenada en los marcos. La porosidad es la base de la funcionalidad del carbón activado; por lo que, el uso de la nanotecnología (microporos

en este caso) es viable para remover fosfatos de efluentes líquidos y así controlar la eutrofización de los cuerpos de agua.

Capítulo II. Marco teórico y conceptual

2.1 Fosfatos

Los fosfatos son minerales conformados principalmente por fósforo, el cual es un elemento natural que está presente en rocas minerales, ADN, ARN, y en muchas enzimas (por ejemplo: ATP, ADP, AMP), incluso se encuentra en los huesos y dientes de vertebrados ya que están constituidos por minerales de fósforo. Asimismo, se encuentran en la parte exterior de ciertos invertebrados (P_2O_5) (Martínez, 2013).

Por tal razón, el fósforo es uno de los elementos esenciales de la vida y está presente también en las plantas y animales, el cual llega a las personas por medio de la cadena alimenticia. Las utilidades del fosfato van desde su uso como nutriente hasta como químico de limpieza: en la agricultura ayuda a que las plantas no tengan un crecimiento retardado, en otras palabras, evita la reducción del crecimiento celular y de la expansión foliar así como de la fotosíntesis y de la respiración (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación - FAO, 2007); además, hace que las semillas y los granos sean de mayor tamaño. En la industria de detergentes, mejora la eficiencia de limpieza de los detergentes al ablandar el agua.

Los compuestos de fosfatos más importantes que se encuentran en cada actividad son:

- Fertilizantes: los fosfatos son ampliamente usados en la síntesis de fertilizantes como es el caso del fosfato diamónico $(NH_4)_2HPO_4$ o el fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$.
- Industria alimentaria: fosfato disódico (Na_2HPO_4) es usado como anticoagulante alimenticio.
- Limpieza: fosfato trisódico (Na_3PO_4) se puede utilizar para producir detergentes o como ablandador del agua.

En la naturaleza, las plantas absorben el fósforo que se encuentra en el suelo, pero en muchos casos no se encuentra disponible debido a la poca cantidad para el tipo de cultivo que se dé; por lo que, se debe agregar fertilizantes. La producción de fertilizantes

transforma el fósforo no soluble, presente en las rocas fosfóricas, en iones que son aprovechables por la planta: ion ortofosfato primario (H_2PO_4^-) y a ion fosfato secundario (HPO_4^{2-}) (Sultenfuss, J.; Doyle, W., 1999).

Por otra parte, las mayores reservas de yacimientos de fósforo, casi el 90%, se encuentran en países como Marruecos, China, Sudáfrica, Jordania y los Estados Unidos (Cho, R., 2013), mientras que, los países con mayor demanda de fertilizantes son los latinoamericanos; por lo que, la demanda de fertilizantes en el Perú es una salida de dinero.

En la industria de la limpieza, los fosfatos están presentes en los detergentes de polifosfatos y, el principal componente es el tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Su accionar produce que las manchas de la ropa puedan ser removidos por el ion trifosfato ($(\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-\text{PO}_3)^{5-}$) (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, 2007). Asimismo, el tripolifosfato de sodio y otros aditivos de fosfatos, llamados también como formadores de fosfatos, son compuestos que actúan de las siguientes formas (Romero, R., 2006):

- Ablandador de agua, eliminador de suciedad y bacterias al evitar incrustaciones del calcio y magnesio.
- Tensoactivador auxiliar y corrector de alcalinidad el cual ayuda al silicato sódico a cumplir su rol de humectación, emulsificación, poder buffer, defloculación. Poder secuestrante y suavizador.
- Otorgador del pH alto necesario para el agua de lavado.
- Eliminador de las grasas y polvo de la ropa dejándolos en suspensión para su fácil retiro.
- Afecta a los iones de calcio y magnesio del agua dura.

Además, algunos detergentes usan el pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) como el de potasio ya que tienen la ventaja de hidrolizarse a menor velocidad que el tripolifosfato de sodio (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, 2007).

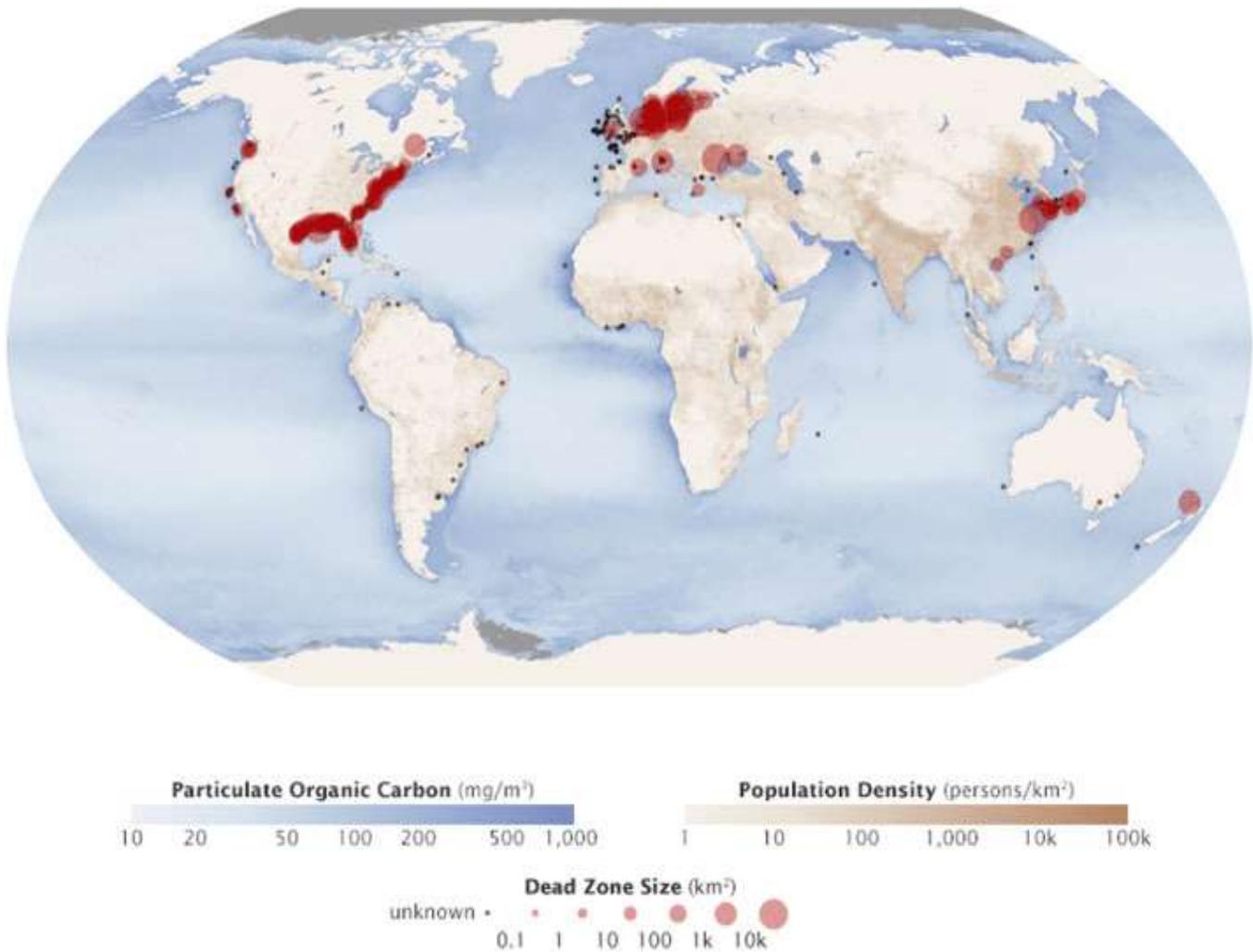
Por consiguiente, dichos iones de fosfatos llegan finalmente al ambiente por medio de los efluentes domésticos. Actualmente existen presentaciones de detergentes sin fosfatos, estos son reemplazados por otros químicos (zeolitas, entre otros), pero de los cuales, aún no se tiene en claro los alcances que puedan tener a largo plazo en el ambiente (Romero, R.; 2006).

Sea el origen de estos fosfatos, de alguna forma, la mayoría acaba en algún cuerpo de agua, sea salado o dulce, lo cual conlleva a que se genere un problema ambiental: la eutrofización.

En los últimos años, dicho problema ha crecido debido a la industria y a la agricultura, principalmente. En el 2008, la Agencia Espacial Estadounidense (NASA) realizó un estudio para ubicar zonas muertas en el planeta, zonas donde los cuerpos de agua se quedan sin vida debido al mayor aporte de nutrientes (fosfatos y nitratos). Este hecho provoca la proliferación de algas, la posterior muerte y descomposición de dichas algas y el agotamiento del oxígeno, lo cual, mata a los peces y a los animales que viven en el cuerpo de agua afectado (Carpenter, S., 2008). En la siguiente figura (Figura 1) se muestra los resultados obtenidos por los colaboradores de la NASA:

Figura 1

Mapamundi de las Zonas Muertas.



Nota. Los círculos rojos señalan la ubicación y tamaño de las zonas muertas y; los puntos negros, las zonas observadas cuyo tamaño es desconocido. El azul más oscuro indica los lugares con mayor riesgo de convertirse en zonas muertas, (Simmon, R. y Allen, J.; 2010).

Este incremento de zonas muertas se debe, además del incremento de nutrientes (nitratos y fosfatos), al cambio climático y emisiones de CO₂. Sin embargo, Schindler, en el 2008, indicó que el único factor limitante en la eutrofización son los fosfatos y no los nitratos. Este fue el resultado que obtuvo en un estudio in situ de 37 años, donde se observó que la eliminación de nitratos no disminuía la proliferación de algas, mientras que la de fosfatos sí.

Por otro lado, otra fuente de aporte se debe al ciclo natural del fósforo la cual se mantiene en constante flujo, siendo los mayores reservorios, con tiempo de permanencia breves, los suelos, océanos profundos y los sedimentos marinos someros. Los principales

flujos están comprendidos entre la superficie del océano y la biota oceánica, entre los suelos y la biota terrestre y, el 90% del fósforo en movimiento se recicla en dichos flujos (Martínez, 2013). Asimismo, en el agua, la mayor cantidad de fósforo se encuentra en las superficiales que en las subterráneas debido a la presencia de suelos y sedimentos, las cuales son elementos con que el fósforo se une (Correli, 1998). La compensación del fósforo al ciclo superficial está a cargo del vulcanismo debido a la unión del fósforo con las rocas minerales (Martínez, 2013).

Las partículas de fósforo, una vez en el agua, liberan fosfatos y fosfatos orgánicos. Otros, pueden hidrolizarse química o enzimáticamente a ortofosfato, las cuales son asimiladas por bacterias, algas y plantas. Dichas partículas llegan al fondo del cuerpo acuático, en los sedimentos, donde son liberados a la columna de agua debido a que los microorganismos consumen los compuestos orgánicos de dichos sedimentos. Esta es la razón por la cual las partículas de fósforo no se encuentran inertes en los cuerpos de agua (Correli, 1998).

En lagos, lagunas o humedales, la eutrofización desencadena que las aguas profundas del cuerpo del agua pierdan el oxígeno disuelto en ellas debido al mayor crecimiento primario, lo que produce una mayor demanda de dicho oxígeno. Por el contrario, al tener niveles normales de fosfatos en el sistema (asimilación biológica, deposición), dichas aguas profundas permanecerían oxigenadas permanentemente y, el fosfato no consumido se depositaría en los sedimentos. Además, en los sistemas eutróficos, en temporada cálida y sin presencia de vientos, las aguas más cercanas a la superficie pueden volverse también anóxicas durante la noche. Lo que podría ocasionar que el fosfato que se encontraba en los sedimentos se libere a la columna de agua (Correli, 1998).

2.2 Pepa de *Olea Europaea*

2.2.1 *Olea Europaea*

La *Olea europaea*, cuyo nombre común es aceituna, corresponde a una planta de forma ovoide de tamaño medio, 1 a 4 cm de longitud, y de 0.6 a 2 cm de diámetro (Guevara, 2015). Asimismo, cuenta con una variedad de 25 géneros y 600 especies (Besnard et al. 2009) y se ubica principalmente en zonas templadas y tropicales; la mayoría de las especies provienen de países europeos como España, Italia y Portugal.

Su valor nutricional, en base a 100 g de *Olea europaea*, es de la siguiente forma: hidratos de carbono 1 g, proteínas 0,8, calorías 150, fibra 2,6 g, y 1,73 g por cada 100 kcal (Guevara, 2015). En el Perú, el mayor uso de la *Olea europaea* corresponde a la producción de aceite de oliva, seguido de la aceituna de mesa, pero esta última es destinada para la exportación a países europeos.

2.2.2 Hueso de *Olea Europaea*

La *Olea europaea* está conformado por 3 partes:

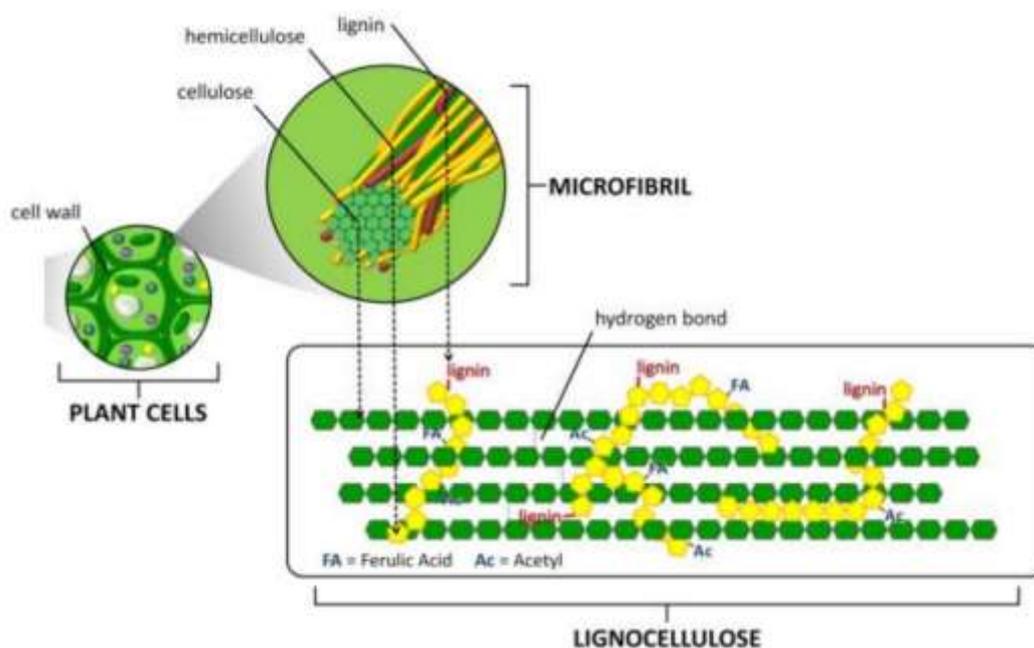
- Epicarpio: piel
- Mesocarpio: pulpa
- Endocarpio: hueso y semilla

El hueso está compuesto por carbono a un 51%; oxígeno en un 43%; hidrogeno a un 6%; nitrógeno a un 0.48% y por azufre en 0.04% y representa entre el 17-23% del fruto total (Alami, 2010).

De lo anterior, se observa que la *Olea europaea* tiene gran porcentaje de carbono en su composición. Asimismo, la *Olea europaea* posee otras características, ya sean morfológicas o composicionales, entre ellas se debe mencionar a los componentes lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) ya que, gracias a ellos, se conoce si un material puede ser considerado como una buena materia prima para la obtención de carbones activados. En la siguiente imagen, se muestra como es la composición lignocelulósica de una planta:

Figura 2

Estructura del material lignocelulósico.



Nota. Se muestra la forma en que los componentes lignocelulósicos se encuentran en la planta (Ribeiro, et al., 2016).

Cabe resaltar que, la presencia de los componentes lignocelulósicos en las plantas varía según el tipo de residuo. En las Tablas 1 y 2, se muestran las características del hueso de la *Olea europaea* y el contenido lignocelulósico que esta posee y su comparación con otros residuos agrarios.

Tabla 1

*Superficie (BET) y volumen de poros del hueso de la *Olea europaea*.*

S (BET) m²/g	Vmicroporo cm³/g	Vmacroporo cm³/g
0.060	0.034	0.163

Nota: Adaptada de (Martín-Lara, M. A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., & Tenorio, G., 2009).

Tabla 2

Contenido lignocelulósico de residuos agrarios en base seca.

Materia Prima	Celulosa	Lignina	Hemicelulosa	Cenizas
Hueso de <i>Olea Europaea</i>	24.80	41	34.20	1.62
Madera de Árbol	40-50	26-34	15-34	1.00
Begazo de Caña de Azúcar	32-44	19-24	--	2-5
Bambú	26-43	21-31	--	2-5

Nota: Adaptada de (Alami, 2010).

Como se puede observar, el hueso de *Olea europaea* tiene los componentes como hemicelulosa y lignina en gran cantidad; mientras que, en el caso de la celulosa, la pepa de aceituna tiene un porcentaje medio a comparación de otros residuos. La importancia de la presencia de estas características radica en que, para que un material sea usado como carbón activado, este debe poseer dichos requisitos (Alami, 2010).

2.2.3 Producción de *Olea Europaea* en el Perú

El Perú es un país productor de *Olea europaea*, a menor escala que otros países como España, debido al consumo de aceite de oliva que hay en dicho país, pero que, aun así, es exportador de aceituna para Francia, Inglaterra, Holanda e Italia (segundo mayor productor de aceite de oliva de calidad del mundo) (New York International Olive Oil Competition, 2017).

Las principales provincias productoras de la *Olea europaea* en el Perú son Tacna, Arequipa, Ica y Moquegua y, los años de mayor y menor producción para exportación fueron el 2014 con 47 millones de dólares y 2016 con 32.5 millones de dólares, respectivamente.

En el 2017, la Agencia Peruana de Noticias indicó que el valor de las exportaciones de aceituna de mesa es 21.9 millones de dólares, lo que representa 16,470 toneladas de aceituna. En ese sentido, tomando en cuenta que cada millón de dólares equivale a 752

toneladas aproximadamente, y cada tonelada de Olea europaea produce un aproximado de 20% de pepa (entre 17-23% del fruto en total, según Alami); en el 2014 se tuvo una producción 7068.8 toneladas de pepa de Olea europaea; mientras que, en el 2016 la producción fue de 4888.25 toneladas.

Continuando con el panorama, en el 2022 Fresh Fruit indicó que, las exportaciones de aceituna sumaron 40,660 toneladas por un valor de US\$ 50 millones (dato hasta octubre de 2022), teniendo un incremento en base al año 2021. Los principales países destinatarios de las exportaciones fueron los siguientes:

- Brasil: las remesas sumaron 20,118 toneladas por US\$ 27 millones, 75% más en volumen y 67% más en valor en comparación a similar periodo el año pasado.
- Chile: alcanzaron las 15,869 toneladas por US\$ 12 millones, 16% menos en volumen y 18% menos en valor.
- Estados Unidos: sumaron 2,078 toneladas por US\$ 6 millones, 9% mayor en volumen y 8% mayor en valor.

En el siguiente gráfico, se muestra el comportamiento y la comparación de exportaciones de aceituna entre el año 2021 y 2022:

Figura 3

Dinámica de las exportaciones de aceituna entre el año 2021 y 2022.



Nota. Gráfico que muestra el comportamiento de las exportaciones de aceituna entre el año 2021 y 2022, (Fresh Fruit).

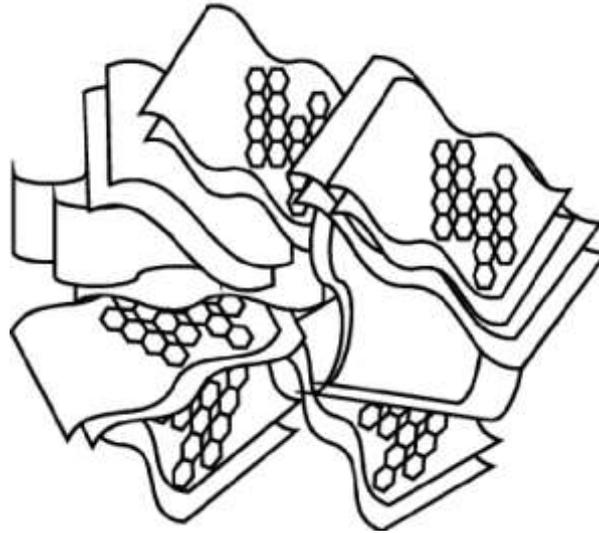
2.3 Carbón activado

Se llama carbón activado a todo material carbonoso que ha tenido que pasar por un proceso de activación, el que puede ser físico, químico o mixto; para producir un carbón con una alta porosidad, entre otras características (Rouquerol et al., 2014).

El cuerpo de un carbón activado posee una estructura microcristalina la cual se debe al grafito contenido. Las láminas tipo grafito de pequeño tamaño del carbón están acompañadas de otras estructuras con imperfecciones, las cuales, explican la red tridimensional característico de este tipo de carbones. De esta forma, es que se forman espacios y canales entre las láminas. En la imagen 4, se puede observar la estructura descrita.

Figura 4

Representación de la estructura de un carbón activado.



Nota. Gráfico que muestra los espacios y canales que característicos de un carbón activado, (Stoeckli, H., 1990).

Es importante conocer las características de los carbones activados para que se pueda analizar la eficiencia de adsorción entre carbones de diferentes orígenes y/o diferentes tipos de activación u otras diferencias entre ellas. Entre las características que se deben estudiar cuantitativamente tenemos a (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006):

- Porosidad.
- Área superficial específica.
- Capacidad de adsorción.
- Los sitios de alto potencial de adsorción.
- La polaridad de la superficie del adsorbente de carbono.

Por otro lado, se ha determinado que la composición elemental de un carbón activado típico es 88% carbono, 0,5% H, 0,5% N, 1% S, y de 6 a 7% O; el resto son elementos inorgánicos (Paredes, A., 2011).

2.3.1 Porosidad

La porosidad es el sistema de espacios libres que se encuentran en un sólido (conocido comúnmente como huecos). Dichos espacios tienen una distribución no uniforme donde se pueden encontrar a los poros juntos o separados a distancias de diferentes tamaños (Horacio, R., 2004). Cuando se habla de porosidad, el volumen de porosidad determina la cuantificación ya que mide los espacios que tiene los poros del carbón activado. Asimismo, la superficie de porosidad proporciona, adicionalmente, la composición química de los poros (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006).

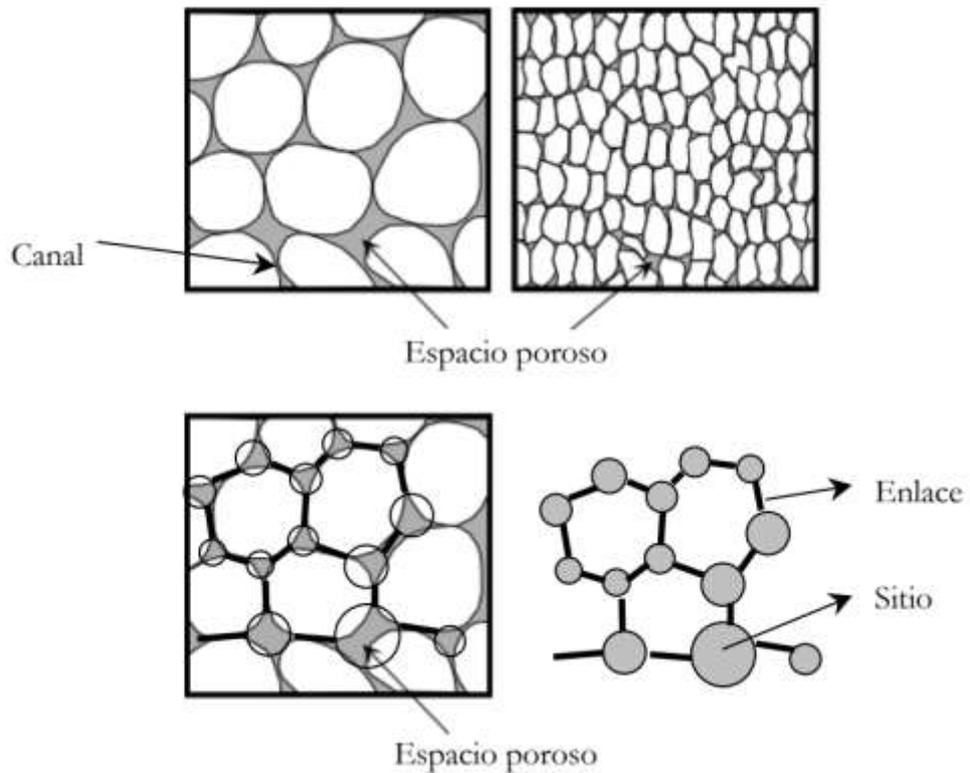
Por otro lado, la porosidad refleja otras características como son la geometría, topología y tamaño del carbón activado (Horacio, R., 2004). Estas características de la porosidad son influenciadas por el material usado para la obtención del carbón activado; así como, el método de activación. La geometría nos indica la forma, rugosidad y tamaño de los poros; mientras que; la topología, la conexión entre poros (Horacio, R., 2004).

El área superficial de la porosidad tiene tamaños variados, el cual puede oscilar entre los 800 a 1500 m²/g; mientras que, el volumen oscila entre 0,20 a 0,60 cm³ /g (Paredes, A., 2011). En ese sentido, el tamaño de los poros ha sido clasificado en 3 grupos, según la IUPAC:

- Microporos: $r < 1\text{nm}$
- En este tipo de poros, no existe la condensación capilar y la energía de adsorción es la mayor de los tres tipos de poros.
- Mesoporos: $r 1\text{-}25\text{nm}$
- En este tipo de poros, la condensación capilar y las isothermas de adsorción muestran la formación de un ciclo de histéresis.
- Macroporos: $r 25 - 50000\text{nm}$
- Este tipo de poros no tiene gran relevancia, en comparación del micro y mesoporo, en el porcentaje que aporta al área superficial del carbón.

