



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**“EXPERIMENTACIÓN DE LA  
ADSORCIÓN DE UN COQUE  
PROVENIENTE DE UNA MINA DE  
CARBÓN”**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero Geólogo**

**P R E S E N T A**

Griselda Díaz Ignacio

**DIRECTORA DE TESIS**

María del Rosario Iturbe Arguelles



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018**



## Agradecimientos.

A veces queremos comernos el mundo en un instante que olvidamos lo que realmente es importante, nos mantenemos tan ocupados preocupándonos por cosas tan absurdas que lo verdaderamente valioso pasa desapercibido.

Quiero dedicar esta tesis a mi hermano Juan mi cómplice de travesuras, porque sé que él era una persona llena de sueños y metas, gracias por la gran lección de vida que nos diste, porque gracias a ti toda la familia se volvió más humana y dejó los prejuicios de lado.

Gracias Juanito.

Gracias a mi hermosa madre que siempre me impulso a salir a delante y que nunca tiro la toalla por más duro que fuera el camino, porque en ella el amor no tiene límites.

Gracias a mi papa por ser tan firme y dedicado, por sus buenos ejemplos, porque, aunque su cabeza siempre diga ino!, su corazón de pollo tiene la última palabra.

Gracias a mi gran amigo y compañero de vida Max, por su infinita paciencia y apoyo incondicional por la gran persona que me has enseñado a ser y por todo lo que hemos aprendido juntos.

Gracias a la Dra. Rosario Iturbe Arguelles, por la oportunidad y la confianza brindada, gracias por su apoyo incondicional y los consejos, porque además de ser una gran investigadora es una persona llena de valores y empatía, siempre preocupada por los demás.

Gracias a la Profa. Adriana Ramírez por su apoyo y su valioso conocimiento por todo lo que aprendí en el laboratorio con ella.

Gracias a mis sinodales Mtra. Alejandrina Castro, Mtro. José Enrique Santos y al Dr. Francisco Martin Romero por sus valiosos comentarios en el desarrollo de este trabajo.

*"El éxito es la habilidad de ir de fracaso en fracaso sin  
perder el entusiasmo"  
Winston Churchill*

# ÍNDICE

<b>CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>10</b>
1.1 Problemática	10
1.2 Objetivo General	11
1.3 Objetivos específicos	12
1.4 Hipótesis	12
1.5 Alcances	12
<b>CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEORICOS</b>	<b>13</b>
2.1 Carbón Mineral	13
2.2 Minería del carbón en México	13
2.3 Métodos de explotación	14
2.3.1 Minería a cielo abierto	14
2.3.2 Minado por capas	15
2.4 Definición de coque	16
2.4.1 Proceso de la planta coquizadora	17
2.4.2 Proceso de coquización	18
2.4.3 Usos del coque	21
2.5 Definición de carbón activado	21
2.5.1 Métodos de Producción de carbón activado	22
2.5.2 Activación física	23
2.5.3 Activación química	23
2.5.4 Usos e importancia del carbón activado	24
2.6 Diferencias entre carbón activado y coque	25
2.7 Teoría de adsorción	26
2.7.1 Procesos de adsorción	27
2.7.2 Factores que influyen en la adsorción	29
2.7.3 Adsorción de diésel reportado en la literatura	31
2.7.4 Isoterma de adsorción	32
2.7.4.1 Clasificación de las isotermas de adsorción	32
2.7.5 Modelos de equilibrio de adsorción	35
2.7.5.1 Modelo lineal	36
2.7.5.2 Modelo de Langmuir	36
2.7.5.3 Modelo de Freundlich	38
2.7.6 Cinética de adsorción	39
<b>CAPITULO 3 METODOLOGIA</b>	<b>41</b>
3.1 Materiales	41
3.2 Proceso de Activación química del coque	42