Figura 5

Características y propiedades de la porosidad.



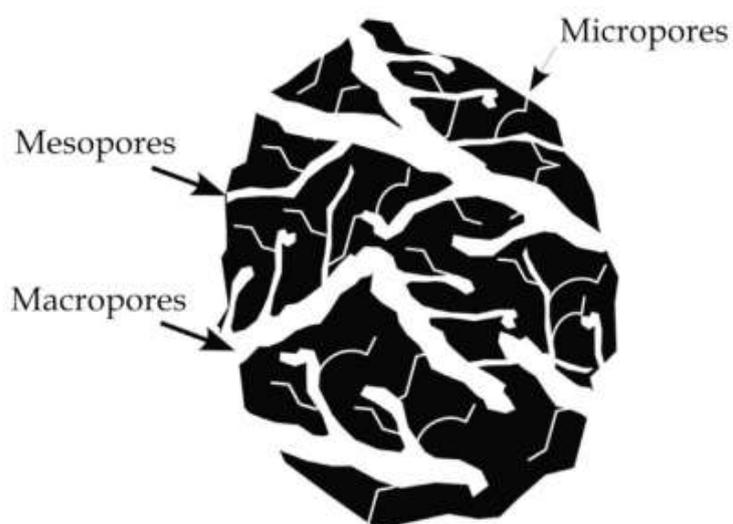
Nota. Se muestra las características que tiene la porosidad, como la asociación del espacio poroso y los canales a los sitios y enlaces respectivamente, (Horacio, R., 2004).

La clasificación de las características y propiedades de la porosidad de un carbón activado de origen orgánico es un reto ya que no se ha encontrado un método para establecer las aplicaciones propias de cada origen (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006). No obstante, se sabe que la adsorción y el transporte de fluidos, a través del carbón activado, está influenciado por la distribución de los poros. Para esta caracterización se usan métodos de medición del tamaño del poro, como el de Experimentos de adsorción-desorción; la Porosimetría de Mercurio; el SAS (small-angle scattering) y la NMR (nuclear magnetic resonance), de las cuales las más usados son las 2 primeras debido a su menor costo de aplicación (Horacio, R., 2004).

Asimismo, la porosidad influye en la capacidad de retención del adsorbato (material adsorbido) dentro del carbón activado; al mismo tiempo, el intra e interdifusión de dicho adsorbato influye también en la adsorción; por lo que, se ha determinado la necesidad de maximizar la porosidad de los carbones activados para evitar que los adsorbatos se desprendan en un tiempo relativamente corto (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006).

Figura 6

Presencia de las 3 clasificaciones de tamaño de poros en un carbón activado.



Nota. Se muestra la presencia de los 3 tamaños de poro y cómo forman los túneles dentro del carbón activado, (Hassan, H., 2015).

2.3.2 Vida útil

Conocer la vida útil de un carbón activado es esencial para determinar la mejor opción la elección del mismo. Esto quiere decir que, se preferirá un carbón cuyo origen o método de activación que produzca un mayor tiempo de vida útil.

Para medir este parámetro se hace uso de las curvas de avance. Estas curvas son graficas donde se muestra la relación entre la duración de la adsorción y la concentración del adsorbato en la solución. Para estas graficas se usan las isotermas de equilibrio y la cinética de los procesos de adsorción (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006).

2.3.3 Área superficial específica

Área libre o expuesta que reacciona o tiene capacidad de adsorción y que se cuantifica, normalmente, a través del área por gramo del carbón activado (m^2/g) (Gonzales, H. y Teruya, R., 2004). Característica usada y representativa para la determinación de la adsorción de un carbón activado. Se mide como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa o volumen (S_m). Tiene un rango de 2000- 3000 m^2/gr (Horacio, R., 2004).

Además, es importante conocer la superficie del carbón activado para poder identificar la cantidad de superficie que podrá ser usado como lugar de adsorción (Corona, L.; Sigüenza, A.; Ubici, V.; Gómez, E. y Ortega, W., 2015).

2.4 Adsorción

Para explicar lo que es adsorción, se deben esclarecer tres términos:

- Adsorción: proceso de adherencia de impurezas halladas en un líquido o gas por medio de un material carbonoso.
- Adsorbato: elemento adsorbido en el sistema de adsorción.
- Adsorbente: material que adhiere impurezas a la superficie de sus poros.

Asimismo, existen 2 formas de adsorción: las físicas y químicas. Para cada una de ellas, la forma de adsorción es diferente debido a las características de sus grupos aromáticos (Bansal, R.C. y Goyal, M., 2005).

2.4.1 Adsorción física

Los grupos aromáticos tienen un desarreglo configuracional; el cual, es percibida en el esqueleto de los carbonos al cambiar la configuración de la nube electrónica. Esto trae como consecuencia la presencia de electrones desapareados y una valencia insaturada, la cual buscará los electrones de la molécula para adsorber con la finalidad de saturarse.

El adsorbato y adsorbente estarán unidos por las fuerzas de Van Der Waals, lo que ayuda a que dichas uniones se rompan al realizar cambios en la temperatura, presión o concentración (Martín, J.M., 1990).

2.4.2 Adsorción química

En este caso, se generan sitios activos en la superficie del carbón debido a que en los bordes de los grupos aromáticos se forman grupos funcionales superficiales conteniendo formas como C-H o C-O. Finalmente, dichos sitios activos influenciarán en las propiedades catalíticas y reactivas del carbón activado en gran medida.

Por otro lado, la adsorción es expresada en diferentes términos como se presenta a continuación (Imagen 1) (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006):

Isoterma de adsorción. - es la relación de adsorción para los casos de gases en función de presión a temperatura constante. En la Imagen (1a), se observa las variaciones de las extensiones de adsorción (n^a en mmol g⁻¹) con la presión relativa (p/p^0) del adsorbente a temperatura constante.

En este caso, existen 2 tipos de adsorción (Departamento Físicoquímica, 2009):

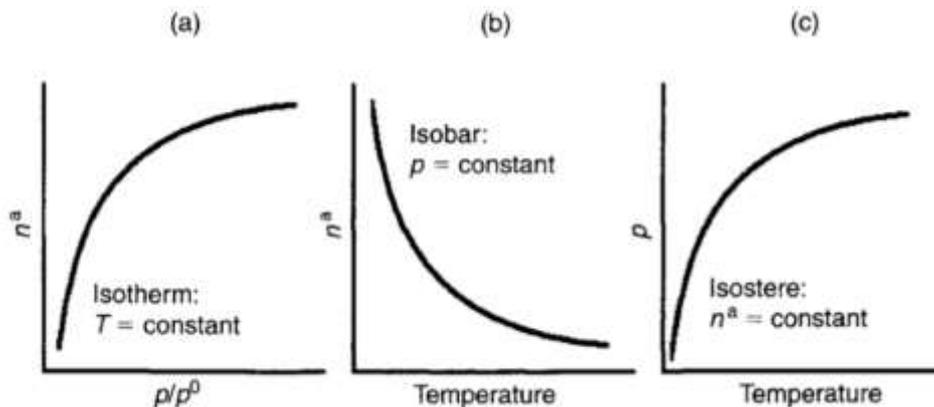
- Adsorción física: (fisisorción): fuerzas de van der Waals, $\Delta H \sim 20$ KJ/mol, reversible \Rightarrow desorción \Leftarrow si $T \uparrow$ y $P \downarrow$, no es de naturaleza específica (sitios activos), formación de multicapas, el adsorbato conserva su identidad.
- Adsorción química (quimisorción): fuerzas análogas al enlace químico (atracción entre iones opuestos o coulombicas, coordinadas o covalentes), ΔH (100-500) KJ/mol, irreversible \Rightarrow no hay desorción \Leftarrow si $T \uparrow$ y $P \downarrow$ a menos que sean cambios muy drásticos, es de naturaleza específica (sitios activos), formación de monocapas, el adsorbato pierde su identidad debido a que hay una rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimiadsorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase original gaseosa.

Isobara de adsorción. - La isobara de adsorción es un gráfico entre la cantidad adsorbida y la temperatura (T^0) del adsorbato a presión constante. La adsorción disminuye con el aumento de la temperatura debido a que las fuerzas de atracción entre los dos se debilitan (Figura b.1).

Isóster de adsorción. - caso en donde se varía la temperatura y presión relativa del adsorbente para que la cantidad adsorbida del adsorbato no varíe. (Figura 1.c).

Figura 7

Definiciones de términos utilizados para describir los fenómenos de adsorción.



Nota. Comportamientos de la capacidad de adsorción de un adsorbente al estar influenciado por diferentes parámetros como temperatura y presión, (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006).

Para la valoración de la capacidad de adsorción de un carbono, es necesario conocer la presencia de oxígeno en el carbono; así como el que se encuentra unida al borde debido a que, al tener contacto con el oxígeno, el carbón sufre de un fenómeno llamado Envejecimiento, lo que significa que la capacidad de adsorber las moléculas se reducirá (Universidad de Sevilla, 2009).

Este oxígeno está presente en los carbones activados al igual que el hidrógeno, nitrógeno, azufre y otro componente mineral propio de la naturaleza del origen del carbón activado. Como se sabe, se puede obtener carbón activado a partir de restos orgánicos como cáscaras de naranja; de coco y; en el presente, de pepas de *Olea europaea*, y de

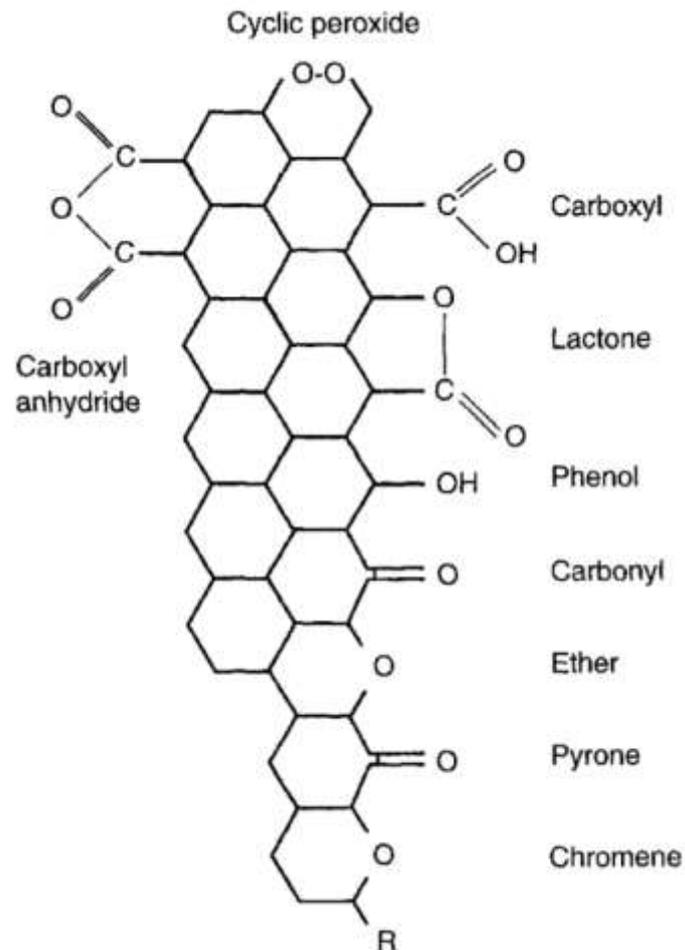
otro tipo de restos como son las llantas. A dichos elementos químicos se les conoce como heteroátomos (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006).

No solo el oxígeno es un parámetro que influye en la capacidad de adsorción, los demás elementos mencionados también tienen influencia en otras propiedades del carbón, pero en pequeña medida. Estos elementos, a excepción del hidrógeno, se encuentran ubicados en el interior del carbón o unidos a los átomos del borde: en las capas de grafeno y de los anillos dentro de dichas capas (Marsh, H.; Rodríguez, F., 2006). Sin embargo, lo más esencial es el oxígeno unido a los bordes ya que es el que afecta a la adsorción.

Es así que, no sólo el oxígeno se debe cuantificar sino también sus diversas formas, conocidos también como complejos de oxígeno en la superficie (Rodríguez-Reinoso, 1998). Dichos complejos son presentados en la Imagen 2.

Figura 8

Estructuras de grupos funcionales de oxígeno en superficies de carbono.



Nota. Se muestra los complejos de oxígeno que afectan a la adsorción del carbono activado, (Rodríguez-Reinoso y Molina-Sabio, 1998).

Asimismo, los complejos de oxígenos varían en relación al agente oxidante lo cual afecta a la basicidad o acidez del carbono activado (Moreno-Castilla C, Lopez-Ramon MV, Carrasco-Marin., 2000).

El modelo más usado para conocer el proceso de adsorción es el de Langmuir, propuesto entre 1915 y 1918, donde se estudia la adsorción de una molécula a través de un sólido microporoso (Masel, 1996).

El modelo consiste en predecir, en función a la presión del fluido, cuanto gas puede ser adsorbido. El modelo usa constantes de velocidad (K_a y K_d) para los procesos de

adsorción y desorción, respectivamente, cuando en el sistema se encuentra un equilibrio dinámico entre dichos procesos.

Finalmente, cuando se estudia la remoción de fosfatos a través del uso de carbones activados, se requiere conocer la literatura relacionada al tema. En ese sentido, se presenta una tabla de porcentaje de adsorción de carbones activados con diferentes orígenes, en el cual, el adsorbato son los fosfatos.

Tabla 3

Eficiencia de remoción de fosfatos de carbones activados de distinta materia prima.

	AUTORES	AÑO	MATERIA PRIMA	TIEMPO (min)	DOSIS (g/L)	% ADSORCIÓN
TESIS	Isla Javier, Fiorella Giovanna	2018	Prunus pérsica (Durazno)	120	6	92.11
TESIS	Angie Vanessa Cantor Forero y Laura Sofía Castañeda Domínguez	2018	Saccharum officinarum (caña de azúcar)	22	367.6	97.18
ARTICULO	Jerson Chuquimboques Marrero; A, Jorge Vergara Rojasa y Jorge Mendoza Bobadilla	2018	Saccharum officinarum (caña de azúcar)	240	1	94.6
ARTICULO	R. Aragón-Monter, J. Ramírez-Godínez, C. Coronel-Olivares, C. Lucho-Constantino y G. Vázquez-Rodríguez1	2013	Cocos nucifera (cascara de coco)	4 días	3	62.6

Nota: fuente propia.

2.5 Isotermas de adsorción

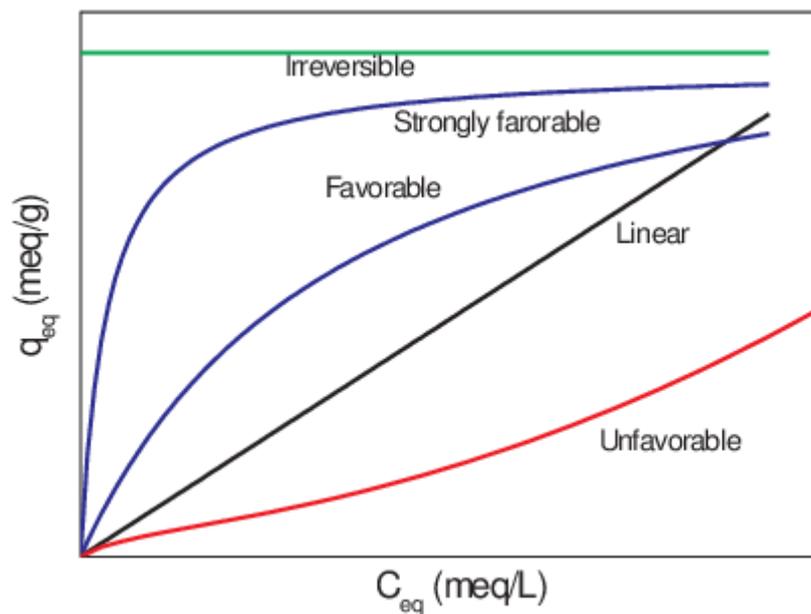
Función matemática representada por una curva, la cual resulta de relacionar la concentración de equilibrio de un soluto en la superficie de adsorbente (q_e) con la concentración del soluto en la solución (c_e) (Sahu, O., & Singh, N.; 2019). Las isotermas tienen diversas ecuaciones que permiten analizar parámetros experimentales de equilibrio de adsorción. En el campo de la remoción de partículas en solución, las isotermas más usadas son las de Freundlich y Langmuir (Wu et al., 2009). Y, los datos que aportan son el volumen de poros del adsorbente, el área superficial y la distribución por tamaño de poros.

2.5.1 Clasificación general

La clasificación está en función del comportamiento de la convexidad (hacia arriba - desfavorable o, hacia abajo - favorable). Para ello, se obtiene la relación la cantidad adsorbida (q_{eq}) y la concentración del fluido (c_{eq}). En el siguiente gráfico, se muestran los tipos de isothermas:

Figura 9

Clasificación de las isothermas de adsorción.



Nota. Gráfico donde se observa la relación entre la cantidad adsorbida (q_{eq}) y la concentración del fluido (c_{eq}). Fuente: Barros, D.; Arroyo, P.; Silva, E. (2013).

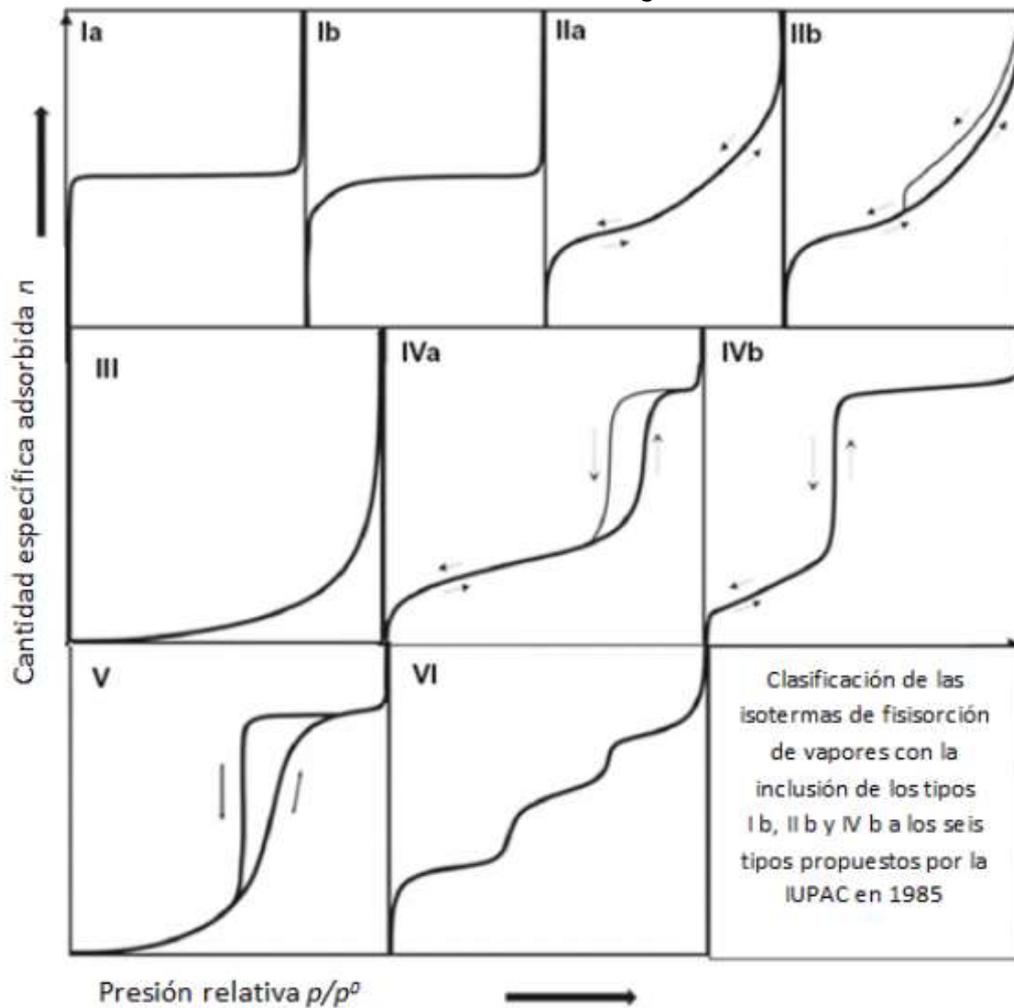
Como se observa en la Imagen 9, la línea irreversible indica que la cantidad adsorbida es independiente de la concentración hasta en valores muy bajos. El comportamiento lineal indica que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración del fluido. Asimismo, en la de No Favorable, cóncava hacia arriba; se obtienen bajas cargas sólidas debido a que conduce a zonas de transferencia de masa muy largas en el lecho, este tipo de comportamiento es inusual.

2.5.2 Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas

Relación entre la cantidad adsorbida (n_{ad}) a distintas presiones relativas (P/P_0) a una temperatura constante. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isotermas de adsorción en seis tipos, pero en el año 2014 Rouquerol incluyó 3 tipos adicionales:

Figura 10

Clasificación de las isotermas de adsorción de gases de la IUPAC.



Nota. Clasificación original de la IUPAC sobre isotermas de adsorción, incluyendo la propuesta de Rouquerol. Fuente: Rouquerol, 2014.

Tipo I – Isoterma de Langmuir. Presentes en sistemas microporosos con fuertes interacciones adsorbato-adsorbente. A presiones relativas altas, la cantidad absorbida

aumenta rápidamente hasta que hay un comportamiento cóncavo hacia el eje de las presiones relativas.

Tipo II. Tres zonas visiblemente distintas respecto a la concavidad. A primera cóncava hacia el eje de las presiones relativas; la segunda, relación proporcional entre la cantidad adsorbida con la presión relativa y; la tercera, aumento rápido de la cantidad adsorbida con respecto al acercamiento de las presiones relativas a la unidad.

Tipo III. Característica de sistemas con interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente. Para obtener una adsorción apreciable, se debe aumentar la presión relativa.

Tipo IV. Característico de sólidos mesoporosos. Debido a la diferencia entre velocidades de adsorción y desorción, presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia al llenado y vaciado de los poros por dichas rutas: adsorción y desorción.

Tipo V. también se presenta el ciclo de histéresis. Además, presenta 2 comportamientos marcados: a presiones relativas bajas, la curva es convexa hacia el eje de las presiones (débil interacción adsorbato-adsorbente); presiones relativas altas, la afinidad aumenta.

Tipo VI – Isoterma Escalonada. Presentes en sistemas en los que se produce un cambio de densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a cierto valor de presión relativa.

2.5.3 *Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido*

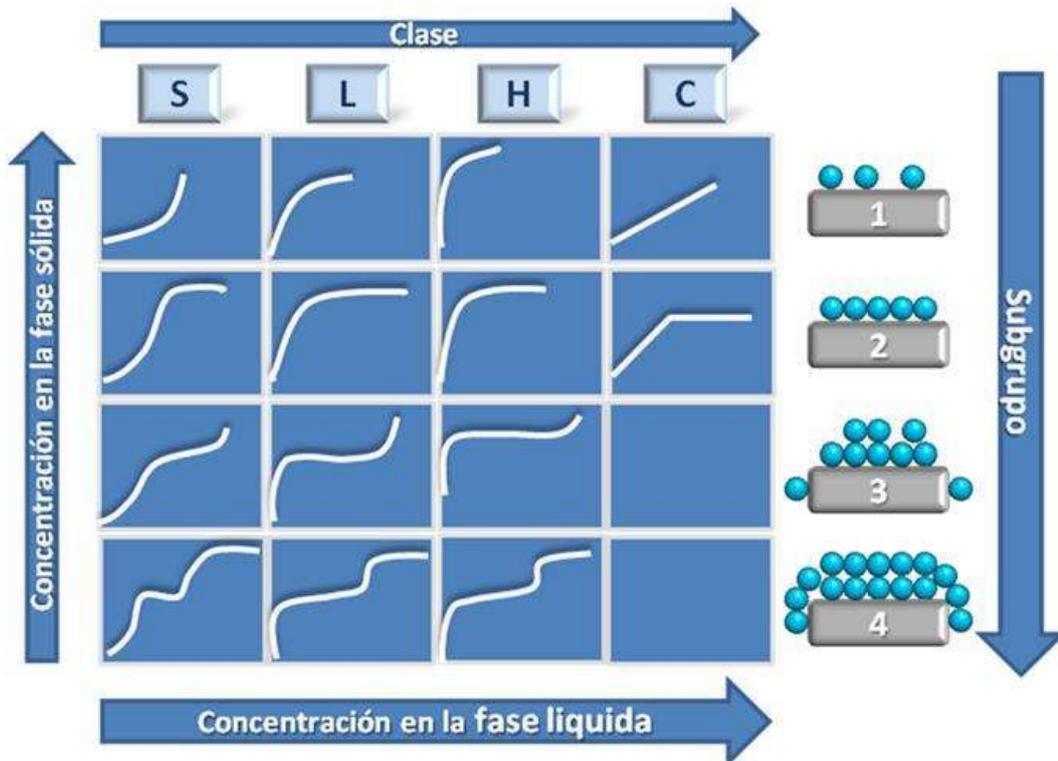
Sistema con mayor complejidad que el de sólido-gas debido a la participación del solvente en el proceso de adsorción, presentándose así una adsorción cooperativa donde los centros activos del adsorbente son disputados para ser ocupados por el/los solutos.