<b>3.3</b>	<b>Pruebas piloto</b>	<b>44</b>
<b>3.4</b>	<b>Curva de calibración</b>	<b>47</b>
3.4.1	Preparación de solución estándar	48
3.4.2	Obtención de concentraciones experimentales	48
<b>3.5</b>	<b>Pruebas de adsorción</b>	<b>50</b>
<b>CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de los adsorbentes</b>	<b>53</b>
<b>4.2</b>	<b>Isotermas de adsorción</b>	<b>59</b>
4.2.1	Ajuste de datos al Modelo lineal	59
4.2.2	Ajuste de datos al Modelo de Langmuir	63
4.2.3	Ajuste al Modelo de Freundlich	67
<b>4.3</b>	<b>Elección del mejor Modelo de ajuste a los datos experimentales</b>	<b>70</b>
<b>4.4</b>	<b>Características superficiales determinadas en SEM</b>	<b>72</b>
<b>4.5</b>	<b>Caracterización del coque en bruto mediante DRX</b>	<b>74</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>78</b>
<b>Anexos</b>		<b>81</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Explotación de mantos de carbón por el método de descapote de mantos.....	15
<b>Figura 2.2</b> Explotación de carbón mediante el método de descapote de mantos con dragalina.....	16
<b>Figura 2.3</b> Diagrama que muestra el procesamiento del carbón en una planta coquizadora.....	17
<b>Figura 2.4</b> Planta coquizadora de Nueva Rosita.....	18
<b>Figura 2.5</b> Derivados de la destilación del carbón modificado de (Díez , Alvarez & C., 2002). .....	20
<b>Figura 2.6</b> Principales percusores de los carbones activados.....	22
<b>Figura 2.7</b> Rutas de activación para la preparación de carbones activados. Redibujado a partir de Rodríguez-Reinoso (2002). Término utilizado en inglés para referirse a un carbón que ha perdido todos los elementos volátiles de su composición. ....	23
<b>Figura 2.8</b> Adsorción de una molécula de adsorbato sobre la superficie interna de un adsorbente. El paso 1 es la difusión de la capa y el paso 2 es la difusión de poro (Tan & Hameed, 2017). ....	27
<b>Figura 2.9</b> Equilibrio entre los iones en solución y los retenidos modificada de (Ibañez, 2007).....	28
<b>Figura 2.10</b> Diferentes Procesos de adsorción. Modificado de (Appelo and postma,1993) .....	29
<b>Figura 2.11</b> Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAC .....	33
<b>Figura 2.12</b> Principales tipos de isothermas Giles et al. (1974).....	34
<b>Figura 2.13</b> Isotherma linealizada de Langmuir.....	37
<b>Figura 2.14</b> Isotherma linealizada de Freundlich.....	39
<b>Figura 2.15</b> Modelo lineal de Freundlich y Langmuir (Suthersan, 2002).....	39
<b>Figura 3.1</b> Proceso de lavado con agua destilada.....	42
<b>Figura 3.2</b> Mufla durante el proceso de carbonización .....	43
<b>Figura 3.3</b> Etapa de activación química a baño maría.....	43
<b>Figura 3.4</b> Etapa de filtración con matraz kitasato al vacío .....	44
<b>Figura 3.5</b> Viales para prueba piloto, donde se observa la variación de la masa respecto al volumen ocupado. ....	45
<b>Figura 3.6</b> Muestras impregnadas con hexano, se observa que la cantidad de hexano empleado alcanza el cuello de cada vial.....	45
<b>Figura 3.7</b> Viales después del periodo de agitación, donde se observa que para la muestra Cav la cantidad de sobrenadante es escasa. ....	46
<b>Figura 3.8</b> Curva de calibración .....	49
<b>Figura 3.9</b> Etapa de pesado en balanza.....	51
<b>Figura 3.10</b> Cama agitadora con capacidad para 30 viales de 40 ml.....	51
<b>Figura 3.11</b> Viales en reposo después del periodo de agitación.....	51

<b>Figura 4.1</b> Eficiencia de los adsorbentes en porcentaje. ....	58
<b>Figura 4.2</b> Isoterma lineal de arena Ottawa .....	59
<b>Figura 4.3</b> Isoterma lineal coque en bruto .....	60
<b>Figura 4.4</b> Isoterma lineal coque lavado .....	60
<b>Figura 4.5</b> Isoterma lineal coque activado .....	61
<b>Figura 4.6</b> Isoterma lineal carbón activo mineral.....	61
<b>Figura 4.7</b> Isoterma lineal carbón activo vegetal.....	62
<b>Figura 4.8</b> Isoterma de Langmuir linealizada para coque en bruto .....	63
<b>Figura 4.9</b> Isoterma linealizada de Langmuir para coque lavado.....	64
<b>Figura 4.10</b> Isoterma linealizada de Langmuir para coque activado.....	64
<b>Figura 4.11</b> Isoterma linealizada de Langmuir para carbón activo mineral .....	65
<b>Figura 4.12</b> Isoterma linealizada de Langmuir para carbón activo vegetal.....	65
<b>Figura 4.13</b> Isoterma linealizada de Freundlich para coque en bruto.....	67
<b>Figura 4.14</b> Isoterma linealizada de Freundlich para coque lavado.....	67
<b>Figura 4.15</b> Isoterma linealizada de Freundlich para coque activado.....	68
<b>Figura 4.16</b> Isoterma linealizada de Freundlich para carbón activo mineral.....	68
<b>Figura 4.17</b> Isoterma linealizada de Freundlich para carbón activo vegetal.....	69
<b>Figura 4.18</b> Comparación de los coeficientes de correlación de cada una de las muestras con cada modelo empleado .....	71
<b>Figura 4.19</b> Grano de coque en bruto .....	72
<b>Figura 4.20</b> Detalle de grano de coque en bruto .....	72
<b>Figura 4.21</b> Poro de coque en bruto.....	73
<b>Figura 4.22</b> Detalle de poro de coque en bruto .....	73
<b>Figura 4.23</b> Grano de coque activado .....	73
<b>Figura 4.24</b> Grano de coque activado.....	73
<b>Figura 4.25</b> Detalle de grano de coque activado.....	74
<b>Figura 4.26</b> Detalle de grano de coque activado donde se observa la descamación de su superficie. ....	74
<b>Figura 4.27</b> Difracto grama de Coque en bruto .....	75



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Usos del carbón activado en fase gas y fase líquida .....	24
<b>Tabla 2.2</b> Propiedades de carbones activados fabricados a partir .....	30
<b>Tabla 3.1</b> Diseño experimental	47
<b>Tabla 3.2</b> Volumen requerido de solución estándar para cada concentración...	48
<b>Tabla 3.3</b> Promedios de áreas bajo la curva cromatográfica .....	49
<b>Tabla 3.4</b> Comparativa de concentración inicial teórica con concentración .....	50
<b>Tabla 4.1</b> Efecto de la concentración inicial de diésel en la eficiencia de adsorción por coque en bruto (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).	55
<b>Tabla 4.2</b> Efecto de la concentración inicial de diésel en la eficiencia de adsorción por coque lavado (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).....	55
<b>Tabla 4.3</b> Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de adsorción por coque activado (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).....	56
<b>Tabla 4.4</b> Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de adsorción por carbón activado mineral (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs)	56
<b>Tabla 4.5</b> Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de adsorción por carbón activo vegetal (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).....	57
<b>Tabla 4.6</b> Efecto de la concentración inicial de diésel en la eficiencia de adsorción por Arena Ottawa (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).....	57
<b>Tabla 4.7</b> Parámetros de ajuste al modelo lineal.....	62
<b>Tabla 4.8</b> Datos representativos del modelo lineal de Langmuir .....	66
<b>Tabla 4.9</b> Parámetros de ajuste al modelo lineal de Freundlich .....	69
<b>Tabla 4.10</b> Comparación de parámetros de ajuste para cada modelo de equilibrio.....	70

## CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

### *1.1 Problemática*

La contaminación ambiental es una consecuencia directa de la globalización y de la industrialización.

En México la falta de conciencia y cultura autosustentable se evidencia en los residuos nacionales, el uso indiscriminado de productos químicos y el mal manejo de residuos tóxicos; el aire, el agua y el suelo que entran en contacto con estas actividades corren el riesgo de contaminarse.