Las isotermas se forman por la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (q_e) versus la concentración del soluto en el equilibrio (C_e) y la clasificación se

basa en la propuesta Giles y Smith (1974): 4 modelos basados en el comportamiento inicial de la isoterma (S, L, H y C).

Figura 11

Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción.



Nota. Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción. Fuente: Giles y Smith, 1974.

Tipo S – S shape: la pendiente de la curva aumenta con la concentración en equilibrio. Este comportamiento corresponde a la adsorción cooperativa.

Tipo L – Langmuir: la pendiente de la curva disminuye con el aumento de la concentración del adsorbato, debido a que la disponibilidad de los centros activos disminuye. El presente comportamiento es común en adsorción en fase líquida.

Tipo H – High affinity: alta cantidad adsorbida aun con concentraciones de equilibrio bajas, la afinidad entre adsorbente y adsorbato es grande.

Tipo C – Constant: no hay variación con respecto a la concentración de adsorbato, típico en sistemas donde el adsorbato penetra con mayor facilidad en el adsorbente que el

disolvente, debido a la alta afinidad llega a regiones que todavía no han sido alcanzadas por el disolvente.

Los números indicados en la parte derecha indican cuán saturado está la superficie (subgrupo):

Subgrupo 1: saturación incompleta en la superficie.

Subgrupo 2: saturación completa, presencia de una meseta. Se presencia una barrera energética ya que hay una mayor afinidad entre el soluto y las moléculas del disolvente que la que hay con el adsorbato ya adsorbidas.

Subgrupo 3 aparece cuando aumenta la concentración, el cual produce nuevas superficies susceptibles de causar adsorción y no se ha completado la saturación.

Subgrupo 4: misma situación que el subgrupo 3, pero con la saturación completa.

Descritos las isothermas, se debe modelar dichos gráficos de adsorción con la finalidad de obtener características del carbón activado. El modelo más usado es la de la Isotherma de Langmuir.

2.5.3.1 Isotherma de Langmuir

Isotherma que describe el equilibrio que hay entre el adsorbato y el sistema adsorbente, en el cual, la adsorción es limitada a una capa molecular durante o antes de que se alcance la presión relativa de unidad (Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L.; 2019).

Además, al ser teórica, usa la hipótesis de que los centros activos de adsorción son iguales y que no existe dependencia entre la existencia o no de posiciones próximas ocupadas con la capacidad de una molécula para unirse a la superficie. No hay interacciones laterales entre moléculas del adsorbato ya que la adsorción ocurre a nivel de monocapa (Lazo, J.; Navarro, A.; Sun-Kou, M; Llanos, B.; 2008).

La isoterma está representada por la ecuación:

$$q_e = \left(\frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \right)$$

Donde:

- q_m y b son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción, respectivamente.
- q_e es la concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1}).
- C_e es la concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1}).

Donde para hallar q_m y b , se usa la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e + \frac{1}{b q_m}$$

2.5.3.2 Brunauer-Emmet y Teller (BET)

Indica la superficie que le corresponde a un gramo de adsorbente (superficie específica), representada por la siguiente ecuación:

$$S = a_m W_m N_a 10^{-20}$$

Donde:

- S = superficie específica (m^2/gr).
- a_m = capacidad de monocapa (mol/gr).
- W_m = superficie que ocupa una molécula en la superficie (angstroms^2).
- N_A = número de Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6 Proceso de activación

La activación tradicional de los carbones se puede dar de tres formas:

- Activación física
- Activación química
- Ambos procesos.

La importancia de la elección de cada proceso se debe a que, al igual que el origen de cada materia prima, cada uno proporcionará características diferentes al carbón activado, entre ellas es la porosidad, área superficial, rendimiento (López, L., 2013).

2.6.1 Activación Física

Este proceso ofrece alta área superficial y una estructura de poros a tamaños moleculares al material carbonizado, debido a que aumenta el volumen y el diámetro de los poros del material carbonoso usado (Swiatkowski, A., 1998). Este proceso se obtiene por medio de reacciones endotérmicas no catalíticas (Wigmans, T., 1986).



En la ecuación, se muestra la reacción del material carbonoso usado con el CO_2 (reacción endotérmica).

En este proceso, el ambiente de la carbonización, o pirólisis, se debe encontrar en una atmosfera inerte (sin presencia de oxígeno), ya sea con nitrógeno o helio. Además, la temperatura de carbonización debe estar entre $700\text{-}800^\circ\text{C}$ (López, L., 2013); aunque, hay autores que indican que puede darse entre $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ con presencia de gases oxidantes como CO_2 , aire (Swiatkowski, A., 1998).

En este primer paso, en la carbonización se produce una descomposición del material causando que la presencia de oxígeno e hidrogeno presente vaya disminuyendo; lo que da paso a que los átomos de carbono formen uniones de microcristales (Barreto, C., 2013). Al formarse espacios libres, se da espacio para la presencia de alquitranes, entre otros residuos, lo que causa que no haya un adecuado ambiente para que el carbón tenga un buen rendimiento de adsorción (López, L., 2013).

En este punto, y para aumentar la capacidad de adsorción, se continúa con el segundo paso, el llamado proceso de activación. Aquí, se lleva el material a una atmosfera oxidante como oxígeno, como mencionaba Swiatkowski; a una temperatura de entre 700 y 1000°C . Con esto, se consigue reducir los tamaños de los átomos de carbono, abrir los poros, eliminar los residuos y los productos volátiles; aumentando la porosidad de la muestra y la superficie específica (López, L., 2013). Además, gracias a este tipo de activación, los carbones poseen una buena resistencia física (Yang, K., et al, 2010).

Asimismo, otros autores usan diferentes temperaturas para el proceso de la siguiente forma (Ioannidou O.; Zabaniotou A.; 2006):

- Temperatura de carbonización 400-850°C.
- Temperatura de activación 600-900°C.

Este tipo de activación tiene resultados con menor eficiencia de remoción que el mismo material activado químicamente.

2.6.2 Activación química

En este proceso se realiza el uso de químicos deshidratantes como $ZnCl_2$, K_2CO_3 , $NaOH$ o KOH , las cuales son impregnadas, al inicio del proceso, en el material a usar para que, posteriormente, sufra de una descomposición terminal. El objetivo de dichos químicos (agentes deshidratantes y oxidantes) es evitar que se formen alquitranes y compuestos volátiles tal y como sucede en la carbonización de la activación física.

El cloruro de zinc es uno de los químicos más usuales ya que produce buen rendimiento y alta porosidad en los materiales lignocelulósicos y aumenta la distribución de los microporos (Caturla, F., 1991). Asimismo, este químico aumenta el área superficial del precursor no impregnado.

En este tipo de activación química, los procesos de carbonización y activación se realizan simultáneamente, y la carbonización se da en una atmósfera inerte (nitrógeno o helio).

Las ventajas de este activación química son (Yang, K., et al, 2010):

- Un único proceso.
- Mayor área superficial.
- Mayor porosidad
- Mejor estructura porosa.
- Bajas temperaturas.
- Activación en corto tiempo.

Los parámetros mencionados se ven influenciados por el agente activador y por el grado de impregnación. Asimismo, la temperatura y el tiempo tienen influencia, pero en menor grado.

En el caso de la activación con cloruro de zinc, la impregnación con este químico produce una reacción de hidrólisis, lo que conlleva al hinchamiento de las partículas y a su posterior debilitamiento estructural, inhibiendo, paralelamente, la formación de los alquitranes. Asimismo, el cloruro de zinc cumple otra función durante la activación: al entrar en contacto con el precursor, este químico ocupa un volumen en él, lo que ocasiona que la partícula no se contraiga durante el tratamiento térmico, este hecho explica la alta porosidad del carbón ya que luego de la carbonización, el material es lavado con la finalidad de retirar el químico, dejando libre el volumen mencionado (Caturla, F., et al, 1991).

Si bien lo que ofrece este tipo de activación es lo que se busca obtener, no es el método ideal. Esto debido a que algunos de los químicos deshidrantes involucrados son contaminantes los cuales son eliminados en el momento del lavado con agua neutra; por lo que, requerirían de un tratamiento de efluentes a nivel industrial. Para sacar provecho de las ventajas de la activación química, se puede recurrir a usar, en conjunto, a la activación física (Yang, K., et al, 2010).

2.6.3 Biocarbón

El biocarbón es un carbón vegetal resultado de la descomposición térmica con temperaturas bajas (inferiores de 700°C), dentro de un ambiente escaso de oxígeno (pirólisis), de alguna biomasa (restos de cáscaras de naranjas, de palta, de piña, de coco, entre otros) (International Biochar Initiative, 2012).

La degradación térmica de un biocarbón es un proceso determinante en la composición del mismo. La afirmación se debe a que, a medida que la temperatura aumenta, mayor es la proporción relativa de carbono aromático, esto se debe a que se forma una pérdida de compuestos volátiles como los oxialquilos a arilos y oxiarilos cuyas estructuras son semejantes a la del furano, los cuales se convierten en carbonos (Baldock

y Smernik, 2002). En esa línea, según Antal y Grønli, 2003, a una temperatura de 600°C existe una remoción de los elementos no carbonosos, lo que se llamaría carbonización.

Por otro lado, la pirolisis es el proceso mediante el cual se forman reacciones asociadas a la descomposición térmica, en ausencia de un medio oxidante, de los componentes de la biomasa, entre ellos tenemos a la lignina, celulosa y la hemicelulosa.

La lignina es un biopolímero con gran presencia en las plantas que se forma por reacción de la fotosíntesis, se ubica en la pared celular de la misma formando redes de lignina-hidratos de carbono. El contenido de lignina en las plantas varía desde un 6.1 a un 29% de presencia (*Oryza species*- paja de arroz y *Picea abies*-abeto noruego, respectivamente) (Gellerstedt & Henrinksson, 2008).

La celulosa es uno de los principales componentes de los residuos agrícolas. Se conoce que la degradación térmica se da a una temperatura entre 250 a 350°C, dicha degradación produce la formación de compuestos volátiles como alquitrán, ácidos, CH₄, CO, CO₂, H₂ y vapores de agua lo que ocasiona que el biocarbón sea amorfo y rígido (Novak et al., 2009).

La composición del biocarbón es semejante a la del carbón producido para combustible, con la diferencia que la primera presenta relaciones O/C mayores que el carbón mineral (Major, 2011). Dentro de las características fisicoquímicas, tenemos que el biocarbón es un cuerpo amorfo el cual tiene una superficie desordenada e intrincada, el cual puede brindar poros de distintos tamaños, de los que se podrían clasificar entre microporos hasta macroporos (Downie et al., 2009). Según McLaughlin et al., 2009, un biocarbón, cualquiera sea su origen, tiene como componentes a la materia volátil, materia residente (carbono fijado), humedad, ceniza.

Autores como Cantrell et al mencionan que, el uso de biocarbón aporta en el manejo de desechos ya que la materia prima de este tipo de carbón son restos que no tienen diversas opciones de ser reutilizadas.

2.6.4 Sonicación

La sonicación es el proceso mediante el cual se aplica energía del sonido, generalmente ultrasonidos, para perturbar las partículas de una muestra mediante la agitación.

La aplicación de este proceso se basa en dos fenómenos: la cavitación y la transmisión acústicas (Ambedkar B, Nagarajan R, Jayanti S., 2011). La cavitación es de tipo acústica debido a la propagación de ondas de presión en un medio líquido y se llama así a la formación de burbujas de gases y/o vapores dentro de un fluido, esto quiere decir que, el medio líquido se rompe para dar paso a dichas burbujas. Estas burbujas crecen al punto de colapsar a una mayor velocidad que la del sonido (a esto se le denomina implosión) , dando lugar a la emisión de ondas de choque (Gao, S., et al., 2014). Por otro lado, la transmisión acústica se refiere a las fuerzas físicas de las ondas sonoras que producen tal fuerza que iones y moléculas menores pueden ser desplazadas (Nyborg W., 1978).

La cavitación se presenta a frecuencias bajas, entre 20 y 40 kHz; mientras que, la transmisión acústica se produce entre 400 kHz y 1 MHz (Ambedkar B, Nagarajan R, Jayanti S., 2011).

Este proceso de sonicación es usado para diversos fines industriales o científicos, las cuales dependen de la frecuencia en la que se trabaje el ultrasonido. A continuación, se presenta dichas frecuencias y usos (Barceló, M. y Morey., S., 2003):

- Baja frecuencia (10 – 100 kHz): usado para procesos químicos, perforación, limpieza, soldadura.
- Media frecuencia (100 kHz – 10 MHz): usado en procesos terapéuticos.
- Alta frecuencia (1 – 10 MHz): usado en el campo de la medicina, en medidores del flujo de líquidos y/o gases en tuberías.

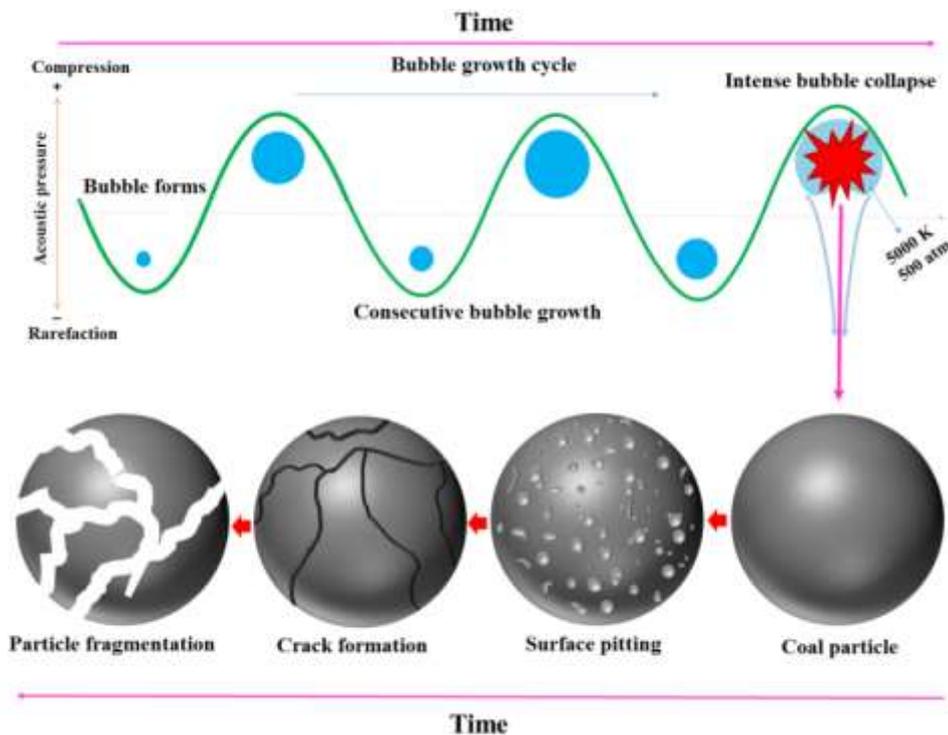
Según Ambedkar, la cavitación acústica produce una activación ultrasónica al destruir las fuerzas de atracción de las moléculas en la fase de solución, este hecho se

produce al transmitirse las ondas acústicas que producen la extensión y compresión, de forma alternada, de la estructura molecular del medio a través del cual pasan, a esas etapas se les conocen como rarefacción y compresión. La rarefacción es la etapa en la cual se produce una presión negativa que supera las fuerzas de atracción intermoleculares, en donde un volumen muy pequeño del medio líquido el cual forma pequeñas burbujas oscilantes. La compresión es la fase donde dichas microburbujas de gas son comprimidas al punto de colapsar o implosionar (Elbeshbishy & Nakhla, 2011).

A continuación, se presenta la siguiente figura que ilustra el proceso de sonicado:

Figura 12

Mecanismo ultrasónico de procesamiento de carbón.



Nota: Ultrasonic-assisted coal beneficiation: A review. Ultrasonics Sonochemistry, (Barma, Santosh Deb 2018).

La implosión de las burbujas transmite ondas de choque que, al entrar en contacto con las partículas del carbón, estas producen una especie de fragmentación de dichas partículas. La fragmentación se produce por la formación de picaduras en la superficie del carbón y por la formación de grietas que aumentan al tener un mayor tiempo de sonicación (Ambedkar B, Nagarajan R, Jayanti S., 2011).

Para la ruptura de enlaces entre las impurezas del carbón y la mejora del área superficial, se requiere la agitación y flujo del cuerpo, el cual se da por medio del colapso de las burbujas de cavitación y esto se genera por la fuerza de corte significativa que dicho colapso produce.

2.6.5 Características Físicoquímicas de los Carbones de Adsorción

Las características de un carbón de adsorción, ya sea como el área superficial, morfología, la química superficial, determinan la capacidad de adsorción ya sea en un medio líquido, gaseoso o sólido. Por tal razón, es necesario conocer dichas características de un carbón. A continuación, se describe las características inherentes a un carbón de adsorción:

a. Área superficial específica

El área superficial específica de un material carbonoso puede llegar a alcanzar los 3000 m²/g o, 300 veces su área inicial gracias al tipo de activación a la que sea sometido el material precursor (Pérez, A., 2012). Dicha medida llega a ser posible debido a que los carbones son materiales altamente porosos, donde, al haber mayor cantidad de área superficial, la cantidad adsorbida puede aumentar considerablemente ya que existiría mayor cantidad de número de centros adsorbentes en el adsorbato (León, M., 2012).

Esta propiedad es uno de los parámetros que influyen en la eficiencia de adsorción; por lo tanto, debe ser estudiado junto con las otras características para determinar la influencia que tienen en el porcentaje de adsorción de cada uno de los tipos de carbón comprendidos en la presente tesis.

b. Morfología

La morfología de un carbón de adsorción proporciona información acerca de la distribución espacial de los poros y espacios libres del material estudiado, el cual estará

influenciada por la superficie específica y el volumen de poros. Para su determinación, se usa el estudio Microscopía Electrónica de Barrido - SEM.

c. Química superficial

Los grupos funcionales de un carbón de adsorción influyen en la capacidad adsorbente del mismo ya que estos dan un carácter ácido o básico al carbón (Universidad de Sevilla, 2009). Esto se debe a que puede haber presencia de pequeñas cantidades de heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. Esta presencia puede conllevar a que el carbón pueda ser no eficiente en sustancias polares (Tello, G., 2018).

En esa medida, un carbón con grupos ácidos, tienden a liberar protones; mientras que, los grupos básicos hacen lo puesto. Por tal razón, es necesario conocer el punto de carga cero de cada carbón ya que esto ayudará en la mejora de la eficiencia de adsorción del carbón (Universidad de Sevilla, 2009).

d. Tamaño de poro

Como se ha mencionado, los tamaños de poro se clasifican en 3 tipos según el rango de diámetro en el que se encuentre el poro. La importancia de esta característica radica en que el adsorbato también tiene cierto tamaño, el cual debe ser menor al del poro del carbón para que pueda ingresar y ocupar un lugar en la superficie interna del carbón. En ese sentido, el área superficial y el tamaño de poro deben ser considerados de forma igual para asegurar la eficacia de ambos en la adsorción del adsorbato (Universidad de Sevilla, 2009).

2.6.6 Parámetros Influyentes en la producción del Carbón Activado

Las características fisicoquímicas de un carbón de adsorción dependen de diversos parámetros de interés, tal como el origen del material, tipo de preparación y/o por las condiciones de preparación como lo es la temperatura, concentraciones, tiempo de activación, químicos, tamaño de partícula, entre otros (Vargas et al., 2008). Entre los parámetros más conocidos, tenemos a:

a. Temperatura

Parámetro que se presenta en la etapa de carbonización. Tiene influencia en la superficie específica del carbón activado: a mayor temperatura mayor superficie. Esto se debe a que se disminuirá la cantidad de material volátil o derivados de alquitranes presentes en los poros del carbón. Dependiendo de la activación, la superficie específica puede alcanzar de 100 a 1000 veces el valor original (Gonzales, H. y Teruya, R., 2004). Sin embargo, no debe entenderse a este parámetro como infinito, en otras palabras, el incremento de la superficie tendrá influencia de la temperatura hasta cierto punto, siendo los 600°C la temperatura usual para la carbonización.

b. pH

El pH afecta la carga superficial del adsorbente; además, afecta la solubilidad del adsorbato; por lo que, la interacción del adsorbente y del adsorbato se ve afectada (Wu, J., et al, 2016). El efecto de pH variará para cada tipo de adsorbato. El lavado de la muestra carbonizada se realizó hasta alcanzar un pH neutro.

c. Impregnaciones

Factor que influye en la adsorción, pero no solo la adsorción en general, sino en lo que se quiera remover de la solución a tratar. Esto quiere decir que, dependiendo de la naturaleza del compuesto que se quiera adsorber, habrá cierto químico a impregnar. Por ejemplo, para la eliminación de olores se usa hidróxido sódico; para gases tóxicos como cloruro de cianógeno se recomienda usar sales de cobre y cromo; para purificación de agua, la plata (Prauchner, M.J. and F. Rodríguez-Reinoso, P., 2008).

De lo anterior, los parámetros como temperatura y pH fueron los mismos para las tres muestras de carbón. El parámetro de impregnación se puede decir que fue distinto ya que el carbón activado químicamente tuvo una impregnación de $ZnCl_2$ para su activación antes de la carbonización, para el caso del biocarbón y del biocarbón sonificado, estos fueron tratados con químicos como $Zn(NO_3)_2$ y con $Cu(SO_4)$. Estas impregnaciones variaron debido al tipo de carbón que sería obtener, el resto de los parámetros de

preparación, lavado, secado y los parámetros involucrados en la adsorción fueron los mismos para las tres muestras de carbón.

2.7 Usos Actuales del Carbón Activado

Los usos del carbón activado abarcan muchas industrias, desde los de alimento, metalurgia hasta tratamiento de aguas residuales y de emisiones.

Sin embargo, el uso más conocido del carbón activado es el de remover olores, color o componentes, en soluciones acuosas, que se quieran retirar. La finalidad es darle un mejor aspecto y sabor, como es el caso de la industria cervecera, vinos.

- **Metalurgia:** En este sector, uno de los usos del carbón activado es para la separación del oro y la plata de los otros minerales presentes en los conglomerados.
- **Refinería:** Usada para separar los compuestos de sulfuro de los combustibles líquidos.
- **Tratamiento de Aguas:** Usado para la remoción de compuestos orgánicos como inorgánicos de aguas residuales.
- **Farmacéutica y Química:** Uno de los usos en esta industria corresponde a la remoción del color de los componentes orgánicos. Dichos componentes pueden ser ácido galotánico, glicerol, botaina, etc (López, L., 2013).
- **Control de Emisiones:** Usado para la adsorción de solventes orgánicos y/o compuestos orgánicos volátiles, gases tóxicos, NOx provenientes de las emisiones de las industrias.

Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

3.1 Obtención de la pepa de aceituna

Se obtuvieron las pepas de aceituna de los residuos de una empresa productora de aceite de oliva. Al tener restos de carne, se tuvo que quitar dichos restos sin uso de químicos para evitar una influencia en la materia prima.

Se remojaron las pepas en agua durante 48 días. Luego, se quitó los restos de la carne de forma manual y se dejaron secar a temperatura ambiente por 1 día. Para quitar la humedad de las pepas, se llevaron a un horno de 100°C por 36 horas, evaluando los cambios de pesos cada 8 horas.

Finalmente, para obtener el tamaño de partícula deseada, se llevaron las pepas de aceituna a una molienda, en la cual se tuvieron que pasar las pepas 3 veces debido a la dureza de dicha materia prima hasta, finalmente, tamizar con una malla de 5 mm de tamaño de rejilla. La muestra final fue guardada en bolsas herméticas.

3.2 Preparación del carbón activado, biocarbón y biocarbón sonicado

La materia prima de los 3 tipos de carbón fue la pepa de aceituna molida. En el caso del carbón activado químicamente, se usó un químico precursor para la activación del mismo, este fue el Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$). Para el caso de los biocarbones, ni uno tuvo un químico precursor: estos fueron llevados directamente a un horno con atmósfera de nitrógeno y luego sufrieron su proceso de activación no química. A continuación, se detalla el procedimiento de cada una de las muestras de carbón usadas en la parte experimental de la presente tesis.

3.2.1 Carbón activado

La materia prima fue mezclada con Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$) antes de ser llevada a un horno con atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 600 °C, se sabe que la lignina se degrada entre 280 y 500 ° C, la celulosa entre 240 y 350 ° C y la hemicelulosa entre 200

y 260 ° C; por lo que, es temperatura suficiente para degradar los compuestos lignocelulósicos (Mohan et al. al. 2006). Asimismo, a 600 °C, el proceso que predomina es la carbonización, lo que conlleva a que átomos ajenos como Ca, Mg, K sean eliminados aumentando la proporción relativa de carbono, que puede ser mayor del 90% en peso en los biocarbones de materias primas de madera (Antal y Grønli, 2003).

El horno tenía una velocidad de calentamiento de 10 ° C / min bajo una atmosfera de nitrógeno, cuyo flujo fue de ~ 100 ml / min. Se dejó la muestra por 2 horas para luego dejarlos enfriar a temperatura ambiente.

Posteriormente, una vez carbonizada la muestra, se continuó con el lavado de la muestra para la eliminación de cenizas y otros restos. Para tal objetivo, se usó HCl a 1N a una proporción de 10 mL de solución por gramo de carbón. La muestra, junto con el ácido, se movieron durante unos 30- 60 s, se dejó reposar por 10 min y discurrió el ácido para realizar el procedimiento de lavado por 2 veces más. A continuación, se enjuagó la muestra con agua destilada hasta que se obtuvo un pH de 6-6.5. y, posteriormente, una vez terminado el enjuagado, la muestra resultante se llevó a una secadora a 70°C por 24-48 horas. Finalmente, se molieron y tamizaron con una malla de 0,25 mm.

Las condiciones del procedimiento se realizaron en base al estudio realizado por Cruz et al.(2012), en el cual identifica las mejores condiciones para la preparación del carbón activado químicamente, como la temperatura, agente activador y proporción de mezcla.

3.2.2 Biocarbón

La materia prima (pedazos molidos de pepa de aceituna) fue llevada a un horno para la carbonización a una temperatura de 600°C. El horno tenía una velocidad de calentamiento de 10 ° C / min bajo una atmosfera de nitrógeno, cuyo flujo fue de ~ 100 ml / min. Se dejó la muestra por 2 horas para luego dejarlos enfriar a temperatura ambiente.

Posteriormente, una vez carbonizada la muestra, se continuó el lavado de la muestra (el procedimiento fue el mismo que en el caso del carbón activado).

Finalmente, la muestra resultante se llevó a una secadora a 70°C por 24-48 horas, se molieron y se tamizaron con una malla de 0,25 mm en tamaño de rejilla (mismo tamaño que en el caso del carbón activado).

3.2.3 Biocarbón sonicado

Para el proceso de sonicación, una parte de la muestra carbonizada se mezcló con NaOH a 0.5 M a una proporción de 5mL de NaOH por 1g de muestra. Paralelamente al mezclado, se calentó la muestra hasta que llegara a una temperatura de 60°C en agitación constante. Una vez a 60°C, se mezcló por goteo con $Zn(NO_2)_2$ y $Cu(SO_4)$ a la misma proporción y a 0.5 M por unos 30 min por cada 50 mL del químico. Terminado el mezclado, se calentó la muestra hasta que llegara a unos 80°C y se dejó por 120 min en agitación constante.

Posteriormente, se llevó la muestra a sonicar por unos 30 min a una frecuencia de 20 kHz, se lavó el resultado y se procedió a filtrarlo.

Finalmente, la muestra resultante se llevó a una secadora a 60°C por 24-48 horas, se molieron y se tamizaron con una malla de 0,25 mm en tamaño de rejilla (mismo tamaño que en el caso del carbón activado y del biocarbón).

Figura 13

Procedimiento de obtención del Carbón Activado.

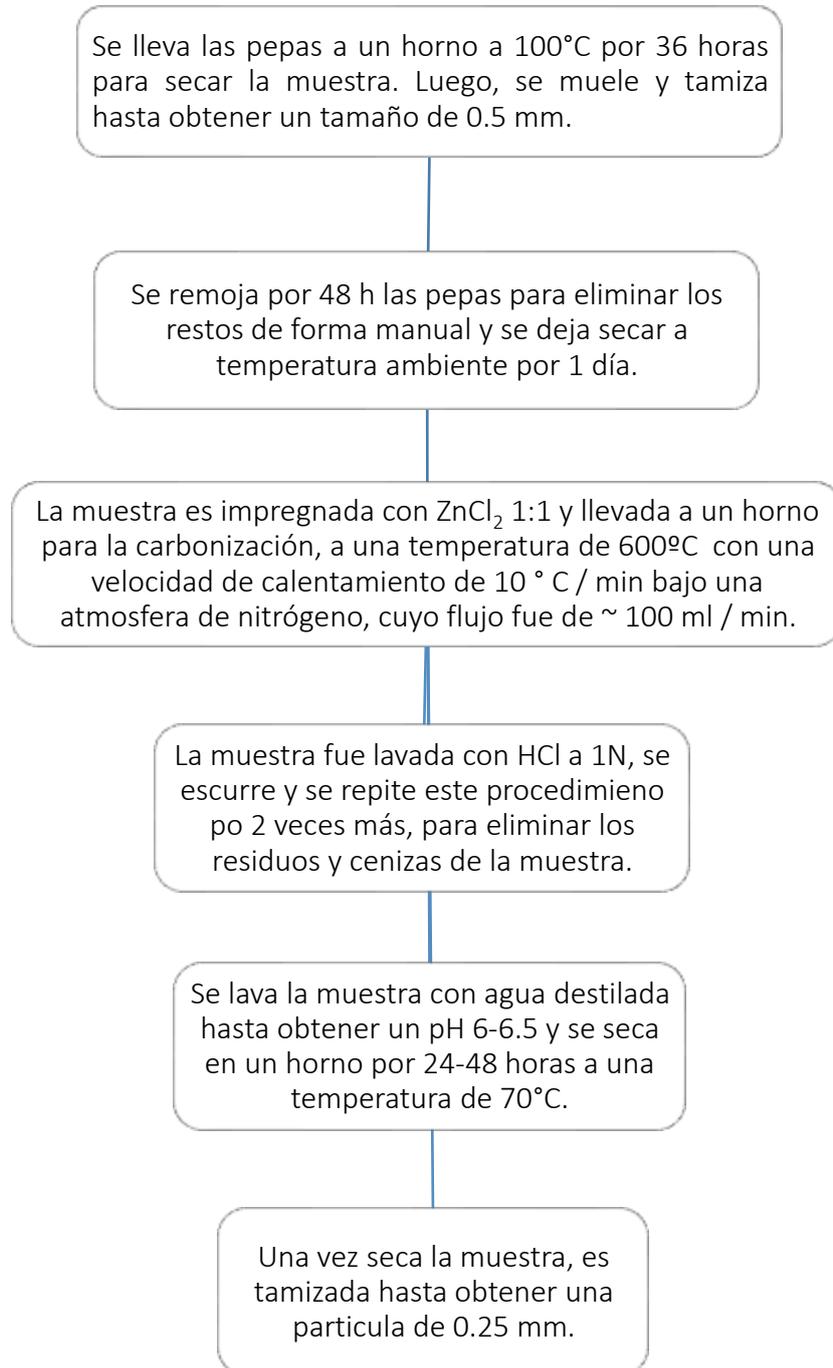


Figura 14

Proceso de preparación del Biocarbón.

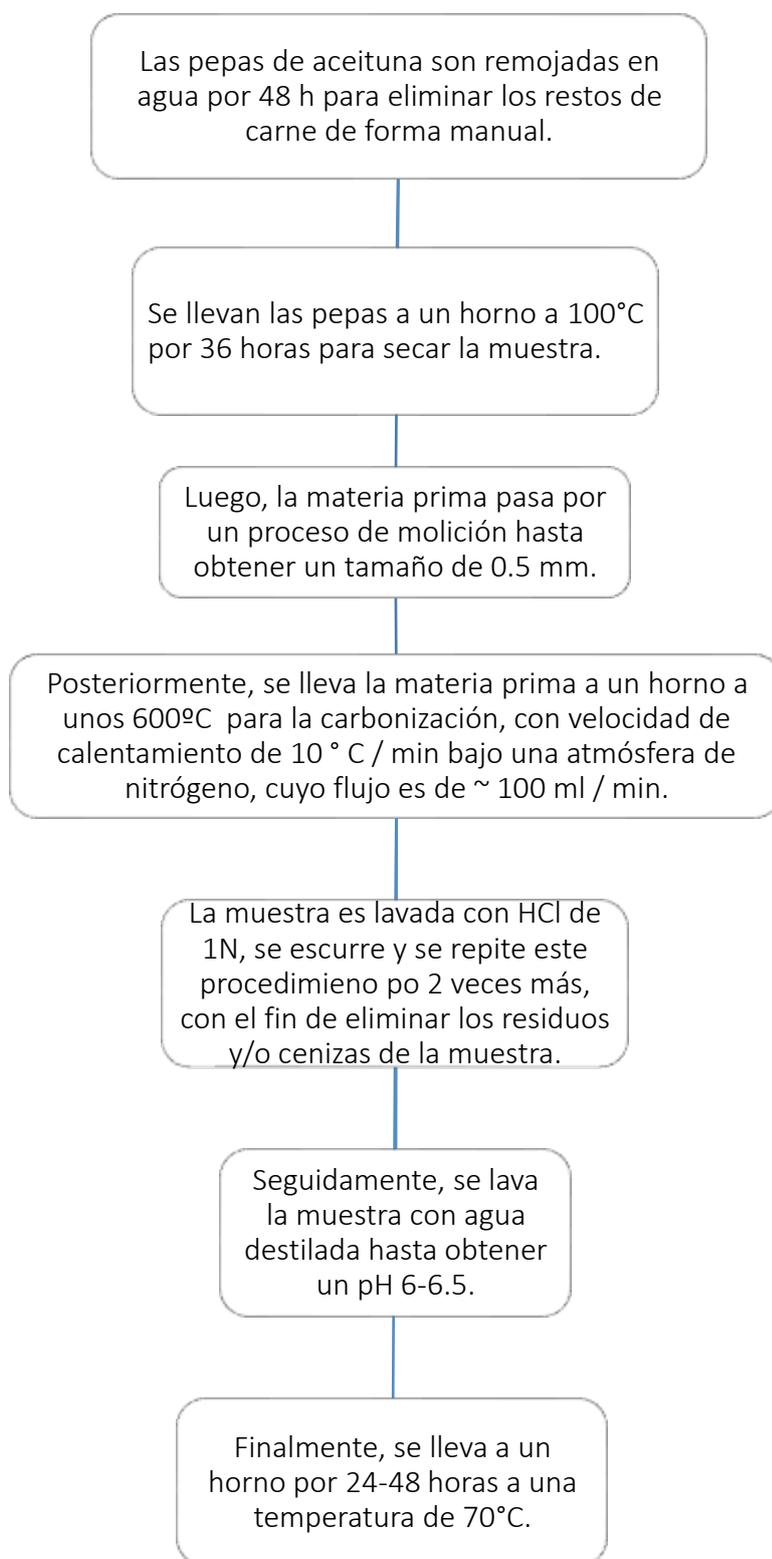
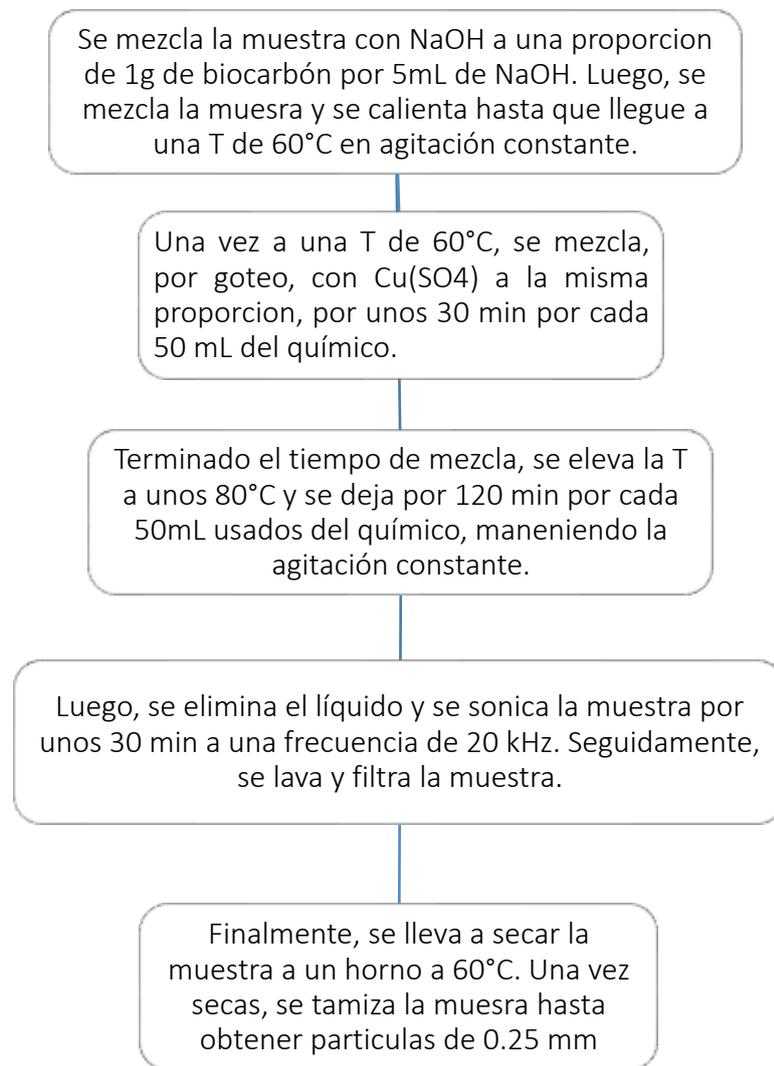


Figura 15

Proceso de preparación del Biocarbón Sonicado.



3.3 Caracterización de los carbones activados

3.3.1 Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})

El punto de carga cero indica el valor del pH donde la carga neta superficial del cuerpo adsorbente es neutra (número de sitios positivos igual al número de sitios negativos) (Franks & Meagher, 2003).

Para que la de carga en la superficie del carbón activado sea cero, el pH debe ser igual al pH_{PZC} . En ese caso, se debe mencionar que, cuando el $pH_{medio} < pH_{PZC}$, el agua donará protones a la superficie del adsorbente, este suceso genera que la superficie se encuentre cargada positivamente; por lo que, podrá atraer aniones. En cambio, cuando el $pH_{medio} > pH_{PZC}$ sucede lo contrario, la superficie se encuentra cargada negativamente, lo que permite atraer cationes.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Método usado para hallar la morfología de los materiales, el cual se basa en 2 señales: electrones retrodispersados (BSE - proporciona imágenes de la variación de la composición elemental, así como la topografía de la superficie) y electrones secundarios (SE – otorga mayor precisión a la topografía de las imágenes).

Mediante el bombardeo de electrones acelerados, el cual produce un haz de electrones incidentes que escanean la superficie de la muestra por medio de unas bobinas de deflexión sincronizadas con un tubo de rayos catódicos (CRT), se obtienen imágenes de alta resolución de la morfología de la superficie ya que el número de electrones que llegan al detector han sido influenciadas por la orientación de las características de la superficie, lo cual resulta en variaciones del contraste de la imagen (elementos con un número atómico alto parecen más brillantes que los elementos con un número atómico bajo), lo que representa a la topografía de la superficie del material. La interacción del haz con la superficie de la muestra es mostrada sobre el CRT (León B. y Jansen, J., 2009).

Para el estudio del carbón activado, la muestra pasó por un proceso de secado, por lo que, fue llevada a un horno a 80°C durante unas 16 horas. Finalmente, fue llevada al microscopio para el estudio respectivo.

3.3.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Técnica no destructiva el cual consiste en el uso de la intensidad difractada de un haz monocromático de rayos-X como función del ángulo de ingreso y el de salida, con la finalidad de analizar materiales de las cuales se requiere conocer la composición química, propiedades físicas o la estructura cristalina (León B. y Jansen, J., 2009). Si la dispersión da resultados máximos y mínimos, quiere decir que los átomos en el material están dispersos de forma cristalina.

El equipo consta de un tubo de Cu de longitud de onda $\text{Cu K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, que operó bajo rango angular de análisis (2θ) de 10° a 80° . La velocidad del análisis fue de $0,003^\circ \cdot \text{s}^{-1}$. Además, se empleó un generador de Rayos X de 40 kV y 40 mA de salida del tubo y un contador de centelleo como detector.

3.3.4 Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)

Proporciona información acerca de la caracterización textural, área superficial, tamaño de la partícula y la estructura porosa del material nanoestructurado mediante el uso de N_2 gaseoso como adsorbato. También se puede usar argón, kriptón o dióxido de carbono sobre la superficie de un sólido (Duarte, S., 2012).

El procedimiento se lleva a cabo a temperatura y presión controladas con la finalidad de reducir la energía superficial. El cálculo del área superficial total ocurre por la adsorción física de las moléculas de gas sobre la superficie de las partículas. Una vez absorbido el gas en una monocapa, se vaporiza y se mide (se asume que las partículas son de forma esférica en una forma unimodal).

Para el análisis, las muestras fueron secadas en una estufa a 120°C por 24 h. Luego fueron desgasificadas en alto vacío en un ambiente inerte de He por 2 h a 250°C .

Se usaron la ecuación del modelo BET (Ecuación 1) y las isothermas de adsorción de N₂ que se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N₂ versus la presión relativa P/P₀. Para la determinación del área superficial (S_{BET}) se correlacionaron los datos experimentales con el modelo BET hasta presiones relativas 0,01<P/P₀<0.4.

Ecuación BET:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c-1}{v_m c} (P/P_0) + \frac{1}{v_m c} \quad \dots (1)$$

Donde:

- P y P₀: son la presión en equilibrio y la presión de saturación del adsorbente, respectivamente.
- V: Volumen adsorbido de N₂ (cm³ /g).
- V_m: Volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm³).
- c: Constante BET.

3.3.5 Espectroscopía Raman

Técnica fotónica de alta resolución que proporciona información de la química y del ordenamiento estructural del carbón activado. Asimismo, permite conocer el efecto de la estructura en la reactividad de la gasificación con CO₂ y O₂ (Tay et al., 2011). También muestra las relaciones que hay entre estructuras carbonizadas con las diferentes condiciones de pirolisis (Li et al., 2006). Además, la espectroscopía Raman es útil para discernir incluso pequeños cambios en la estructura de materiales de carbono tales como nanotubos, grafenos; por lo que, es una herramienta muy valiosa en la caracterización de estos nanomateriales (Singh, D.K., et al., 2009). Asimismo, también proporciona información sobre la calidad del material, deformación, fases, determinación de propiedades termodinámicas y de polarización, y efectos de perturbaciones externas como temperatura, presión, estrés (León B. y Jansen, J., 2009).

La forma en que proporciona dicha información es a través de la irradiación de luz monocromática. Parte de esta luz es dispersada por moléculas, lo cual ocasiona que cambien de longitud de onda en relación con las radiaciones incidentes; por lo que, el

cambio de frecuencia codifica la información sobre las frecuencias vibratorias de las moléculas de dispersión.

Este estudio, en conjunto con el estudio de difracción de rayos X, brindan información acerca de la alta especificidad superficial y la medición de áreas reducidas de un material de alto grado de heterogeneidad (Cuesta A., 1998).

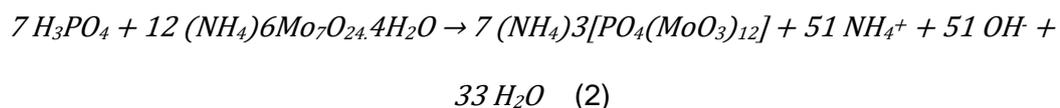
3.3.6 Curva de calibración

Se realizó el Método 8190 “Método de PhosVer 3; digestión con persulfato ácido” (Para aguas, aguas residuales y agua de mar (0,00 a 3,50 g/l de PO_4^{3-}) aceptado por la USEPA (Agencia para la protección del ambiente de EE. UU.), con una adaptación del “*Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* (Métodos estándar para el análisis de aguas y aguas residuales)”, del método estándar 4500-P B, 5 y P.E y del método 365.2 de la USEPA.

En esa línea, se preparó una muestra patrón de fosfato de 50 ppm usando 0.2195 g de fosfato monobásico de potasio, previamente llevada al horno por 2 horas a 105°C, en un litro de agua ultrapura. Posteriormente, para la curva de calibración, las concentraciones fueron de 0.01 a 5 ppm para tener un rango de estudio relativamente grande. Las lecturas se realizaron mediante el uso de un espectrofotómetro.

Para la preparación de las muestras, en fioles de 50 ml y haciendo uso de una micropipeta, se colocó 5 ml de la muestra patrón para obtener una concentración de 5 ppm; para la de 4 ppm, se colocó 4 ml, y así hasta llegar a 0.01 ppm. Posteriormente, para dar color a las muestras se usó una combinación de 12.5 g de heptamolibdato de amonio en 100 mL de agua ultrapura junto con 150 mL ácido sulfúrico al 5M, el cual se lleva a 500 mL enrasándolo con agua ultrapura (este combinado es estable en frasco cerrado). Se usó 5 mL de este combinado para cada alícuota. Posteriormente, se añade 3 mL de una solución reductora de ácido ascórbico de 1M. Finalmente, se enrasaron las muestras con agua ultrapura a 50 mL y se esperaron 6 minutos para llevarlas a lectura a 818 nm.

Este método consiste en formar un complejo del ion fosfato por medio del uso del molibdato de amonio. Posteriormente, gracias al ácido ascórbico, el complejo incoloro formado (fosfato de molibdeno hexavalente) es reducido a una forma azul soluble (fosfomolibdato de amonio), el cual es medido en el espectrofotómetro (Lozano-Calero, D., Martín-Palomeque, P., & Madueño-Loriguillo, S., 1996), tal como se muestra en la Ecuación 2:



El procedimiento se realizó para las lecturas de las demás muestras que pasaron por el carbón activado. La intensidad del color azul varía según la concentración de fosfato de la muestra.

Capítulo IV. Resultados

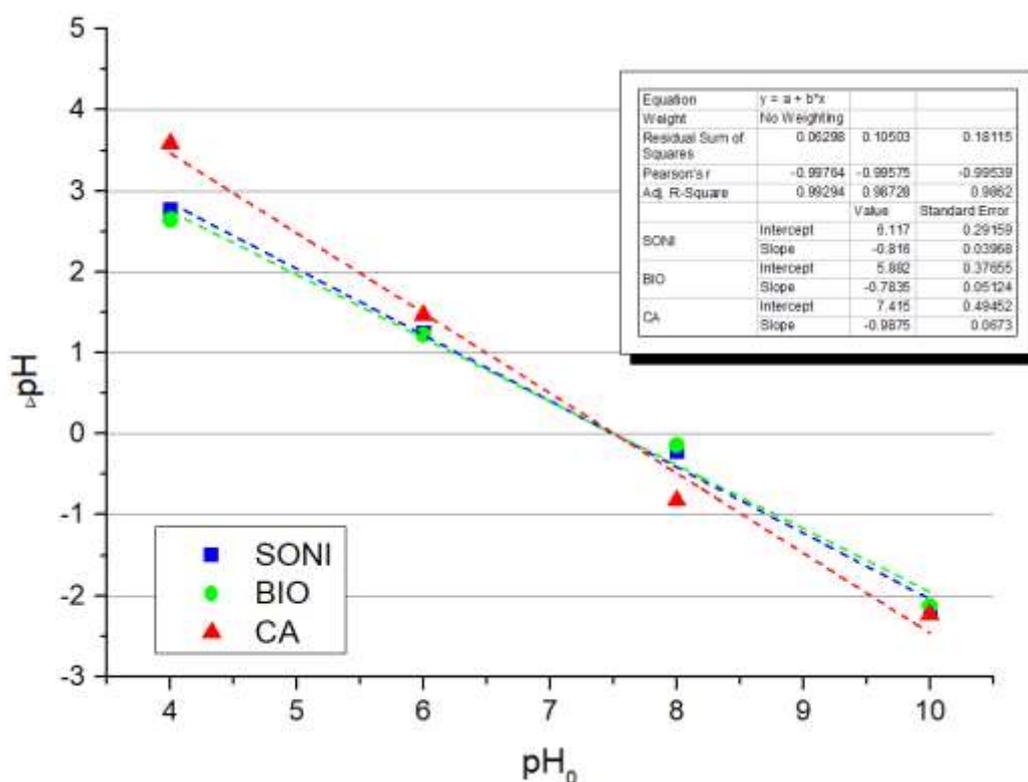
4.1 Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC})

Para este estudio, se colocó 0.1 g del carbón activado en 20 mL de una solución a pH distintos (4, 6, 8 y 10), las cuales fueron obtenidas usando HCl y NaOH al 1M. La mezcla se mantuvo en agitación constante a 450 RPM por 24 h, posteriormente se filtró y se midió los pH finales.

Finalmente, se obtuvo una gráfica entre los valores del pH inicial versus el cambio de pH que sufrió el medio de cada muestra, donde se determinó el pH_{PZC} .

Figura 16

Punto de carga cero (pH_{PZC}) de las 3 muestras.



De la imagen anterior, se observa que los puntos de carga cero de las 3 muestras son de la siguiente forma:

Tabla 4

Resultados de los puntos de carga cero de las tres muestras.

Muestra	Ecuación	R ²	pH _{PZC}
Carbón Activado	$y = -0.9875x + 7.415$	0.9908	7.508
Biocarbón	$y = -0.7835x + 5.882$	0.9915	7.507
Biocarbón Sonicado	$y = -0.816x + 6.117$	0.9953	7.496

Nota: fuente propia.

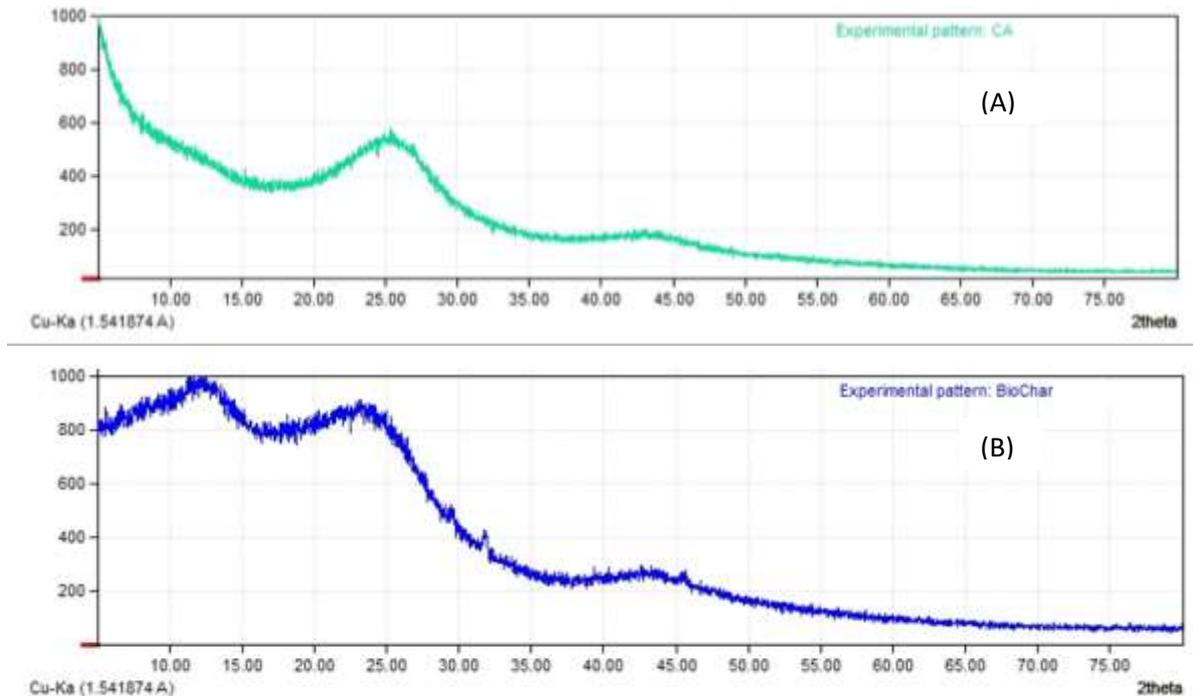
De lo anterior, se concluye que el punto de carga cero de las tres muestras son similares, encontrándose un valor promedio aproximado en 7.5. Este dato brinda el medio en donde se deberá trabajar, el cual debe ser un medio con pH menor a 7.5 ya que el objetivo es atraer los aniones del fosfato al interior de las tres muestras.