Sin embargo, y gracias a que existen leyes y normas que obligan al sector empresarial a tomar partido en materia de cuidado ambiental; se ha regulado el impacto producido por la contaminación.

Una de las leyes que actualmente se utiliza para el cuidado del ambiente es la Ley Federal de Responsabilidad Ambiental (LFRA) que se implementó a partir del 7 de julio de 2013, la cual establece la responsabilidad ambiental que nace de los daños ocasionados al ambiente, así como la reparación y compensación de dichos daños (Nueva Ley DOF 07-06-2013).

De acuerdo a la diversidad de procesos que emplean las industrias y las características de los residuos generados, los cuales van desde los altamente peligrosos hasta los que no representan riesgos, se implementan normas que ayudan a caracterizar y remediar sitios contaminados, tal es el caso de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en el suelo.

Debido a esto surge la necesidad de aplicar técnicas conocidas, complementarlas con ideas innovadoras y hacer propuestas que ayuden a resolver la problemática de la contaminación y que a su vez sean amigables con el ambiente.

Una técnica comúnmente utilizada para eliminar los compuestos orgánicos en el suelo y agua es el proceso de adsorción; lo que implica la separación de sustancias de una fase a la superficie de otra. Sin dejar de lado su importancia tecnológica, ambiental y biológica ya que; es sabido, que este fenómeno

involucra procesos importantes y de gran utilidad, para aplicaciones prácticas en la industria y la protección del medio ambiente (Dabrowski, 2001).

De forma complementaria, es sabido que el carbón mineral es una fuente de energía primaria que tiene diversas aplicaciones industriales, para la producción de coque metalúrgico, de combustibles gaseosos, líquidos y de productos químicos variados.

Desde 1980 la producción de energía eléctrica ha sido la principal actividad que consume carbones minerales seguida de la industria del acero. En mucha menor proporción el carbón se utiliza también como materia prima para la preparación de carbones activos (Serrano Talavera, 1994).

El carbón activado hace referencia a un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna (generalmente micro poroso) que se obtiene por la carbonización de un precursor rico en carbono y mediante alguna forma de activación química o física, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie entre partículas (Rouquerol, et al., 2014).

Con base en esto, y seguido de fuentes de información actualizada sobre la preparación, propiedades y aplicaciones de las diferentes formas porosas y no porosas de carbón, se propone evaluar la capacidad y eficiencia de adsorción que presenta un coque bituminoso, traído de la planta coquizadora ubicada en Nueva Rosita, Coahuila, utilizando como adsorbato un compuesto contaminante (diésel) presente en el sitio.

Además de la implementación de técnicas analíticas, como la Difracción de Rayos X que sirve para detectar fases cristalinas de distintos materiales geológicos, y el uso del Microscopio electrónico de barrido, el cual contribuye a la caracterización de materiales porosos.

### *1.2 Objetivo General*

Determinar la capacidad de adsorción de diésel en un coque bituminoso proveniente de una mina de carbón.

### 1.3 *Objetivos específicos*

- Activar una muestra de coque en bruto con ácido fosfórico.
- Comparar la muestra de coque activado con la muestra de coque en bruto mediante un análisis de microscopia electrónica de barrido.
- Utilizar dos carbones activos comerciales (de origen mineral y de origen vegetal) y comparar su capacidad de adsorción de diésel con las muestras de coque
- Determinar y comparar la eficiencia de los adsorbentes empleados.
- Evaluar e interpretar la capacidad de adsorción que presenta cada una de las muestras mediante modelos de equilibrio.

### 1.4 *Hipótesis*

El coque bituminoso procesado en una instalación en Coahuila presenta una capacidad de adsorción similar al carbón activado.