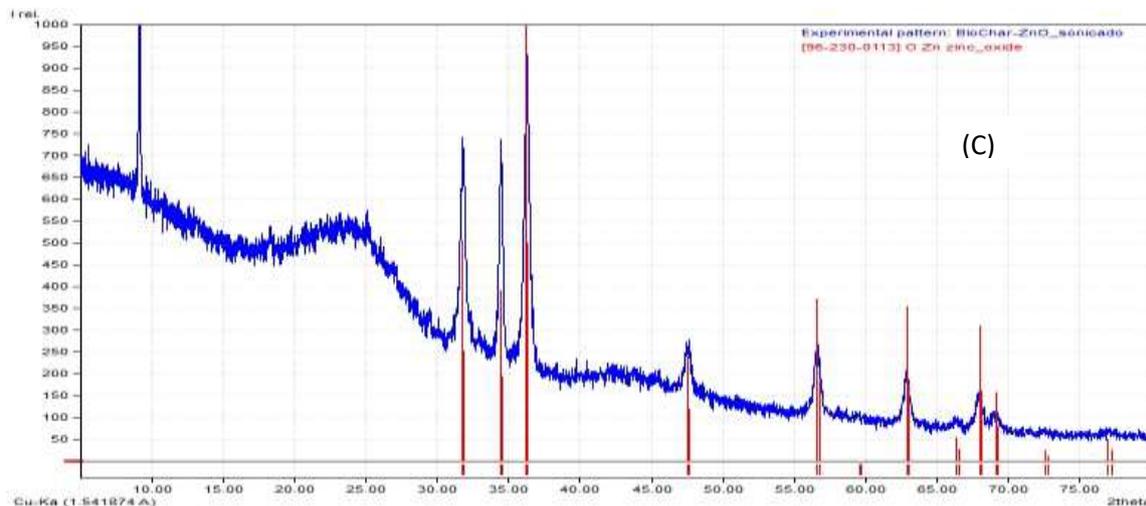
4.2 Difracción de rayos-X (DRX)

El estudio DRX arrojó los siguientes resultados:

Figura 17

Gráficos de la Difracción de rayos X de las tres muestras de carbón de adsorción.





Nota. Carbón Activado (A), Biocarbón (B) y Biocarbón Sonicado (C).

De la Figura 17, se observa la estructura esperada para un carbón activado químicamente como lo es una estructura amorfa. Asimismo, se observa un pico pronunciado alrededor de los $2\theta \approx 25^\circ$ que, según la base de datos JCPDS del International Centre for Diffraction Data (ICDD 2007), se le asigna al plano grafítico d002, lo que paralelamente se traduce como características esperadas en carbones activados ($2\theta \approx 24^\circ$ y $2\theta \approx 42^\circ$) (Acharya et al., 2009).

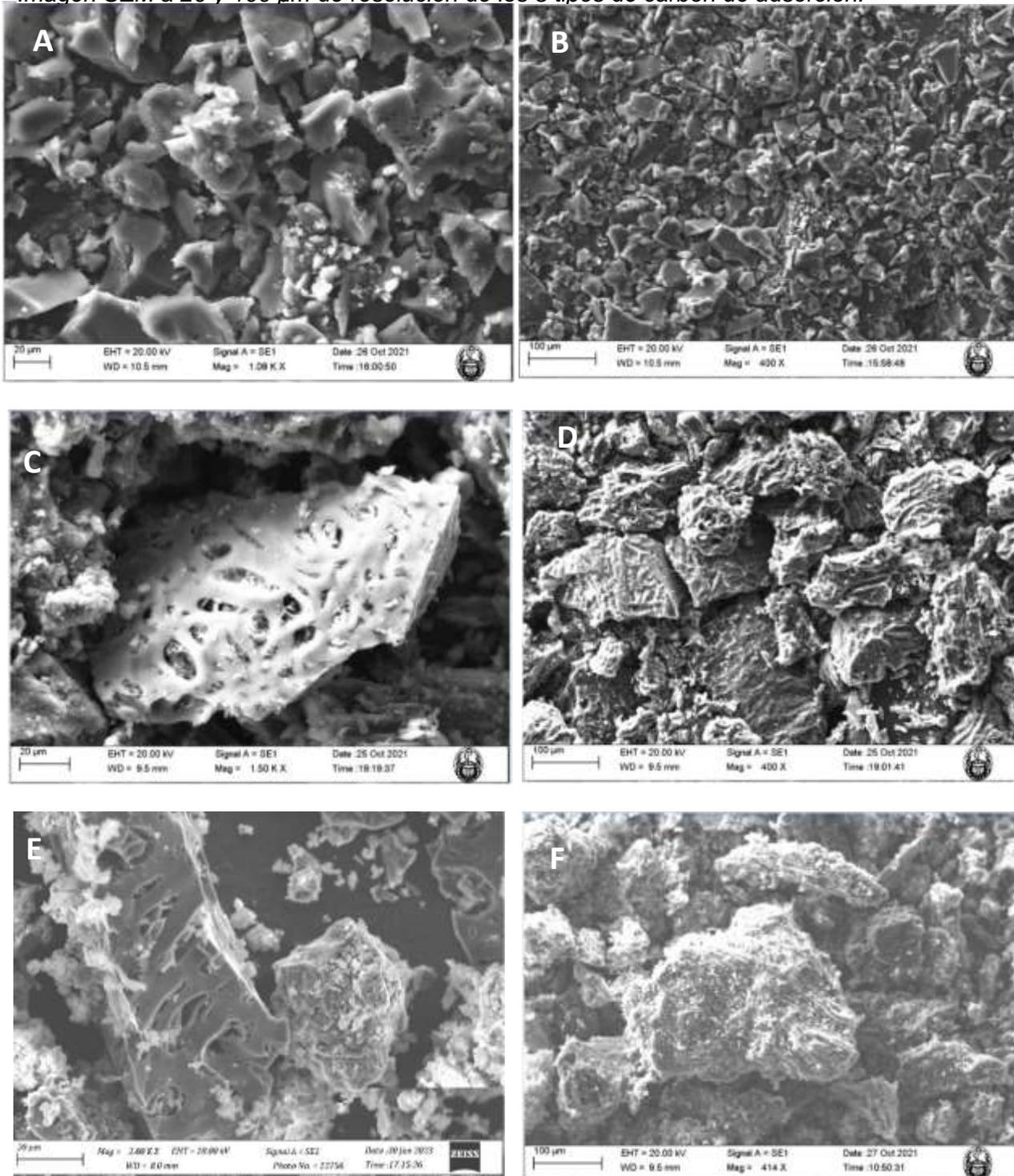
En el caso del biocarbón, se observa una estructura amorfa que, tal como el resultado obtenido para el carbón activado, este presenta también un pico en los 25° , aproximadamente.

Por otro lado, para el caso del biocarbón sonicado, se observa que, la estructura se encuentra cristalizada al encontrarse dispersiones máximas y mínimas. En comparación al biocarbón, se intuye que dicha cristalización se puede deber al proceso de sonicación que se realizó en el procedimiento del producto final. Este hecho se refleja en la presencia de picos altos y angostos, lo que se traduce en que el tamaño del grano es más pequeño en comparación de la muestra de biocarbón; asimismo, se muestran picos cercanos a los 32° , 35° , 36° , 63° y 68° .

4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Figura 18

Imagen SEM a 20 y 100 μm de resolución de los 3 tipos de carbón de adsorción.



Nota. micrografías del Carbón Activado a 20 μm (A) y 100 μm (B); del Biocarbón a 20 μm (C) y 100 μm (D); y de biocarbón sonificado a 20 μm (E) y 100 μm (F).

En las micrografías de la muestra del Carbón Activado (A) y (B), se observa una estructura porosa heterogénea, con una gran variedad de poros de tamaño variable. En la imagen con 20 μm de resolución (A), se observa que este carbón posee una estructura compacta. Dicho tamaño de porosidad es el esperado en los carbones activados químicamente.

En las micrografías de la muestra del Biocarbón (C) y (D), se observa una estructura menos compacta en comparación con la del Carbón Activado, con una morfología desordenada y rugosa. Por otro lado, la cantidad y distribución de poros no es tan abundante como en el caso del Carbón Activado.

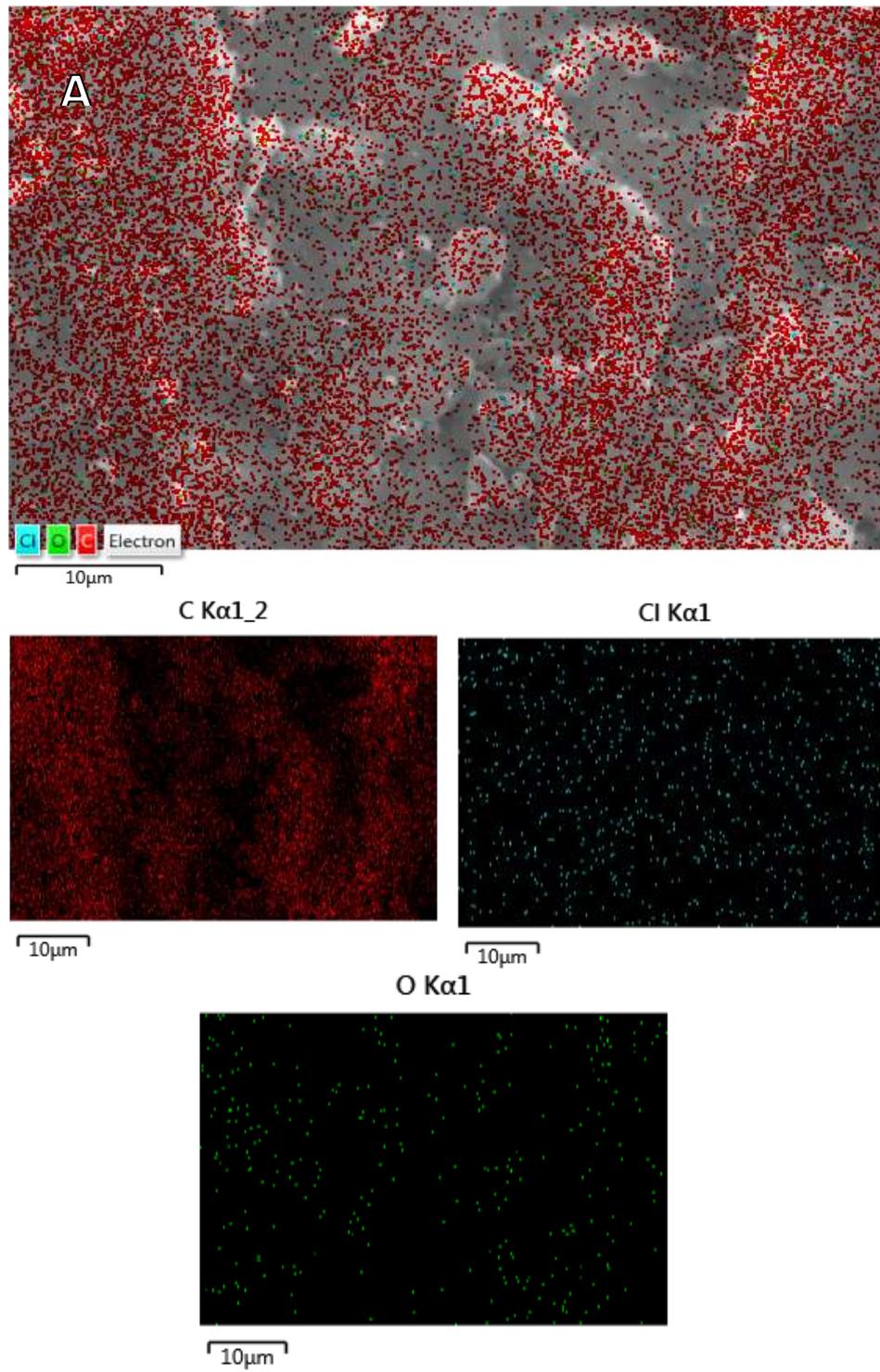
En las micrografías de la muestra del Biocarbón Sonicado (E) y (F), se observa una estructura altamente heterogénea porosa. En la resolución de 20 μm (E), se observa poros de menor tamaño, incluso mucho menores que las del Carbón Activado, y; además, con una morfología heterogénea con partículas de forma irregular y aparentemente rugosas. Este hecho es importante para la eficiencia de adsorción del fosfato.

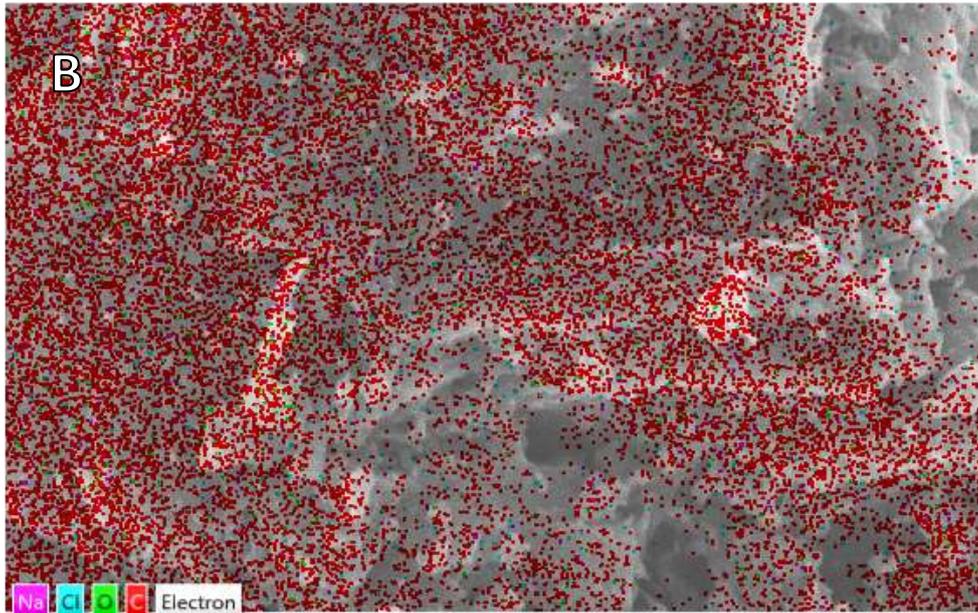
La morfología entre el biocarbón y el biocarbón sonicado es similar entre sí, con excepción de que, en la segunda, en la superficie se encuentra la impregnación de algún compuesto derivado de los químicos usados en la obtención del biocarbón sonicado.

Por tal razón, se realizó el estudio EDS para determinar los elementos presentes en cada muestra de carbón. A continuación, se muestra los resultados obtenidos:

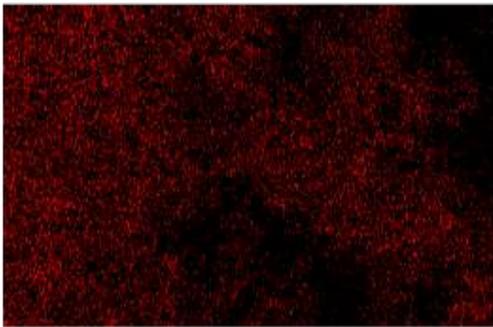
Figura 19

Imagen EDS de los 3 tipos de carbón de adsorción.



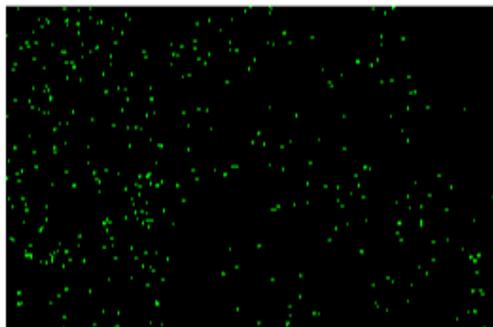


C K α 1_2



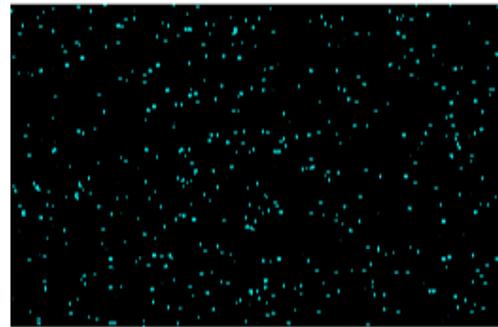
25µm

O K α 1



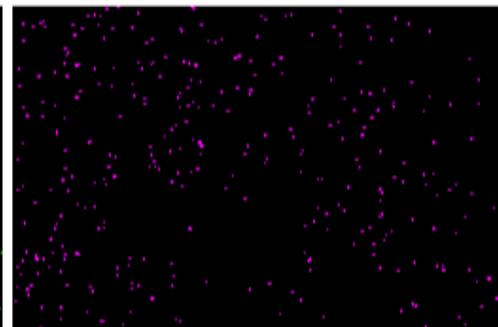
25µm

Cl K α 1

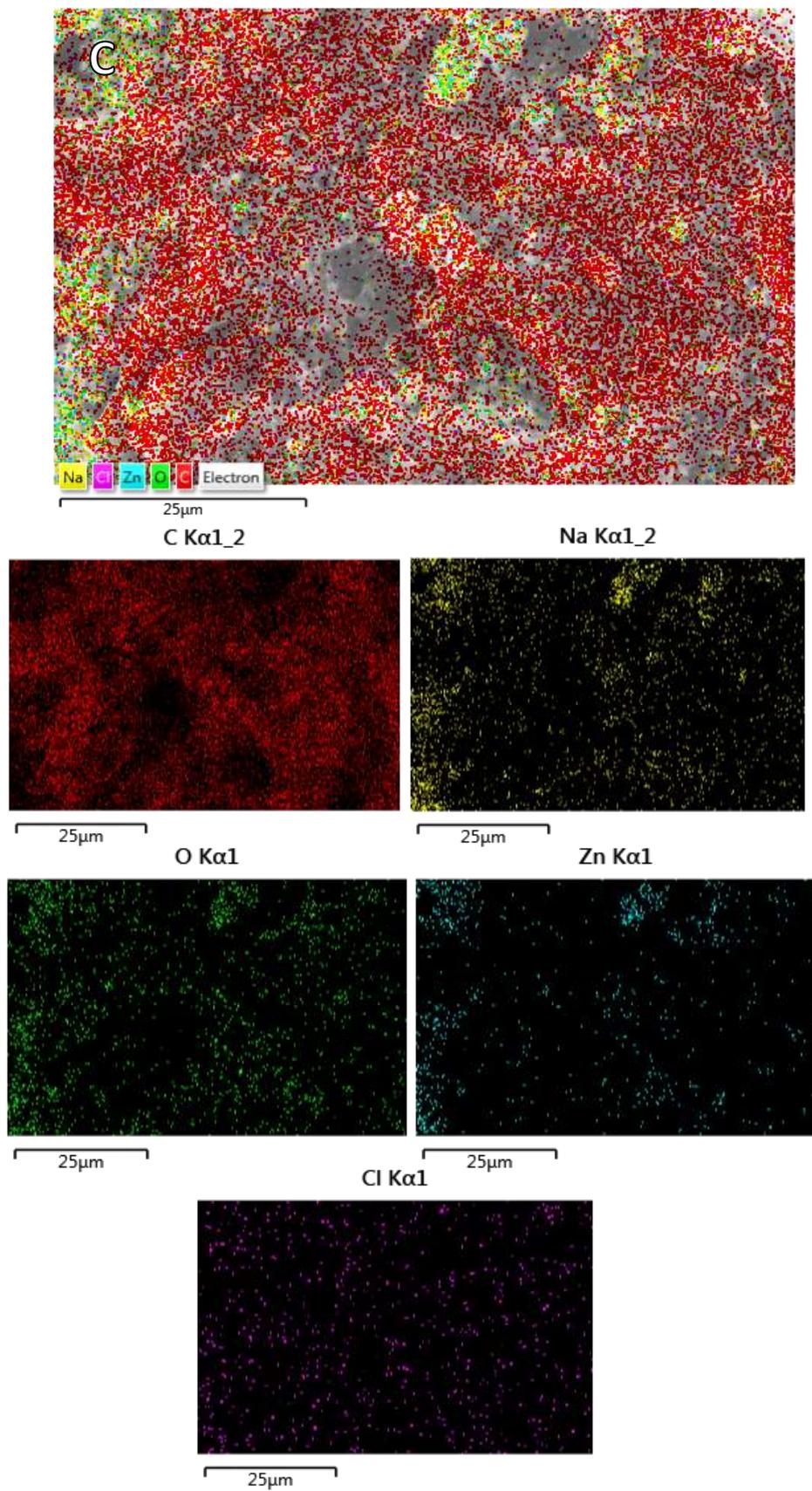


25µm

Na K α 1_2



25µm



Nota. Resultados del estudio EDS del Carbón Activado (A); del Biocarbón (B) y de Biocarbón Sonicado (C).

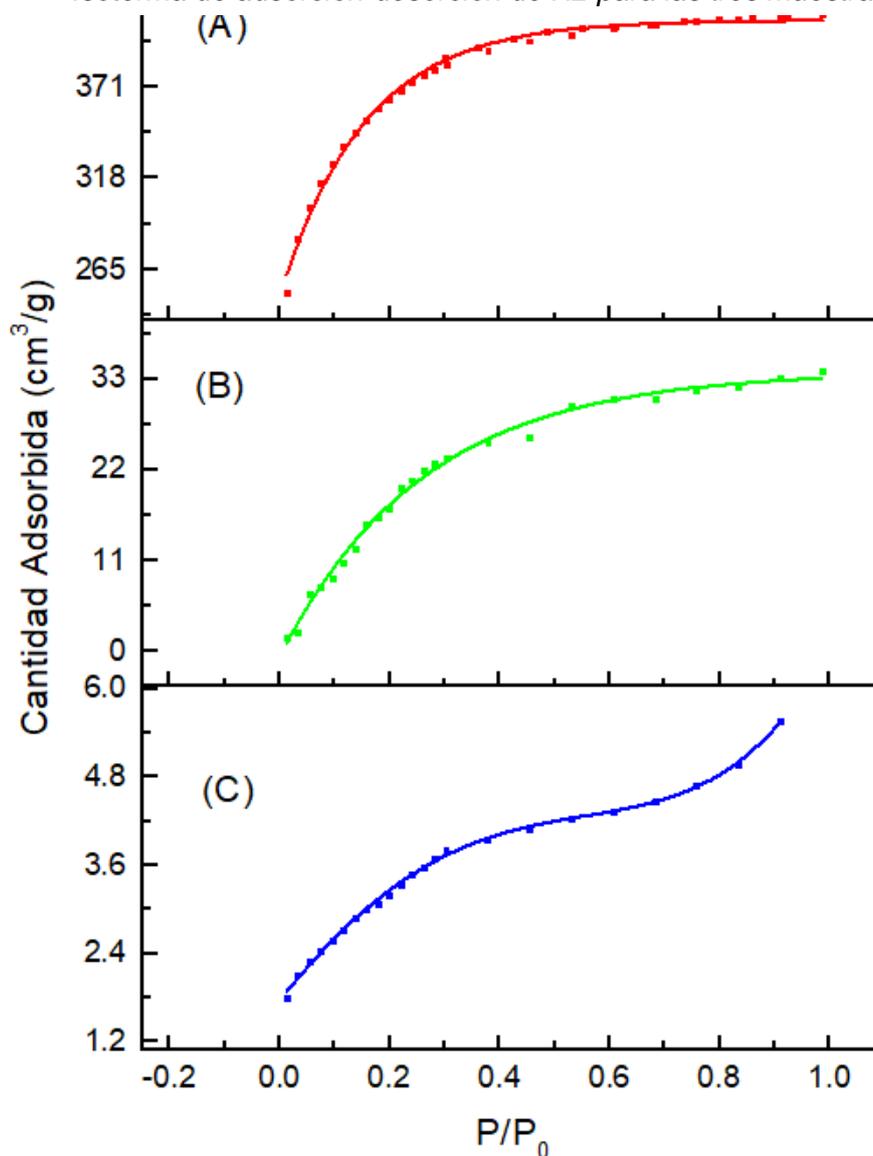
De los resultados de EDS, se observa que el carbón activado, biocarbón y biocarbón sonificado tienen como elementos en común al carbono, oxígeno y cloro en diferentes proporciones. En el caso del biocarbón, se observa que presenta, adicionalmente, sodio. Finalmente, en el caso del biocarbón sonificado, se observa la existencia de zinc y sodio, el cual se debe a la formación de compuestos por los químicos usados en la preparación de la muestra.

4.4 Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)

El análisis textural de los 3 tipos de carbones se realizó a través del cálculo de la isoterma de adsorción de nitrógeno; mientras que, para el cálculo del área superficial de dichos carbones, se usó la ecuación del modelo BET.

Figura 20

Isoterma de adsorción-desorción de N₂ para las tres muestras.



Nota. Carbón Activado (A), Biocarbón (B) y Biocarbón Sonicado (C)

De los gráficos, se observa que las curvas de las isothermas de las muestras de carbón activado y biocarbón (A y B, respectivamente) se pueden identificar, según la clasificación de la IUPAC, como del tipo I, lo que se interpretaría en que dichas muestras corresponden a sólidos microporosos. Mientras que, para la muestra del biocarbón sonicado (C) se observa el tipo II, lo que se traduce como que la muestra es un sólido mesoporoso.

En la siguiente tabla, se muestra los resultados del área superficial específica, el volumen de microporo (V_{micro}), determinado por el método “t”, y el diámetro de poro:

Tabla 5

Resultados derivados del análisis BET de las tres muestras.

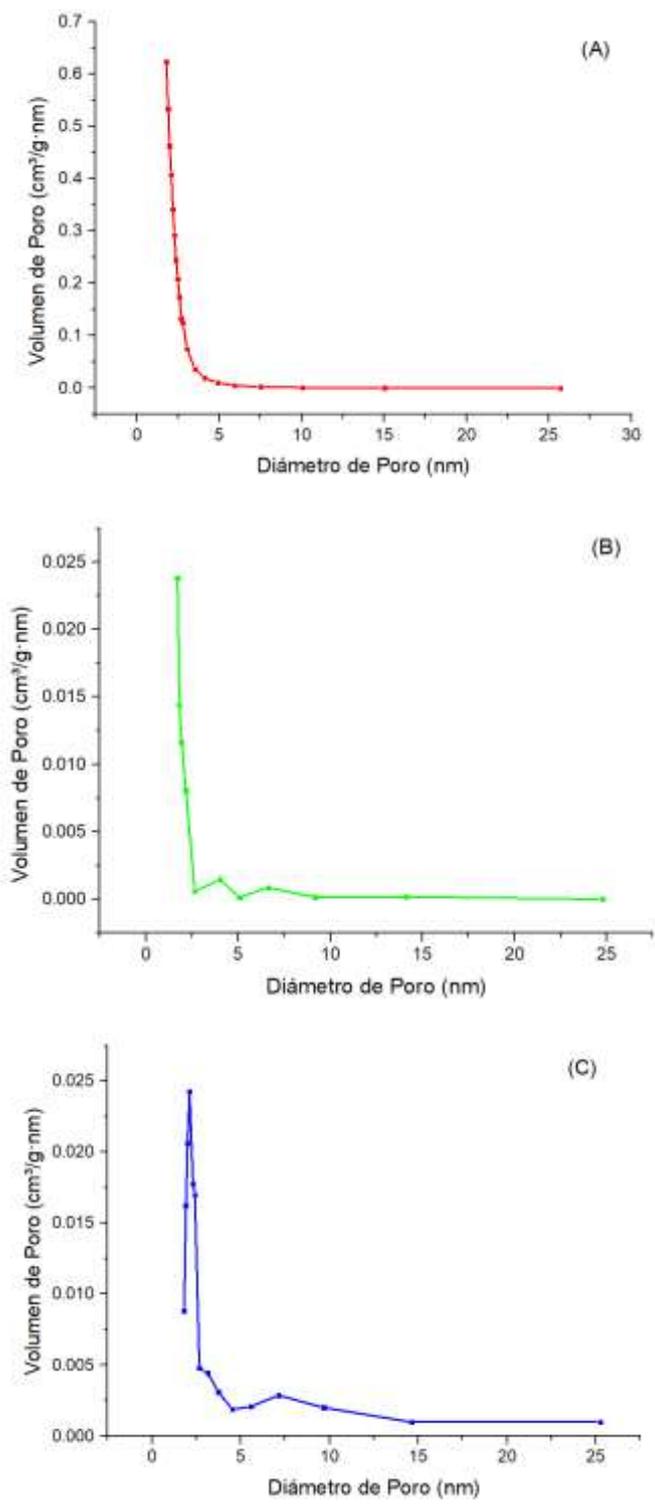
Muestra	Área superficial BET(m²/g)	Volumen de microporos (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)
Carbón Activado	1200.07	0.10	1.47
Biocarbón	104.96	0.0030	0.14
Biocarbón Sonicado	11.82	0.00026	0.58

Nota: fuente propia

Por otro lado, de la información brindada por el estudio de las isothermas de adsorción, adicionalmente se puede calcular las distribuciones de tamaños de poros calculadas por el método BJH. En ese sentido, a continuación, se presenta las gráficas obtenidas para cada una de las muestras en estudio:

Figura 21

BJH Adsorption dV/dD Pore Volume para las tres muestras.



Las gráficas anteriores corresponden a las distribuciones de tamaños de poros calculadas por el método BJH, derivadas de las ramas de adsorción de las isothermas. Del

resultado obtenido para el carbón activado (A), se observa que la dispersión de tamaño es estrecha, con un tamaño de poros entre los 1.75 a 2.5 nm (micro y mesoporo) con un pico ubicado en los 1.75 nm (microporo).

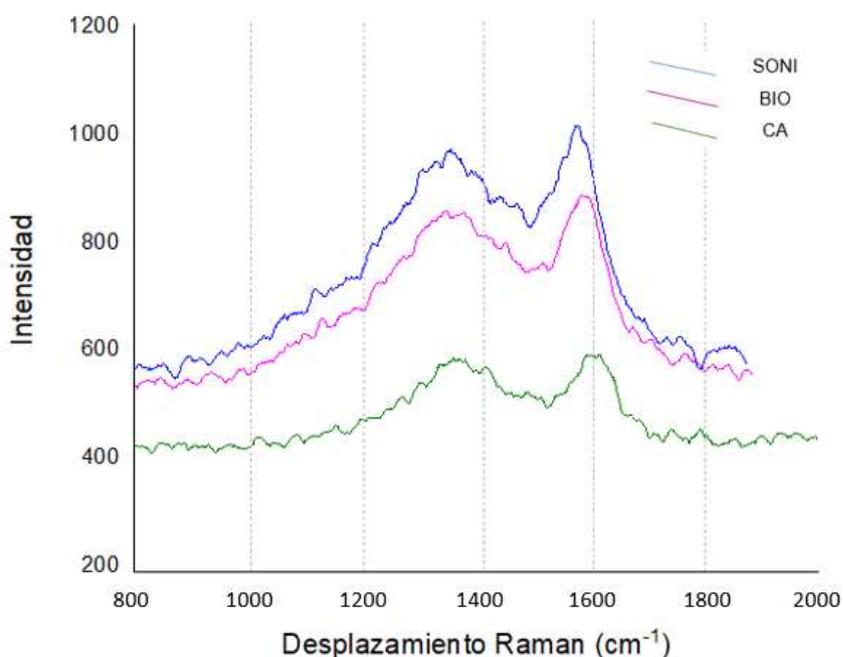
Por otro lado, en el caso del biocarbón (B), se observa la existencia de dispersión de poros entre los rangos de 1.75– 2.5 nm (micro y mesoporo) con pico cerca a 2 nm (microporo). En menor cantidad, se observa diámetros de 2.5 a 5 nm centrada aproximadamente en 3.5 nm (mesoporo) y en el rango de 5 a 9 nm con un pico aproximado en los 6 nm (mesoporo).

Para el caso del biocarbón sonicado (C), se observa la existencia de dispersión de poros entre los rangos de 1.5 – 2.5 nm con pico en 2 nm (mesoporo); 2.25 a 4.5 nm y de 5.5. a 15 nm con un pico aproximado en los 7 nm (mesoporo).

4.5 Espectroscopía Raman

Figura 22

Resultados de la Espectroscopía Raman para las tres muestras.



En la literatura, se encuentran bandas definidas según los picos formados en la espectroscopía Raman. Según el estudio realizado por Kawakami et al. en el 2006, en los estudios Raman existe la banda G la cual se relaciona con la energía de los enlaces sp^2 y

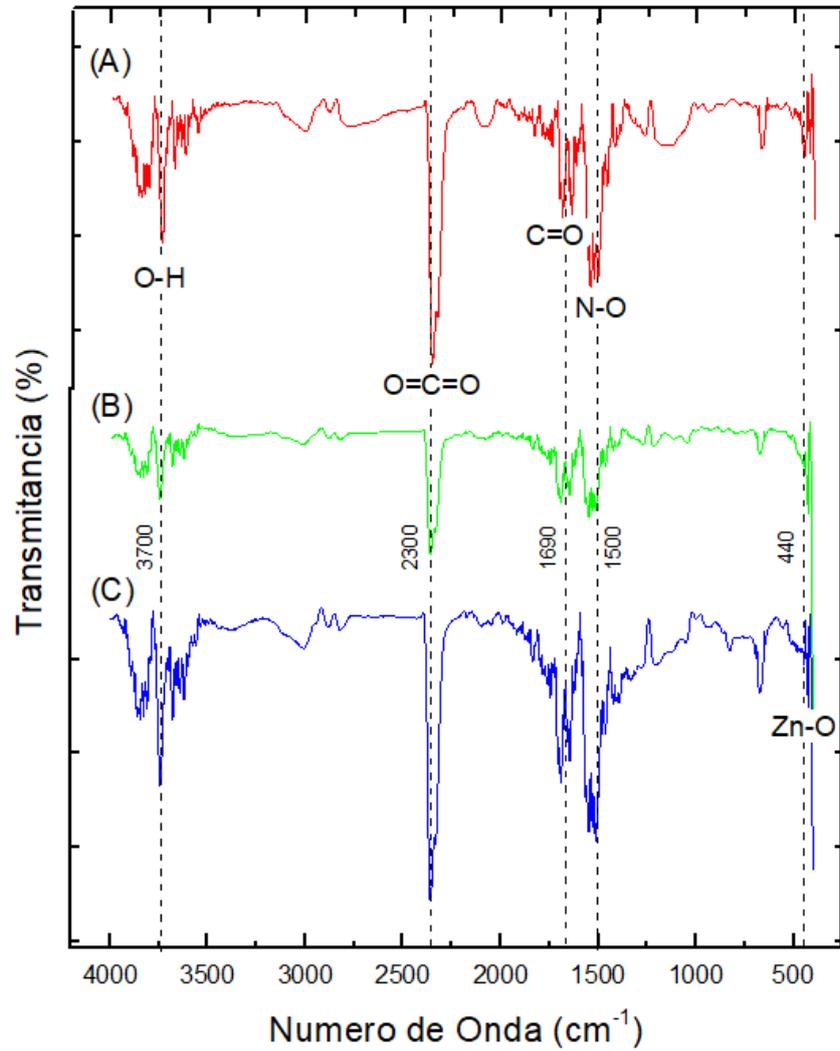
se asigna a las estructuras gráficas normales; por otro lado, también existe la banda D, la cual corresponde a materiales que poseen estructuras gráficas menos ordenadas, las cuales se reconocen en la formación de picos a 1360 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} .

El anterior gráfico muestra los resultados de la espectroscopía Raman realizada a las 3 muestras en estudio. Dichos resultados muestran comportamientos iguales en dichas muestras, de lo cual se observa que, cerca de la zona de 1350 cm^{-1} existe la presencia de una intensa banda, la denomina D ("Disorder induced") que, tal como se mencionó, indica la presencia de defectos en las paredes. Por otro lado, cerca de la zona de 1590 cm^{-1} se presenta una banda intensa que correspondería a una vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada G. Dicha data es lo esperado al trabajarse con materiales con estructuras carbonosas.

4.6 FTIR

Figura 23

Resultados de FTIR para las tres muestras.



Nota. Carbón Activado (A), Biocarbón (B) y Biocarbón Sonicado (C).

De la gráfica anterior, se observa un comportamiento muy similar entre las tres muestras, de lo cual, a continuación, se resume los grupos funcionales identificados en dicha gráfica:

Tabla 6*Grupos funcionales presentes en las tres muestras.*

Grupo funcional asociado	Longitud de Onda (cm ⁻¹)		
	Carbón Activado	Biocarbón	Biocarbón Sonicado
O-H	3700	3700	3700
Fuerte enlace de O=C=O	2300	2300	2300
Vibración de tensión del grupo C=O de esteres, aldehídos y cetonas	1690	1690	1690
Fuerte enlace de N-O	1500	1500	1500
ZnO	--	--	440

Nota: fuente propia.

De la gráfica y la tabla anterior, se observa que los espectros correspondientes a las tres muestras estudiadas son idénticas entre sí. Dichas muestras poseen las mismas bandas de absorción, esto refleja que la composición química es similar en los tres casos.

Cabe resaltar que, si bien los picos tienen transmitancia distinta, siendo el biocarbón con mayor transmitancia y el carbón activado con la menor, esto no tiene influencia en el tipo de grupos funcionales presentes en las muestras.

Dichos hechos se sustentan en que el tipo de preparación de las tres muestras no tiene efecto en la composición de la matriz, todo esto dentro del rango de detección de la espectroscopía infrarroja.

Por otro lado, se debe resaltar que, en los resultados FTIR del biocarbón sonicado, se encuentran vibraciones de estiramiento entre los 400 y 600 cm⁻¹, que, según Sharma et al. (2018), corresponde a la presencia de ZnO en la dicha muestra.

4.7 Cinética de adsorción

La adsorción es un proceso que depende del tiempo, por tal motivo, es necesario conocer la rapidez para determinar la evaluación y diseño del adsorbente; así como, determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

En el presente caso, el objetivo es comparar las velocidades de adsorción de las tres muestras; por lo que, las condiciones fueron las mismas (tiempo de evaluación, concentración inicial de fosfato y pH del medio).

El rango de tiempo comprendido en la evaluación de la cinética de adsorción de las 3 muestras fue de 0 – 48 horas, la concentración inicial de fosfato se trabajaron en 2 escenarios diferentes (20 y 50 ppm), y, finalmente, el pH del medio fue de neutro (pH 7). A continuación, se presentan los resultados de dichas muestras:

Figura 24

Cinética de Adsorción a 50 ppm de las tres muestras.

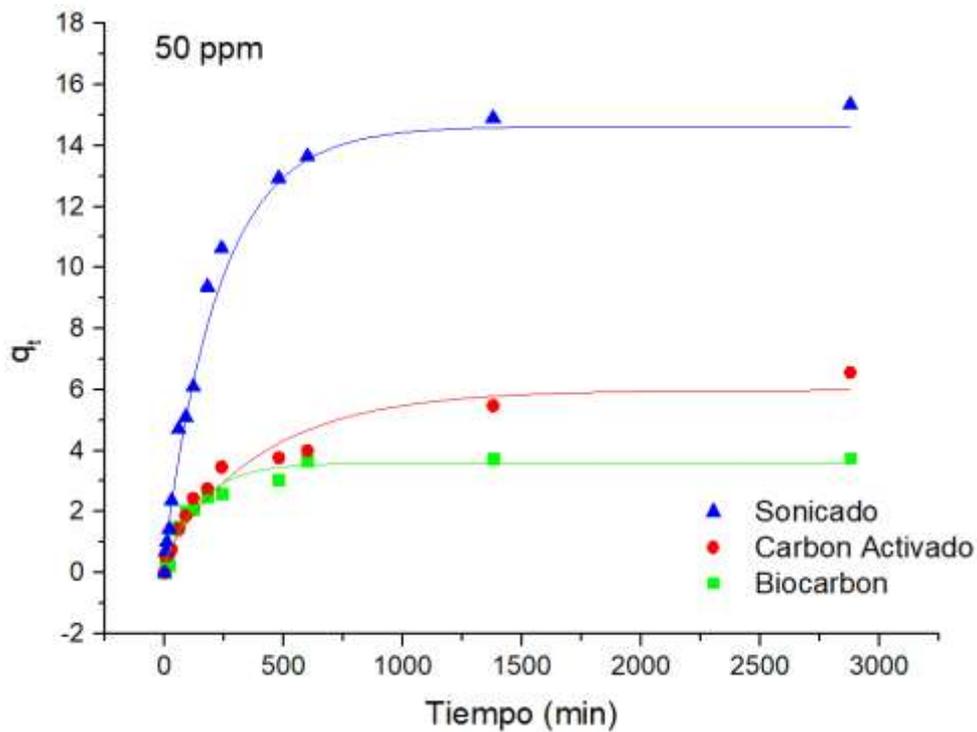
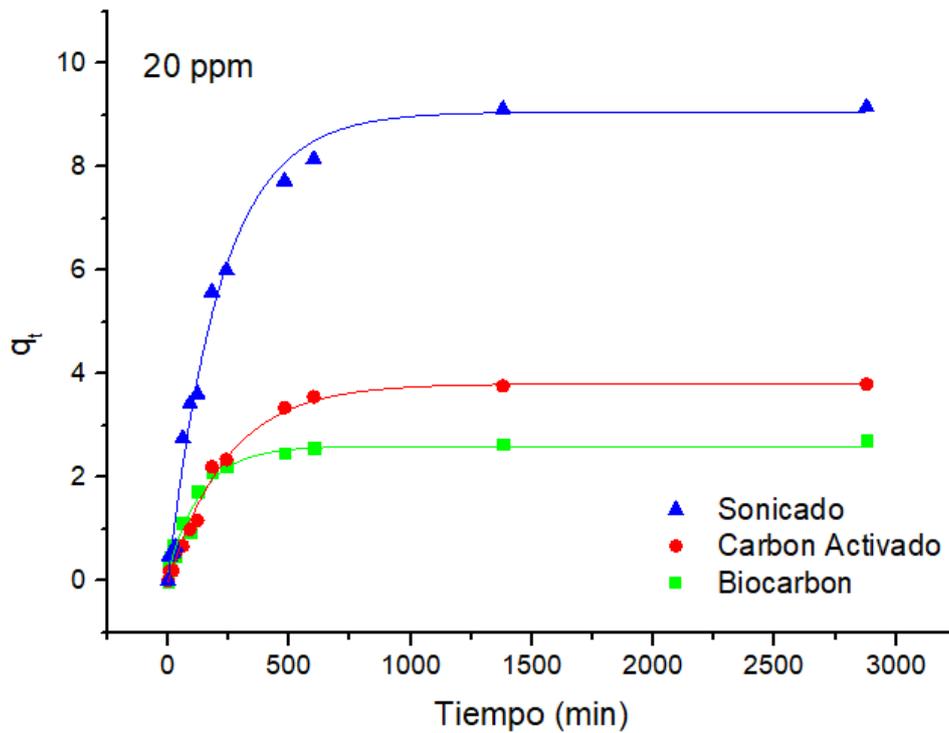


Figura 25

Cinética de Adsorción a 20 ppm de las tres muestras.



De lo anterior, se observa que, para los 3 tipos de carbones, a ambas concentraciones inicial de fosfato, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente hasta el minuto 500, aproximadamente. Posteriormente, aumenta en menor proporción hasta alcanzar el equilibrio que, en el escenario de 50 ppm es a partir del minuto 1000, encontrándose la mayor adsorción en el biocarbón sonicado, el cual llega hasta un q_t de 16 (expresamos q_t como la masa adsorbida por masa de carbón (mg g^{-1}) en un instante dado); mientras que, el carbón activado llega a 4 y el biocarbón se encuentra cerca de 3.5.

En el caso del escenario de 20 ppm, se encuentra de igual forma que la mayor cantidad adsorbida corresponde al biocarbón sonicado, el cual llega hasta 9.5. En el caso del carbón activado y del biocarbón llegan hasta a 4 y 2.5, respectivamente. Al igual que el otro escenario, el equilibrio de las tres muestras se encuentra en el minuto 1000, aproximadamente.

A continuación, se presenta la comparación de las capacidades de adsorción de los carbones estudiados:

Tabla 7

Cantidad de fosfatos retenida en el equilibrio para las 3 muestras.

Muestra	q_t (mg g ⁻¹)	
	50 ppm	20 ppm
Carbón Activado	5.77	3.79
Biocarbón	3.56	2.57
Biocarbón Sonicado	14.56	8.80

Nota: fuente propia.

De la tabla, en el escenario de 50 ppm, se observa que la cantidad adsorbida por el biocarbón sonicado representa el 252% de la cantidad adsorbida por el carbón activado; y, en comparación con la del biocarbón, la adsorción fue del 408%.

En el escenario de 20 ppm, la adsorción del biocarbón sonicado, a comparación del carbón activado y del biocarbón, representó el 232% y 342.41%, respectivamente. Cabe resaltar que, en este escenario, la cantidad adsorbida en el equilibrio correspondiente al carbón activado y al biocarbón llegaron a 3.79 y 2.57, respectivamente.

Capítulo V. Análisis y discusión de resultados

5.1 pH de carga cero

El pH de carga cero de las tres muestras se encontró en el punto 7.5, aproximadamente, para las tres muestras de carbón. En ese sentido, el pH del medio acuoso en la que se debe trabajar debe ser menor a dicho pH_{PZC} ya que de esta forma se obtiene una superficie cargada positivamente (Kosmulski, M., 2004), lo cual es favorable para la adsorción debido a que la carga de la molécula que se quiere adsorber es negativa (PO_4^{3-}).

Cabe resaltar que, al no ser el pH del medio un parámetro de estudio se trabajó con uno constante para todos los experimentos, en este caso, se trabajó con agua destilada ($pH \approx 7$).

En ese sentido, al tener como objetivo de estudio la comparación de la adsorción de tres muestras de carbón de adsorción y no la optimización de la eficiencia de cada una de ellas, se trabajó con un solo valor de pH ya que la relación de adsorción de las tres muestras se conserva con cualquier pH.

5.2 DRX

De los resultados brindados por el DRX, se determinó que el carbón activado y el biocarbón cuentan con una estructura amorfa y que sus picos se encuentran cerca a los 25° , lo que estaría acorde con un cuerpo carbonoso según Acharya et al. (2009) y la ICDD 2007.

Por otro lado, con respecto al biocarbón sonicado, el DRX arrojó información acerca de su estructura, la cual es cristalizada y; además, mostro la presencia de picos cercanos a los $32, 35, 36, 63$ y 68° , lo que sugeriría la existencia de nanopartículas impregnadas con ZnO. De esta información, se puede decir que la superficie del biocarbón sonicado cuenta con algún compuesto que no se observa en los otros carbones, el cual sería el ZnO. La

evidencia de la presencia del mencionado compuesto en el biocarbón sonicado debe ser apoyado por los resultados del resto de estudios.

5.3 SEM

De las imágenes SEM, se observa que en la superficie de las tres muestras de carbón de adsorción existen poros de gran tamaño, las cuales se clasifican como macroporos. Esta presencia es lo esperado en cuanto carbones de adsorción ya que los mesoporos y microporos identificados se encuentran al ir acercándose al centro de la partícula de dicho carbón.

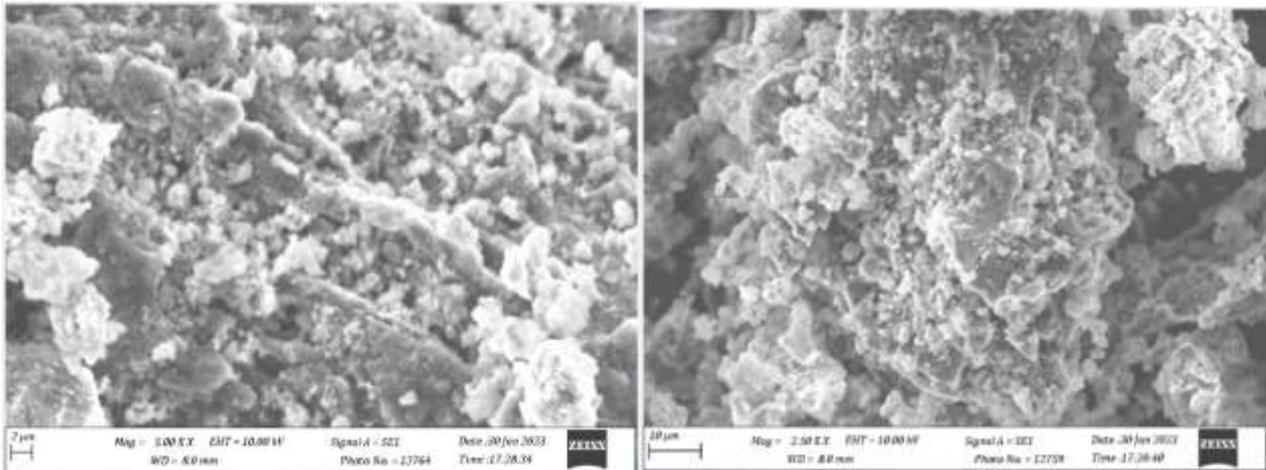
En el carbón activado se observa que los macroporos contienen poros dentro de ellas; mientras que, en el biocarbón se encontraron poros alargados en toda la superficie.

En el caso del biocarbón sonicado, esta tiene una gran cantidad de macroporos lo cual puede influir en la adsorción, ya que, gracias a ellos, las moléculas pueden ser transportadas con mayor facilidad para su difusión en los microporos (Martínez et al., 2006). Asimismo, se observaron partículas impregnadas en la superficie de dicha muestra, lo que apoyaría a los resultados obtenidos en el DRX.

En esa línea, para determinar con mayor exactitud la forma y grado de impregnación de dichas partículas presentes en el biocarbón sonicado, se procedió a realizar estudios SEM con una resolución de 2 y 10 μm :

Figura 26

Imágenes SEM a 2 y 10 μm del Biocarbón Sonicado.