### 1.5 *Alcances*

- La evaluación del coque y de los carbones activados se realiza en laboratorio.
- La capacidad de adsorción se evalúa por medio de isotermas de adsorción
- Se selecciona el modelo de mayor confiabilidad para concluir la capacidad de adsorción

## CAPITULO 2 FUNDAMENTOS TEORICOS

### 2.1 *Carbón Mineral*

El carbón es un combustible múltiple y una roca sedimentaria-metamórfica (Serrano Talavera, 1994), muy heterogénea (Corona, et al., 2013), su origen es de composición orgánica (macerales), restos carbonizados de plantas procedente de pteridofitas, gimnospermas y angiospermas, pero según su naturaleza y, más particularmente su edad geológica, contiene cantidades variables (Illingworth, 1992-2002) de materia inorgánica (minerales) compuesta de carbono, oxígeno, pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno; contiene además, dióxido de carbono y metano; compuestos aceitosos, como alquitrán y brea, que a su vez contienen, tolueno naftas y creosotas (Corona Esquivel, et al., 2006).

Se forma a partir de la descomposición lenta de restos de plantas que se acumularon bajo las aguas durante el mesozoico y principios del cenozoico. En el caso de México; su presencia se asocia a zonas transicionales; es decir, entre condiciones marinas y continentales: pantanos, complejos deltaicos, y algunas litorales (Sánchez Salazar, 1995).

### 2.2 *Minería del carbón en México*

De los 3.5 trillones de toneladas de reservas de combustibles fósiles del mundo, el carbón, el petróleo y el gas representan alrededor del 81, 17 y 2 % respectivamente (Corona, et al., 2013). En México se conocen yacimientos de carbón mineral desde el año 1850. La primera producción comercial de la que se tiene referencia se inició en el año de 1884 en el estado de Coahuila (Corona Esquivel, et al., 2006).

La minería del carbón hace referencia a la minería de superficie, más específicamente a la extracción de recursos minerales o energéticos por operaciones que involucran exclusivamente al personal que trabaja en superficie, aunque en ocasiones dependiendo de la naturaleza del yacimiento, la explotación se hace bajo superficie y el trabajo limitado de desarrollo ocasionalmente requerido, es subterráneo (Yamatomi & Seisuke ).

La minería de superficie es el procedimiento de explotación predominante en todo el mundo, produciendo en los Estados Unidos alrededor del 85% de todos los

minerales, excepto el petróleo y el gas natural (US Geological Survey, 1995; Energy Information Administration, 2000).

### 2.3 *Métodos de explotación*

La minería de superficie puede clasificarse en dos grupos en función del método de extracción; extracción mecánica o extracción acuosa. Los métodos de extracción mecánica emplean procesos mecánicos en un ambiente seco para recuperar minerales (Yamatomi & Seisuke ), abarcando métodos de minería específicos como son:

- Minería a cielo abierto
- Minado por capas
- Minado de canteras

Estos métodos son responsables aproximadamente del 90% de la producción superficial y del volumen de producción total del mineral de carbón, mineral o roca (León Vera , 2003). Específicamente para la explotación del carbón los primeros dos métodos enlistados son los más comúnmente usados.

#### 2.3.1 Minería a cielo abierto

El sistema de minado a cielo abierto de acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano se define como cualquier tipo de depósito mineral, en cualquier tipo de roca, localizado en la superficie del terreno o cercano a él, ampliamente aplicado en la extracción de minerales metálicos y no metálicos a profundidades menores de 160 m (500 pies aproximadamente), con tamaños que podrán variar desde algunos cientos de toneladas, hasta yacimientos de más de 100 millones de toneladas de modo que la excavación quede abierta al cielo y expuesta a las condiciones atmosféricas (Lopez Aburto , 1994).

Las explotaciones a cielo abierto utilizan maquinaria pesada muy grande: dragas excavadoras que retiran el material de suelo y roca, camiones de gran tonelaje para el transporte de material de recorte y carbón, pala excavadora y cintas transportadoras.

Los métodos a cielo abierto emplean un ciclo de operaciones minero convencional para extraer minerales: la rotura de roca usualmente se realiza mediante perforación y voladura para materiales consolidados y mediante

extracción o extracción directa por excavadoras para suelo no consolidado y / o roca descompuesta, seguido de manejo de materiales y transporte.