De dichas imágenes, se observa con mayor claridad las partículas adheridas en toda la superficie del biocarbón sonicado las cuales tienen una forma floreada y, que según el estudio DRX, se debería a la existencia de ZnO. Por tal razón, se procedió a realizar el estudio EDS para confirmar la presencia de dicho compuesto y, asimismo, de los elementos existentes en las otras 2 muestras de carbón de adsorción.

De los resultados obtenidos y vistos en los estudios EDS, se determinó la presencia de los siguientes elementos:

- Carbón Activado: carbono, oxígeno y cloro.

La presencia del carbono y oxígeno son comunes en los carbones de adsorción por la naturaleza de su materia prima. En el caso de presencia de cloro podría ser debido al agente activante (ZnCl); sin embargo, esto no sería el origen ya que el dicho agente es removido durante el lavado de la muestra. Este hecho es el que clasifica al carbón activado químicamente como ecotóxico debido al desprendimiento del Zn y del Cl durante el lavado, lo que origina que este esté presente en el agua residual que, sin un adecuado control, contamina el ambiente.

La razón por la cual existe Cl en la muestra de carbón activado se debe a la materia prima (Ch'ng et al., 2015). Los residuos agrícolas proporcionan diversos elementos al carbón que, como en este caso, tendría un grado de contenido de cloro en su estructura el

que quedaría presente en el carbón de adsorción, sea el que sea el método de preparación que sufra.

- Biocarbón: carbono, oxígeno, sodio y cloro

Los elementos identificados en el estudio EDS corresponden a los elementos minerales que se encuentran normalmente en un carbón de adsorción obtenido desde un residuo agrícola.

- Biocarbón Sonicado: carbono, oxígeno, cloro, sodio y zinc.

En el biocarbón sonicado, además de hallarse los elementos minerales (carbono, oxígeno, cloro, sodio), se confirmó la presencia de zinc. El porcentaje en peso de este elemento es de 4.2%, asimismo, la presencia de oxígeno en un 11.8% prueba la presencia de ZnO y de O paralelamente. Este hecho indica que, de la preparación de este biocarbón, las reacciones que se llevaron a cabo causaron la formación de ZnO, el cual quedó adherido a la superficie.

De lo anterior, se concluye que el Zn solo está presente en el biocarbón sonicado, la cual, según las imágenes SEM, estaría junta con el oxígeno formando así el ZnO el cual se encuentra impregnada en la totalidad de la superficie del biocarbón en mención; por lo que, esta situación influye en la eficiencia de remoción de la muestra.

5.4 Adsorción y desorción de nitrógeno (sistema sólido-gas)

De las gráficas de adsorción de las tres muestras, se observa que el carbón activado y el biocarbón son del Tipo I, lo que indica que cuentan con un cuerpo microporoso; y, que el biocarbón sonicado es de tipo II lo que demuestra que es un cuerpo mesoporoso.

Asimismo, del análisis BET, se obtuvo información acerca del área superficial de dichas muestras, donde se determinó que el carbón activado tiene un gran superficial ($1200.07 \text{ m}^2/\text{g}$), el biocarbón es el segundo con mayor área ($104.96 \text{ m}^2/\text{g}$) y el biocarbón sonicado es el tercero ($11.82 \text{ m}^2/\text{g}$). En el caso de diámetro de poro, el carbón activado,

biocarbón y el biocarbón sonicado tuvieron diámetros de 1.47; 0.14 y 0.58 nm con un volumen de 0.10; 0.0030 y 0.00026 cm³/g, respectivamente.

De la información anterior, se observa que el carbón activado tiene buenas características para una gran eficiencia de adsorción; sin embargo, es el biocarbón sonicado el que removi6 en mayor proporci6n los fosfatos en medio acuoso. En este punto, se resalta que, si bien un cuerpo con microporos es un carb6n deseado, esto no determina su capacidad frente a otros carbones de adsorción. En ese sentido, en este tipo de estudios, se realizan diversos análisis para determinar la composici6n quí mica de la superficie, morfología, porosidad, entre otros, ya que son diversas las características que determinan la eficiencia de remoci6n de un adsorbato.

Es así que, se debe resaltar los resultados obtenidos en el DRX y en el SEM, de lo cual, se observ6 que el biocarb6n sonicado contiene partículas impregnadas de ZnO lo cual influenciaría en gran proporci6n la adsorción de dicho carb6n. Asimismo, los resultados del FTIR tambi6n arrojan informaci6n relevante para el sustento de la mayor capacidad de adsorción del biocarb6n sonicado sobre el carb6n activado.

5.5 Espectroscopía Raman

De los resultados brindados por el RAMAN, se observa que las tres muestras tienen las mismas características, si bien la diferencia entre la intensidad de cada muestra es distinta, esto no implica influencia en las características definidas por los picos identificados.

En esa línea, se observa que, las muestras tienen picos en la banda G lo que indicaría que tienen una estructura grá fica normal, lo que es lo esperado en estructuras carbonosas. Por el lado del pico hallado en la banda D, esto muestra que las muestras tienen presencia de defectos en la paredes.

Gracias a dicha informaci6n, se puede confirmar que la estructura de las tres muestras conserva las características esperadas en un cuerpo carbonoso normal.

5.6 FTIR

De los resultados obtenidos, se observa que las 3 muestras poseen los mismos grupos funcionales entre 1000 a 4000 cm^{-1} , entre ellos está O-H, O=C=O, C=O y N-O. Dichos grupos son los más comunes en cuanto a carbones activados. Sin embargo, en el caso del biocarbón sonicado, cerca de los 440 cm^{-1} , se detectó la presencia de un pico lo cual es conforme a lo determinado anteriormente sobre la existencia de ZnO en la superficie de la muestra.

Gracias a estos resultados se conoce cuál es la composición química de la superficie de las tres muestras, lo que brinda información acerca del comportamiento de dichas muestras en cuanto a la capacidad de intercambio iónico con la molécula a adsorber, hecho importante para el análisis de la mayor eficiencia de adsorción del biocarbón sonicado.

5.7 Adsorción y desorción

De los 2 escenarios de evaluación (concentración de fosfato inicial a 50 y 20 ppm) se encontró que la eficiencia de adsorción fue mayor en el biocarbón sonicado, seguido del carbón activado y, finalmente, del biocarbón. De los 2 escenarios, se observa que, las adsorciones de las tres muestras fueron mayor en el escenario de 50 ppm, lo que implica que la concentración inicial de fosfatos es un parámetro con influencia en la adsorción de dicho compuesto.

Acerca del tiempo de estudio, se determina que la cantidad adsorbida tiene un crecimiento acelerado hasta el minuto 500, desacelerando un poco hasta llegar al equilibrio en el minuto 1000 de ambos escenarios. La relación del comportamiento de adsorción de cada muestra se conserva en todo el tiempo de estudio, lo que implica que en cualquier momento en que se mida la cantidad adsorbida, el biocarbón sonicado tiene la mayor eficiencia de adsorción sobre las otras.

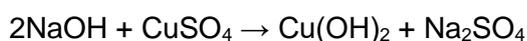
Haciendo la comparación de la adsorción entre los dos escenarios, se observa que, en el punto de equilibrio del carbón activado, la adsorción es mayor en un 52% en el

escenario de 50 ppm que en el de 20 ppm. Para el caso del biocarbón, la adsorción fue mayor en 38% y para el biocarbón sonicado, este fue de 65%. Estas diferencias indican que la concentración inicial de fosfatos ayuda en mayor proporción a la eficiencia de adsorción de esta última muestra de carbón de adsorción y en menor proporción a la del biocarbón; sin embargo, no afecta en la relación de eficiencia de las tres muestras medida en un mismo escenario, lo que sugiere que este hecho se reproduciría en otros escenarios con concentraciones distintas a las del presente estudio.

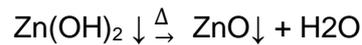
En este caso, y tomando en cuenta las características de las tres muestras, el análisis conlleva a decir que la mayor adsorción del biocarbón sonicado, en comparación de las muestras de carbón activado y del biocarbón, tiene su justificación en la presencia de las partículas de óxido de zinc alrededor de la superficie de dicha muestra.

Según Kolodziejczak, las partículas de óxido de zinc poseen propiedades físicas y químicas como, por ejemplo: un amplio intervalo de absorción de la radiación, alta fotoestabilidad y biodegradabilidad, y, sobre todo, alta estabilidad química y elevado coeficiente de acoplamiento electroquímico. Asimismo, la presencia de ZnO aumenta la adsorción selectiva de moléculas con carga opuesta (Al-Arjan, 2022) . Esta sería una de las razones por la cual el biocarbón sonicado tiene una mayor eficiencia de adsorción en comparación a las otras 2 muestras de carbón.

En esa línea, corresponde identificar la trayectoria de la generación de las partículas ZnO, las que se habrían generado en el proceso posterior a la obtención del biocarbón. Como se indica en el procedimiento de obtención, luego del lavado de la muestra hasta tener un pH 6-6.5, esta fue intervenida con NaOH, Zn(NO₃)₂ y CuSO₄; lo que originó las siguientes reacciones:



Posteriormente a dicha titulación, donde se obtiene la formación de hidróxido de zinc (Zn(OH)₂), se calentó la muestra lo que conllevó a que se purifique el óxido de zinc:

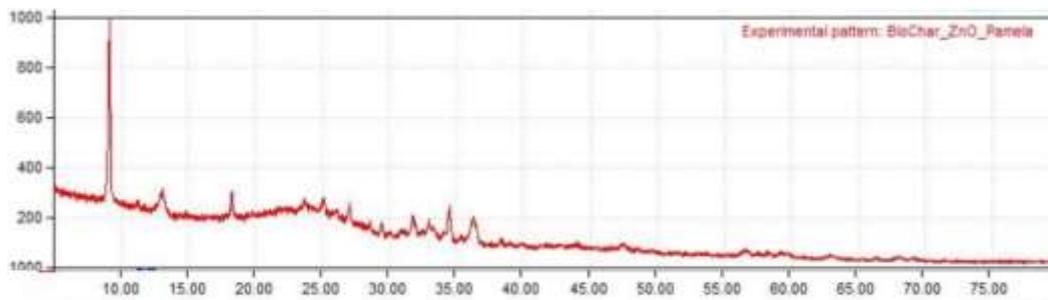


De lo anterior, se determina la procedencia de óxido de zinc en el biocarbón sonicado; sin embargo, un paso esencial para la impregnación de este químico en el biocarbón es la sonicación. Se determinó que el proceso de mezcla con NaOH, $\text{Zn(NO}_3)_2$ y $\text{Cu(SO}_4)$ requiere de la sonicación debido a que, sin este procedimiento, la muestra no cristaliza; por lo que, no se obtiene un carbón de adsorción.

A continuación, se presenta el resultado del estudio DRX del biocarbón con ZnO sin el proceso de sonicación:

Figura 27

Resultado del estudio DRX del biocarbón con ZnO sin el proceso de sonicación.



De lo anterior, se observa el biocarbón no sonicado no contiene una estructura cristalina; por lo tanto, al tener este resultado, se agregó el paso de sonicación al final del proceso.

En consecuencia, se debe resalta que, según Hajnorouzi et al., 2014, la sonicación ocasiona que la producción de nanopartículas de ZnO sea más rápida y eficiente, lo que se debería al colapso de las burbujas. Asimismo, Esmailzadeh et al., indica que, debido a la cavitación producida por la sonicación, se inicia la alteración de la morfología de dichas nanopartículas y, paralelamente, la purificación de las mismas.

Dichas sucesos son los responsables de la cristalización y adherencia de las partículas de ZnO en el biocarbón, lo cual se demuestra en los resultados del estudio DRX en la muestra con y sin sonicación.

Conclusiones

La muestra que tuvo la mayor eficiencia de remoción fue la del biocarbón sonicado, seguido del carbón activado por proceso químico y del biocarbón.

Las caracterizaciones de cada muestra arrojaron resultados distintos entre sí, ya sea como área superficial, compuestos químicos presentes en la superficie y tamaños de poros.

Las características de cada muestra definieron la eficiencia de remoción; toda vez que, la presencia de ZnO en la superficie del biocarbón sonicado representó la mayor influencia en la adsorción de fosfatos. Asimismo, la sonicación aportó características favorables al biocarbón sonicado ya que eliminó las impurezas presentes en la superficie y agrandó el tamaño de poro presente en el biocarbón sin sonicar.

Por otro lado, los parámetros de tiempo de carbonización (2 horas) así como la temperatura de carbonización (600° C) fueron suficientes para la elaboración de las tres muestras de carbón de adsorción.

De los resultados analizados, se concluye que, el método de usar un agente oxidante para la preparación de un carbón activado es un método que brinda al carbón buenas características como una alta área superficial y gran cantidad de microporos. En el caso del biocarbón, se observó que el método, si bien es ambientalmente mejor, no proporciona resultados suficientes para ser usado como un cuerpo de adsorción. Sin embargo, gracias a la adición del proceso de sonicación, en conjunto de la generación de nanopartículas de ZnO, brindó al biocarbón una alta mejora de adsorción.

En la comparación de las características químicas, morfológicas, estructurales, se observó que el carbón activado químicamente tiene mejores resultados, pero esto no aseguró que la adsorción haya sido la mayor para este caso. La adherencia de las partículas de ZnO sobrepasaron los resultados obtenidos con el carbón activado. Este resultado indica que, se puede obtener una mejor eficiencia de adsorción sin tener que recurrir a procedimientos ecotóxicos.

El proceso de adsorción no solo depende del tipo de poro, área superficial o la cantidad de microporos que el cuerpo carbonoso tenga. Como se vio en este caso, la química superficial tuvo gran influencia en la eficiencia de adsorción.

De lo visto en el procesos de obtención del biocarbón sonicado, se advirtió que el proceso de sonicación resultó ser esencial para que el biocarbón sea impregnado con las nanopartículas de ZnO. Si bien dicha molécula tiene propiedades conocidas para la mejora de la adsorción de un cuerpo, en el presente caso fue requerido la ruptura de burbujas y la cavitación producida por el sonicador para que las nanopartículas cristalicen y se adhieran alrededor de la superficie del biocarbón.

Finalmente, del presente caso, se observa que parámetros como el pH del medio la concentración inicial de fosfatos tienen gran influencia en la eficiencia de adsorción de las tres muestras estudiadas.

Recomendaciones

Analizar la influencia de diferentes parámetros de sonicación (frecuencia, tiempo) en la eficiencia de adsorción del biocarbón.

Determinar cuáles son los parámetros que influyen significativamente en la adsorción de fosfatos, como el tiempo de adsorción, pH del medio, temperatura del medio, concentración inicial de fosfatos. De esta forma, maximizar el porcentaje de adsorción del biocarbón sonicado.

Estudiar la interacción adsorbato-adsorbente para comprender el mecanismo de adherencia y, de esta forma, identificar procesos que aporten beneficios a dicha interacción.

Referencias bibliográficas

- Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). *Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation*. *Chemical Engineering Journal*, 149(1), 249-262.
- Aguilar, G., Salmones, J., (2003). *Fundamentos de Catálisis*. México: Alfaomega.
- Al-Arjan, W.S. (2022). *Zinc Oxide Nanoparticles and Their Application in Adsorption of Toxic Dye from Aqueous Solution*. *Polymers (Basel)*. 2022 Jul 29;14(15):3086. doi: 10.3390/polym14153086. PMID: 35956598; PMCID: PMC9370170.
- Alami, S. B. (2010). *Aprovechamiento del Hueso de la Olea europaea, biosorción de Iones Metálicos*. España: Universidad de Granada.
- Alvarez, C. (2016). *Determinación analítica de detergentes en las aguas de los Pantanos de Villa*. [Tesis para optar el Título de Licenciada en Química, Pontificia Universidad Católica Del Perú]. Lima, Perú.
- Ambedkar B, Nagarajan R, Jayanti S. (2011). *Ultrasonic coal-wash for de-sulfurization*. 1225 *Ultrason. Sonochem.* 18:718–726.
- Ambedkar B, Nagarajan R, Jayanti S. (2011). *Investigation of High-Frequency, High-Intensity Ultrasonics for Size Reduction and Washing of Coal in Aqueous Medium*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50:13210–13219.
- Antal, Jr. M. J. and M. Grønli. 2003. *The art, science, and technology of charcoal production*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 1619-1640.
- Baldock, J. A. and R. J. Smernik. (2002). *Chemical composition and bioavailability of thermally altered Pinus resinosa (Red pine) wood*. *Org. Geochem.* 33: 1093-1109.
- Bansal, R.C. and Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC press, New York.
- Barceló, M. y Morey, J. (2003). *Los ultrasonidos: sus riesgos y normas de prevención*. MAFRE SEGURIDAD 90
- Barma, Santosh Deb (2018). *Ultrasonic-assisted coal beneficiation: A review*. *Ultrasonics Sonochemistry*, (), S1350417718309854-. doi:10.1016/j.ultsonch.2018.08.016

- Barreto, C. (2013). *Obtención de carbón activado a partir de la pepa de la Olea europaea para adsorción de metales pesados (Pb, As) en efluentes líquidos*. [Tesis para optar el título de Ingeniera Química, Universidad del Callao], Lima. Perú.
- Barros, D.; Arroyo, P.; Silva, E. (2013). *General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical*
- Bernal, J. (2017). *Caracterización morfológica y molecular de variedades italianas de olivo (olea europaea l.) Instaladas en el jardín de introducción de Inia Las Brujas*. [Tesis para obtener el título de Ingeniero Agrónomo. Montevideo], Uruguay.
- Besnard G, Rubio de Casas R, Christin PA et al (2009). *Phylogenetics of Olea (Oleaceae) based on plastid and nuclear ribosomal DNA sequences: tertiary climatic shifts and lineage differentiation times*. Ann Bot 104(1):143–160
- Braghiroli, F. L., Bouafif, H., Neculita, C. M., & Koubaa, A. (2018). *Activated Biochar as an Effective Sorbent for Organic and Inorganic Contaminants in Water*. Water, Air, & Soil Pollution, 229(7).
- Cantrell, K., Ro, K., Mahajan, D., Anjom, M. and Hunt, P. G. (2007) 'Role of thermochemical conversion in livestock waste-to-energy treatments: Obstacles and opportunities', Industrial and Engineering Chemistry Research, vol 46, pp8918–8927
- Carpenter, S. R. (2008). *Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 105(32), 11039–11040.
- Castro, L. y Melgar, R. (sf). *Capítulo III – Fosfato*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina
- Caturla, F.; Molina-Sabio, M. and Rodríguez-Reinoso, E. (1991) *Carbon* 29, 999 (1991).
- Cho, R. (1 de abril del 2013). Phosphorus: Essential to Life—Are We Running Out? [Fósforo: esencial para la vida: ¿se nos acaba la vida?] Columbia University. Recuperado de <https://blogs.ei.columbia.edu/2013/04/01/phosphorus-essential-to-life-are-we-running-out/>

- Ch'ng HY, Ahmed OH, Majid NMA. *Improving phosphorus availability, nutrient uptake and dry matter production of Zea mays L. on a tropical acid soil using poultry manure biochar and pineapple leaves compost*. Exp Agric. 2015;52(03):447-465. Doi: <https://doi.org/10.1017/S0014479715000204>
- Corona, L.; Sigüenza, A.; Ubici, V.; Gómez, E. y Ortega, W. (2015). *Área superficial del carbón activado usando la isoterma de adsorción de Langmuir*. Artículo. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.
- Correli, David (1998). *The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review*. J. Environ. Qual. 27:261-266.
- Cruz G, Pirilä M, Huuhtanen M, Carrión L, Alvarenga E, et al. (2012). *Production of Activated Carbon from Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husk*. J Civil Environment Engg 2:109. doi:10.4172/2165-784X.1000109
- Cuesta ,A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A. y Tascón, JMD. (1998). *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials*. Journal of Material Chemistry 8, 2875-2879.
- Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM .- Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. Diario Oficial El Peruano, Lima, Perú 7 de junio de 2017.
- Departamento Fisicoquímica (2009). *Química física avanzada. Capítulo 7: Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. Universidad de Valencia.
- Domínguez, S., (10 de diciembre del 2017). *El Perú tendrá en 2018 la mejor cosecha de aceituna de los últimos 3 años*. Agencia Peruana de Noticias. <https://andina.pe/agencia/noticia-el-peru-tendra-2018-mejor-cosecha-aceituna-los-ultimos-3-anos-692417.aspx>
- Downie, A., A. Crosky, and P. Munroe. 2009. *Physical properties of biochar*. pp. 13-30. In: J. Lehmann and S. Joseph (eds.). Biochar for environmental manag

- Duarte, S. (2012). Síntesis y caracterización de fosfatos de calcio por el método sol-gel. Tesis para obtener el grado de Master en Ciencias de la Computación, énfasis en Biomateriales. Universidad Nacional de Asunción, Paraguay.
- Duff, D. G., Ross, S. M. C., and Vaughan, D. H. (1988). *Adsorption from solution: An experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm*. Journal of Chemical Education, 65(9):815
- Elbeshbishy, E. & Nakhla, G. (2011). *Comparative study of the effect of ultrasonication on the anaerobic biodegradability of food waste in single and two-stage systems*. Bioresource Technology, 102, 6449-6457.
- Enaime, G., Ennaciri, K., y Ounas, A.; Baçaoui, M.; Seffen, T. y Selmi, A. Yaacoubi (2016). Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: Application to Indigo carmine adsorption. J. Mater. Environ. Sci., 2017 Volume 8, Issue 11, Page 4125-4137.
- A. Esmailzadeh Kandjani, M. Farzalipour Tabriz, B. Pourabbas, *Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power*, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 645–654.
- Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental (8 de noviembre del 2007). Contaminación del agua por detergentes (eutrofización). México. Recuperado de <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-detergentes-eutrofizacion/>.
- Franks, G. & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 214 (1-3): 99-/110.
- Fresh Fruit (6 de noviembre de 2022). *Crece la aceituna gracias a los problemas de la competencia*. <https://freshfruit.pe/2022/11/06/crece-la-aceituna-gracias-a-los-problemas-de-la-competencia/>
- Gao, S., et al., *Inactivation of bacteria and yeast using high-frequency ultrasound treatment*. Water Res, 2014. 60: p. 93-104.

- Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2008). *Lignins: Major sources, structure and properties*. En M. Naceur Belgacem, & A. Gandini (Edits.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (págs. 201-224). Amsterdam: Elsevier B.V
- Giles, C.H. and Smith, D. (1974). *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- Gonzales, H. y Teruya, R. (2004). *Estudio preliminar de carbón activado; situación en el Perú*. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima – Perú.
- Guevara, A. (2015). *Procesamiento de Olea europaea*. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú.
- Hajnorouzi, Abazar & Afzalzadeh, Reza & Ghanati, Faezeh. (2014). *Ultrasonic irradiation effects on electrochemical synthesis of ZnO nanostructures*. *Ultrasonics sonochemistry*. 21. 10.1016/j.ultsonch.2014.01.013.
- Hassan, H.Z.; Mohamad, A.A.; Alyousef, Y.; Al-Ansary, H.A. (2015). *A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45(), 600–609. doi:10.1016/j.rser.2015.02.008
- Horacio, R. (2004). *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*. [Tesis para el grado de Doctor, Universidad nacional de San Luis], Argentina.
- IBI (International Biochar Initiative). 2012. *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil*. www.biochar-international.org. Document reference code: IBI-STD-01.

- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(9), 1966–2005.*
- Janus, L. L., & Vollenmeider, R. A. (1982). *The OECD Cooperative Programm on Eutrophication. Enviroment Canada. Recuperado de <http://udspace.udel.edu/handle/19716/1373#files-area>*
- Kawakami, M., Kanba, H., Sato, K., Takenaka, T., Gupta, S., Chandratilleke, R. & Sahajwalla, V. (2006). *Characterization of thermal annealing effects on the evolution of coke carbon structure Ingeniería y Competitividad, Volumen 14, No. 2, p. 111 - 118 (2012) 118 using Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction. ISIJ International 46 (8), 1165-1170.*
- Kolodziejczak Radzimska, A.; Jesionowski; T. (2014). *Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. Materials. 2014, 7, 2833-2881. ISSN: 1996-1944.*
- Kosmulski, M. (2004). *pH-dependent surface charging and points of zero charge. II Update. J. Colloid Interface Sci. 275 (1): 214-224.*
- Lazo, J.; Navarro, A.; Sun-Kou, M; Llanos, B. (2008). *Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. Rev Soc Quím Perú. 2008, 74, Nº 1 (3-19).*
- León, B., & Jansen, J. (Eds.). (2009). *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants.*
- Leon, M. (2012). *Planta de producción de carbón activado de cáscaras de nueces, para aplicaciones en hidrometalurgia del oro. [Proyecto para optar al título de ingeniero civil químico, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso], Chile.*
- Li, X., Hayashi, J.-i. & Li, C.-Z. (2006). *FTRaman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal.*

- Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. (2019). *Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water*. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, 83–147.
- López, L. (2013). *Activación de carbones para aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano)*. [Tesis para la obtención del título de magister en Ing. Química, Universidad Nacional de Colombia], Medellín, Colombia.
- Lozano-Calero, D., Martín-Palomeque, P., & Madueño-Loriguillo, S. (1996). *Determination of Phosphorus in Cola Drinks*. *Journal of Chemical Education*, 73(12), 1173.
- Major, J. 2011. *Biochar for soil quality improvement, climate change mitigation and more*. A literature review. [http:// biochar-atlantic.org/assets/pdf/BiocharSoilFertility.pdf](http://biochar-atlantic.org/assets/pdf/BiocharSoilFertility.pdf).
- Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Books, 536 p.
- Marta, L. (10 de abril del 2020). *Abonos Compuestos*. Blog Fertibox. Recuperado de <https://www.fertibox.net/single-post/abonos-compuestos>.
- Martín-Lara, M. A., Hernáinz, F., Calero, M., Blázquez, G., & Tenorio, G. (2009). *Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions*. *Biochemical Engineering Journal*, 44(2-3), 151–159.
- Martín, J.M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante, España.
- Martínez, I. (2013). *Yacimientos de fosfatos: origen, ubicaciones, aplicaciones de los derivados de fosfatos y diseño de una planta de tratamiento*. [Tesis de licenciatura en Ing. de Recursos Naturales, Universidad de Cantabria]. Cantabria – España.
- Martínez, M.L.; Torres, M. M.; Guzmán, C. A.; Maestri, D. M. (2006). *Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells*. *Industrial*

crops and products. 23: 23-28. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/248167730_Preparation_and_Characteristics_of_Carbon_from_Olive_Stones_and_Walnut_Shells

Masel, R., (1996). *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. John Wiley and Sons, New York

Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review*. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889.

Moreno-Castilla C, Lopez-Ramon MV, Carrasco-Marin (2000). *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*. *Carbon* 38(2000) 1995–2001.

Ngatia, L., & Taylor, R. (2019). *Phosphorus Eutrophication and Mitigation Strategies*. *Phosphorus - Recovery and Recycling*, Tao Zhang, IntechOpen

New York International Olive Oil Competition (2017). *Winning brands 2017*. New York, Estados Unidos.

Novak, J. M., I. Lima, B. Xing, W. Gaskin, C. Steiner, K.C. Das, M. Ahmedna, D. Rehrh, D.W. Watts, W. J. Busscher, and H. Schomberg. 2009. *Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand*. *Ann. Environ. Sci.* 3: 195-206.

Nyborg W L. *Physical Mechanisms for Biological Effects of Ultrasound*. Department of Health, Education, and Welfare; FDA Publication; Washington, DC: 1978. pp. 78–8062.

Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación – FAO (2007). *Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible*. Boletín FAO 13 - Fertilizantes y nutrición vegetal. Roma.

- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación – FAO (2012). *Hidrología, arquitectura del suelo y movimiento del agua*. Recuperado de <http://www.fao.org/3/y4690s/y4690s06.htm>
- Paredes, A. (2011). *Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cascara de castaña*. [Tesis para obtención del título de licenciado en química. PUCP], Lima, Perú.
- Perez, M. (2012). *Optimización del proceso de flotación de calcopirita con metabisulfito de sodio y carbón activado a nivel laboratorio en la empresa administradora Chungar S.A.C.* [Tesis para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad de Huancayo] Perú.
- Prauchner, M.J. and Rodríguez-Reinoso, F. (2008). *Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. Microporous and Mesoporous Materials*. 109(1): p. 581-584.
- Ribeiro, G. O., Gruninger, R. J., Badhan, A., & McAllister, T. A. (2016). *Mining the rumen for fibrolytic feed enzymes. Animal Frontiers*, 6(2), 20–26. doi:10.2527/af.2016-0019
- Rodríguez-Reinoso, F. (1998). *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon*, 36(3), 159–175.
- Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). *Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 271–294.
- Romero, R. (junio del 2006). *Detergentes con o sin fosfatos*. Técnica Industrial (263).
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (2014). *Adsorption by powders and porous solids*. Londres: Academic Press.

- Sahu, O., & Singh, N. (2019). *Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater*. *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, 367–416.
- Schindler, D. W., Hecky, R. E., Findlay, D. L., Stainton, M. P., Parker, B. R., Paterson, M. J., Beaty K.G., Kasian, S. E. M. (2008). *Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(32), 11254–11258.
- Sharma D., Sabela M.I., Kanchi S., Bisetty K., Skelton A.A., Honarparvar B. (2018). *Green synthesis, characterization and electrochemical sensing of silymarin by ZnO nanoparticles: Experimental and DFT studies*. *J. Electroanal. Chem.* 2018;808:160–172.
- Simmon, R. & Allen, J. (July 17, 2010). *Aquatic Dead Zones*. NASA.
- Singh, A. K. (2016). *Nanoparticle Ecotoxicology*. *Engineered Nanoparticles*, 343–450.
- Singh, D.K., Iyer, P. K., Giri, P. K (2009) “*Optical Signature of Structural Defects in Single Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes*”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (1) pp. 1–6
- Sultenfuss, J.; Doyle, W. (1999). *Functions of Phosphorus in Plants*. *Better crops*, Vol 83 (1):6-7.
- Swiatkowski, A. (1998). *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science - Vol 120. Pp. 69-75
- Tay, H. L., Kajitani, S., Zhang, S. & Li, C. Z. (2011). *Effects of gasifying agent on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal*.

- Tello, G. (2018). Caracterización de carbones activados de fabricación nacional para su uso en sistemas de refrigeración solar por adsorción. [Tesis para la obtención del Título. Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza] – Argentina.
- Tripisciano, C., Linsberger, I., Kozynchenko, O., Tennison, S., (2011) *Characterization of different activated carbon beads for blood purification: adsorption properties and biocompatibility analysis. International journal of artificial organs.* 34(8): p. 621-622.
- Tubert, I., Talanquer, V., (1997). *Para saber, experimentar y simular sobre adsorción,* Educación química, 8(4), 186-190.
- Universidad de Sevilla. (2009). *Manual del carbón activo.* Sevilla, España: Escuela Politécnica Superior.
- Vargas, J., Giraldo, L., Moreno, J. C., (2008). *Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de mucuna sp.* Revista Colombiana de Química, 37, 67-77.
- Wigmans, T. (1986). *Fundamentals and Practical Implications of Activated Carbon Production by Partial Gasification of Carbonaceous Materials. Carbon and Coal Gasification,* 559–599.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2009. *Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics.* Chem. Eng. J. 153 (1), 1–8
- Wu, J., Zhao, H., Chen, R., Pham-Huy, C., Hui, X., He, H., (2016). Adsorptive removal of trace sulfonamide antibiotics by water-dispersible magnetic reduced graphene oxideferrite hybrids from wastewater. *J. Chromatogr. B* 1029–1030, 106–112.
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., & Duan, X. (2010). *Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. Bioresource Technology,* 101(15), 6163–6169.

Anexos

Anexo 1. Proceso de obtención de las 3 muestras de carbón	1
Anexo 2. Preparación de los instrumentos.....	8
Anexo 3. Preparación de la muestra patrón y de los reactivos.....	9
Anexo 4. Procedimiento de adsorción.....	10
Anexo 5. BET surface área plot de cada muestra.....	11
Anexo 6. Espectros SEM-EDS.....	13

Anexo 1. Proceso de obtención de las 3 muestras de carbón

Anexo 1.1. Preparación de la materia prima



Se obtiene las pepas de los residuos de la fabricación de aceite de oliva, estas contienen restos de la carne de la aceituna; por lo que, se dejan remojar por 24 horas. Luego, se lijan con una malla de fierro para retirar dichos restos y se dejan secar a temperatura ambiente. Para eliminar la humedad, se llevan las pepas a un horno a 70°C por 24 horas.





Para llevar la materia prima a carbonizar, se debe tamizarlo hasta obtener un tamaño de 0.5 mm. Para eso, se debe pasar las pepas por una molienda unas 3 a 4 veces hasta tener trozos lo suficientemente pequeños para poder ser tamizado al tamaño indicado.

Anexo 1.2. Carbonización de las muestras



CARBÓN ACTIVADO QUIMICAMENTE

La muestra fue impregnada con ZnCl_2 1:1 y llevada al horno para la carbonización, a una temperatura de 600°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmosfera de nitrógeno, cuyo flujo fue de $\sim 100\text{ ml / min}$.

BIOCARBÓN

La muestra fue llevada directamente al horno para la carbonización, a una temperatura de 600°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmosfera de nitrógeno, cuyo flujo fue de $\sim 100\text{ ml / min}$.



CARBÓN ACTIVADO QUIMICAMENTE

Corresponde a la imagen de la izquierda, donde se observa que el producto carbonizado sale en trozos; por lo que, debe ser tamizado. Luego, se guarda la muestra en bolsas ziploc para su posterior lavado, con la finalidad de eliminar las cenizas presentes en la muestra. El lavado se lleva a cabo con el uso de HCl al 1N. La muestra se remoja con el químico mientras se va calentando y agitando, se retira la parte líquida y se enjuaga con agua destilada. Se repite el mismo procedimiento hasta obtener un pH de entre 6.5 -7.

BIOCARBÓN

Corresponde a la imagen de la derecha, y se observa que el producto, luego de la carbonización, es fino (a diferencia del activado químicamente). En ese caso, el proceso de lavado es el mismo realizado para el carbón activado químicamente.

Anexo 1.3. Proceso de sonicación



BIOCARBON SONICADO

Para 10 gramos de biocarbón, se agregó 50 ml de NaOH al 0.5 M a una temperatura inicial de 25°C hasta alcanzar los 60°C. Luego, se añadió por goteo 2 soluciones de $Zn(NO_3)_2$ y $Cu(SO_4)$ ambos a 0.5M por unos 30 min.

Posteriormente, al momento de alcanzar una temperatura de 80°C, se agita la muestra resultante por unos 120 min. Finalmente, es llevado al sonicador a unos 20 kHz por unos 30 min para luego ser lavado con agua destilada y filtrado.

Anexo 1.4. Secado de las tres muestras de carbón.





Finalmente, las tres muestras de carbón húmedas son llevadas al horno a unos 70°C por 24 horas para luego ser tamizadas y guardadas en una nueva bolsa ziploc debidamente rotulado.

Anexo 2. Preparación de los instrumentos.



Para todos los instrumentos que fueron usados en el estudio (vaso de precipitado, pipetas, fioles, pastillas magnéticas, embudos, frascos de almacenaje), se debió lavar usando el procedimiento TP0125 Lavado Material de Vidrio.

Dicho procedimiento implica el uso de HCl al 5% y detergente neutro libre de fosfatos, en este caso se usó el Extran MA05.

Una vez lavados, se procedió a rotular las fioles de 50 mL, vasos de precipitado de 50 mL y los envases donde se almacenarían las muestras.

Anexo 3. Preparación de la muestra patrón y de los reactivos.



Solución patrón de fosfato de 50 mg(P-PO₄) /L: Coloque 0.25 g de Fosfato diácido de potasio también denominado Fosfato monobásico de potasio KH₂PO₄ grado analítico, a secar a 105°C durante dos (2) horas. Disuelva en agua ultra pura 0,2195 g de KH₂PO₄ anhidro y diluya a 1000 mL en balón volumétrico. Almacene en la nevera a 4 °C en frasco de vidrio perfectamente rotulado. 1,00 mL = 50,0 µg PO₄³⁻- P.

Disolución de molibdato: se disolvió 12.5 g de molibdato amónico por cada 100 mL de agua ultrapura. A continuación, se añade 150 mL de H₂SO₄ 5M y, finalmente, se diluye a 500 mL con agua ultrapura.

Esta solución es estable en frasco cerrado.

Disolución reductora: Se preparó 100 mL de esta solución usando 1 g de ácido ascórbico.

Esta solución es estable por una semana en un frasco de vidrio ámbar y refrigerado a 4°C.



Una vez preparados los reactivos, se procede a mezclarlos en las diferentes fiolas (cada fiola contenía una cantidad de la muestra patrón distinta), con la finalidad de obtener la curva de calibración de fosfatos.

Anexo 4. Procedimiento de adsorción.



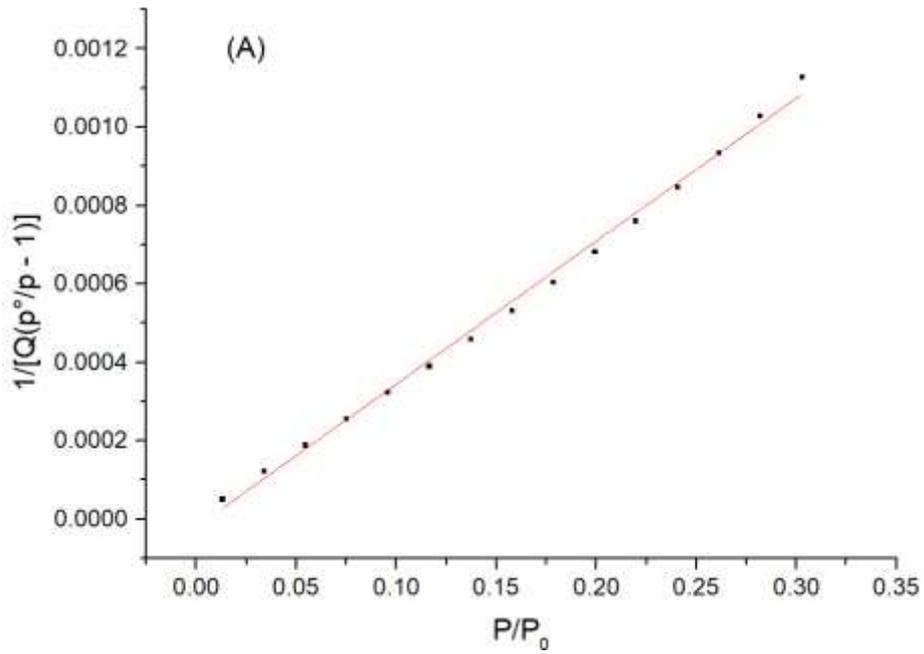
Para el procedimiento, el primer paso es obtener el pH de carga cero. Para este cálculo, se colaron muestras de carbón en medios con distintos pH. Estos fueron agitados por 120 min y se procedió a medir el pH final.



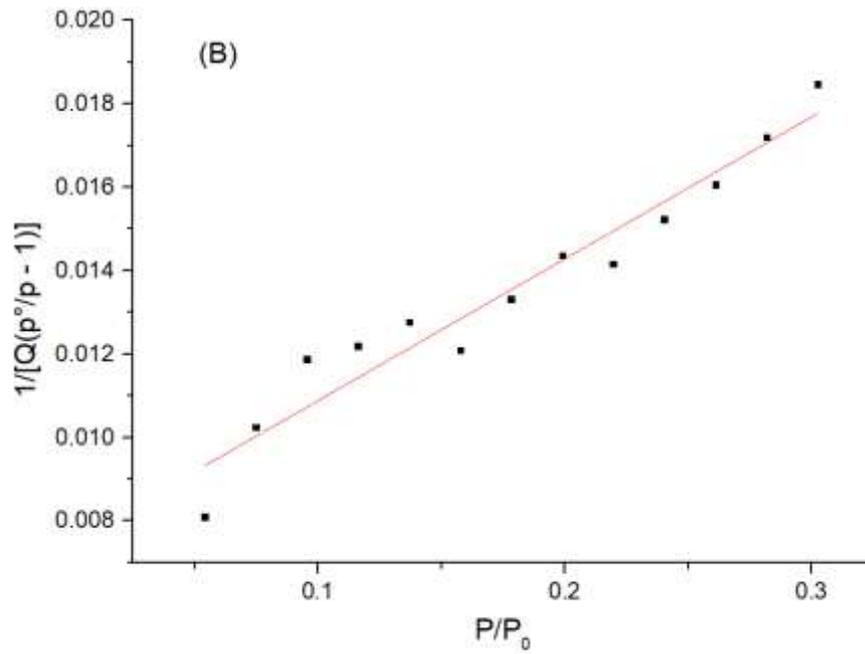
Una vez obtenido el pH de carga cero, se procedió a trabajar el procedimiento de adsorción en el pH que sea conveniente (en este caso, de neutro a ácido). Para esto, se colocó la misma cantidad de cada muestra de carbón en un medio con la misma concentración inicial de fosfatos. Estas fueron agitadas en un rango de tiempo de entre 0 a 48 horas. Finalmente, las preparaciones fueron filtradas y posteriormente se midieron las concentraciones finales de fosfatos de los distintos tiempo calculados.

Anexo 5. BET surface área plot de cada muestra.

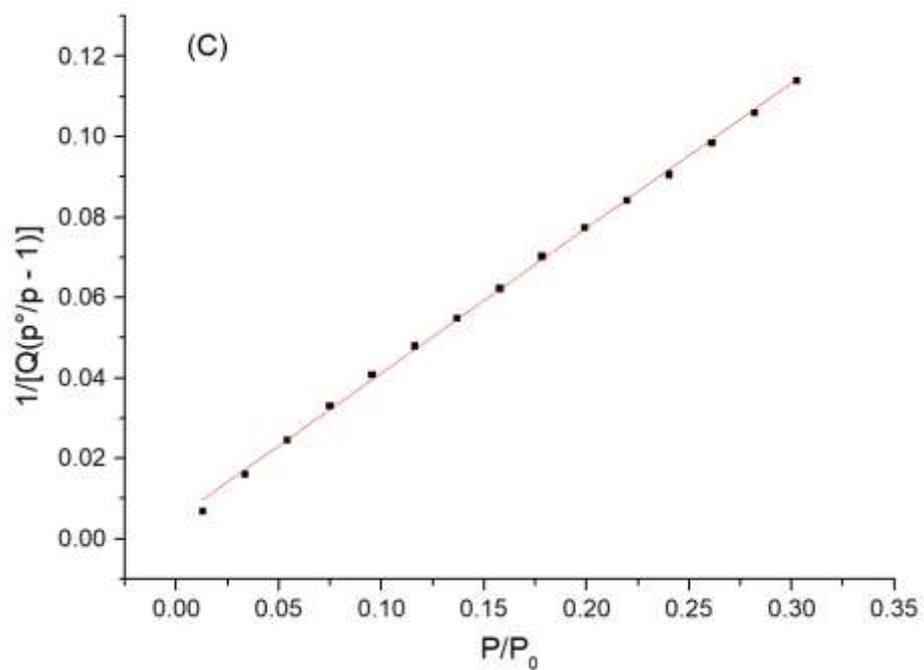
Anexo 5.1. BET Surface Area Plot para el carbón activado



Anexo 5.2. BET Surface Area Plot para el biocarbón

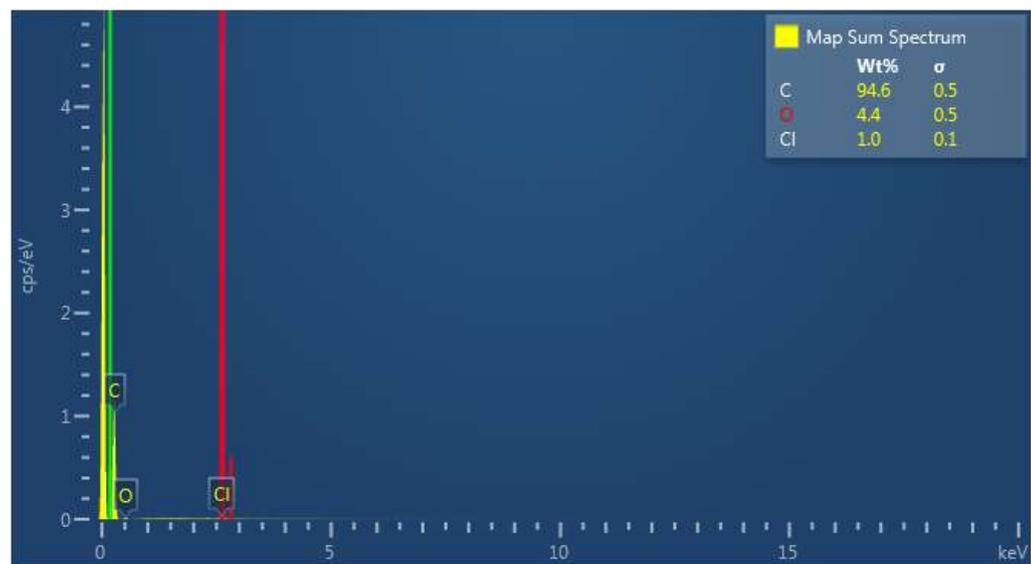
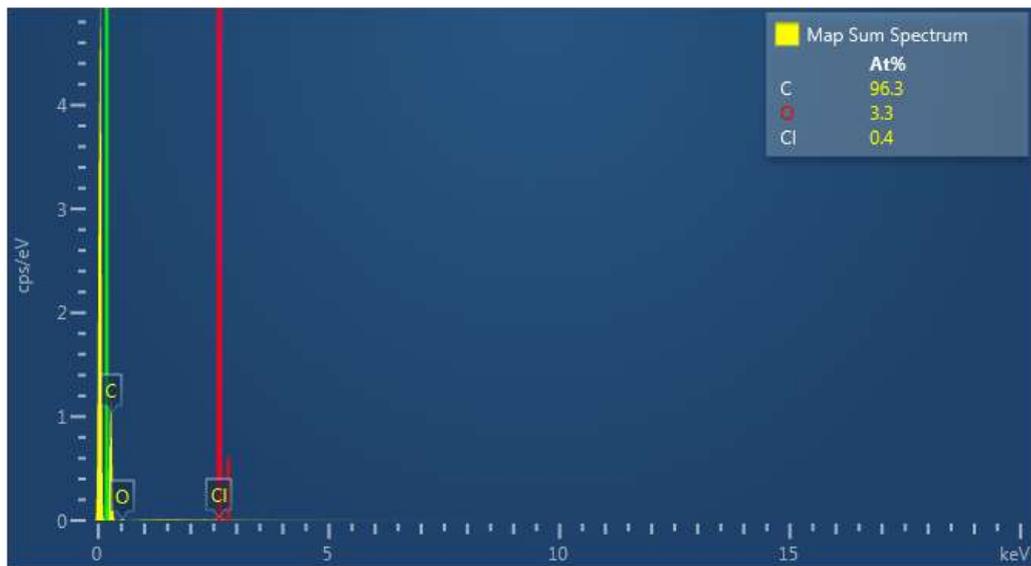


Anexo 5.3. BET Surface Area Plot para el biocarbón sonicado

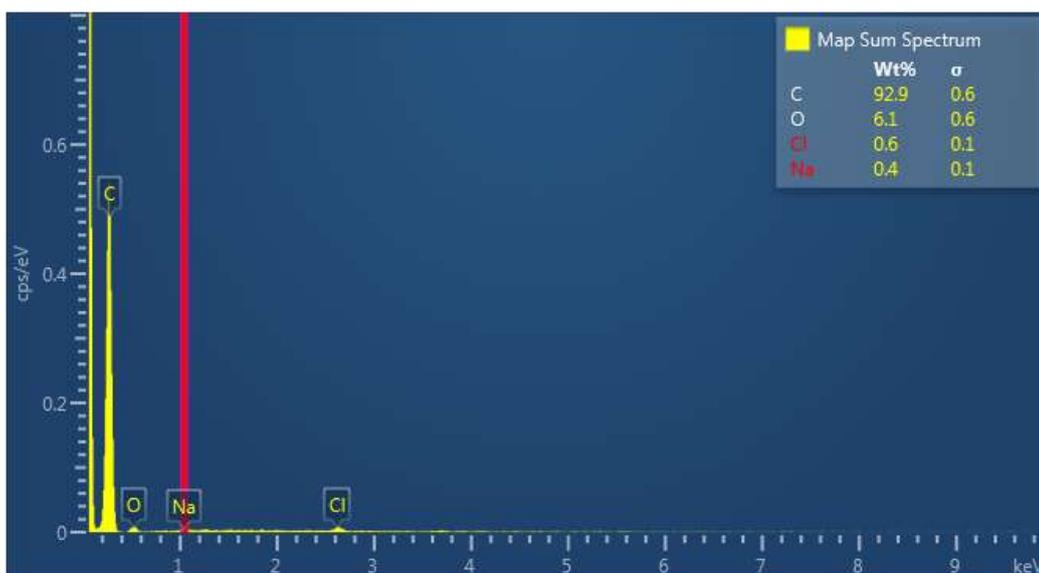
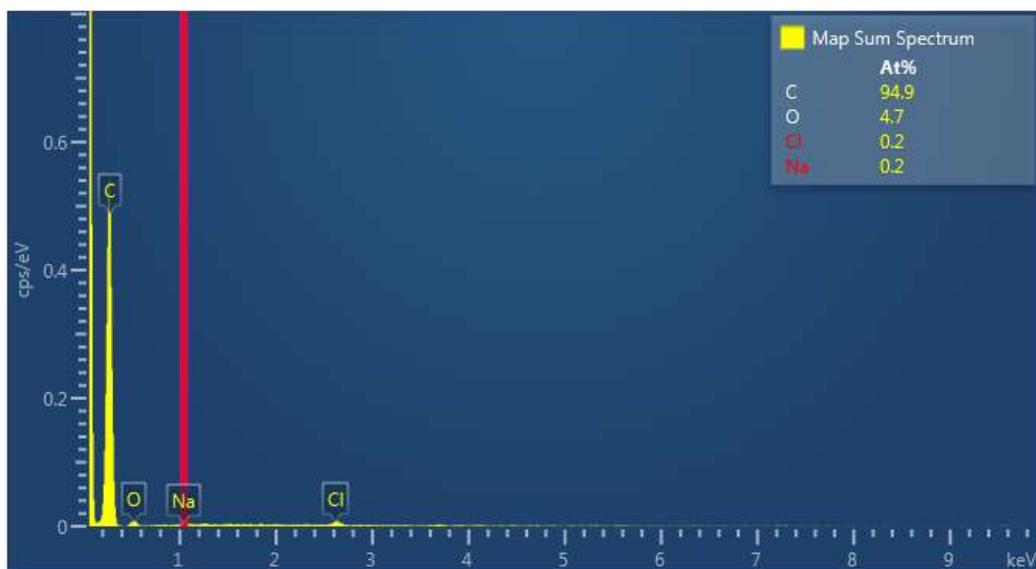


Anexo 6. Espectros SEM-EDS.

Anexo 6.1. Espectro SEM-EDS para el carbón activado (At% y Wt%)



Anexo 6.2. Espectro SEM-EDS para el biocarbón (At% y Wt%)



Anexo 6.3. Espectro SEM-EDS para el biocarbón sonicado (At% y Wt%)