### 2.3.2 Minado por capas

Se aplica fundamentalmente a las operaciones de minado de mantos de carbón cercanos a la superficie, que se pueden minar por franjas utilizando dragas (Figura 2.2) y varía de 0.60 a 10 metros (2 a +30 pies); sin embargo, también se puede aplicar a otros yacimientos de baja resistencia cohesiva (Lopez Aburto , 1994); en la explotación de capas que deben ser, básicamente, horizontales a sub-horizontales con menos de 10° de buzamiento, mediante la apertura de un hueco o franja inicial de dimensiones conocidas, localizada a lo largo del depósito, para el descubrimiento de una capa o varias capas (Herrera Herbert & Pla Ortiz de Urbina , 2006), se procede a excavar otra franja paralela a esta pero en sentido opuesto, el material estéril (encape) no es transportado a los tiraderos; en su lugar se deposita en los espacios ya minados. El ciclo completo se repite tantas veces como el depósito lo permita (figura 2.1).

El minado por capas como un método a largo plazo, se posiciona como el más popular de los métodos superficiales para la explotación de carbón. (León Vera , 2003)

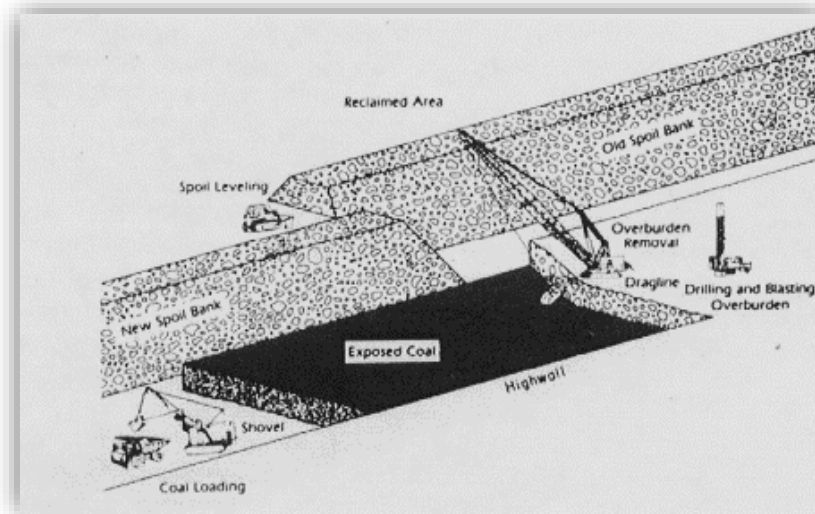


Figura 2.1 Explotación de mantos de carbón por el método de descapote de mantos



*Figura 2.2 Explotación de carbón mediante el método de descapote de mantos con dragalina*

Este concepto se aplica para la explotación de mantos de carbón con poco buzamiento en su modalidad de zanjeo, donde la geometría del manto carbonífero es aprovechada para desarrollar descapotes rectangulares que se operan de forma secuencial.

El material de la superficie del suelo y la roca primero se rompen con explosivos y después se retira con dragas excavadoras o mediante excavadoras y camiones. Una vez expuesta la veta de carbón se fractura y se extrae de forma sistemática en tiras. El carbón se carga en grandes camiones o cintas.

## *2.4 Definición de coque*

El coque es el producto final duro y poroso que resulta después de la destilación destructiva, o carbonización en ausencia de oxígeno, de determinados carbones minerales como la hulla o carbones bituminosos; tienen la capacidad de transformarse en coque después de haber pasado por una fase plástica (Gómez Pardo, 2017), en la cual se funden, se hinchan, se aglomeran y solidifican a temperaturas hasta de 1100° obteniéndose un material carbonoso, poroso de alta resistencia mecánica o coque metalúrgico. En general los carbones bituminosos medio volátiles según la clasificación ASTM presentan buenas propiedades coquizantes (Cortés García , 2012).



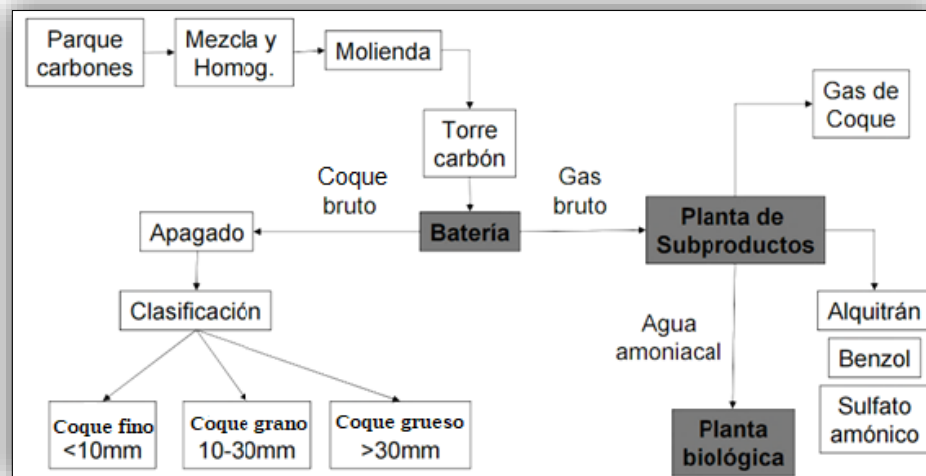
Es una materia prima crítica para la operación de altos hornos de fabricación de hierro. Proporciona fuentes de carbono para reducir el mineral de hierro y mantiene la estabilidad y la permeabilidad de la carga.

Tiene un color gris negruzco y un brillo metálico. Contiene fundamentalmente carbono, alrededor del 92%, siendo casi el 8% restante ceniza.

#### 2.4.1 Proceso de la planta coquizadora

Después de que el mineral es extraído, es enviado a plantas lavadoras para mejorar su calidad puesto que se le retiran compuestos como el azufre o algunas cenizas.

El proceso inicia con la recepción de carbones en carros de ferrocarril que después de ser descargados son apilados y homogeneizados para posteriormente ser molidos, enseguida se suministra a la torre de carbón, para finalmente ser cargado de tal manera que cuando inicia el proceso deberá efectuarse en ausencia de aire para evitar la combustión de los gases producidos o la del mismo carbón.



*Figura 2.3* Diagrama que muestra el procesamiento del carbón en una planta coquizadora

El proceso de coquización comienza al calentarse el carbón de las paredes del horno con su suavización o plastificación destilando la mayoría de sus productos volátiles (Figura 2.3).

La unidad de carbón y coque de la planta de Nueva Rosita Coahuila, se localiza en la ciudad de Nueva Rosita Coahuila, dentro de la zona conocida como región carbonífera de Coahuila (Figura 2.4).

Comprendía de una planta coquizadora con 21 hornos de coque capaces de producir 96,000 toneladas métricas de coque metalúrgico al año, con recuperación de subproductos tales como el alquitrán, aceite ligero, sulfato de amonio y naftaleno, la cual actualmente ya no se encuentra en operación; el mineral se extraía de dos tipos de tajos a cielo abierto, el tajo “La Conquista” y el tajo “La Lavadora” (Muñoz García, et al., 2016).

La mezcla consistía en carbón de medio volátil (según la clasificación de la ASTM) que se agregaba en una proporción de 80% a la mezcla con un 17% de carbón de alto volátil importado (34% de materia volátil) y coque de petróleo (13.50 % de materia volátil) como aglutinante en una proporción de 3% (Muñoz García, et al., 2016).



*Figura 2.4* Planta coquizadora de Nueva Rosita

#### 2.4.2 Proceso de coquización

Cuando el carbón es sometido a un calentamiento en una atmósfera ausente de oxígeno, experimenta una descomposición durante la cual emite materia volátil sufriendo una serie de transformaciones físicas y químicas en su estructura.

Este proceso se lleva a cabo a temperaturas hasta de 1200 °C y comprende reacciones complejas que involucran pérdida de humedad, rompimiento de enlaces débiles, depolimerización y repolimerización, entre otras.

La naturaleza de la fase plástica controla el comportamiento del carbón al someterse a altas temperaturas y la evolución de la microestructura del coque, mientras que las interacciones entre los gases volátiles liberados durante la carbonización y las fases plásticas residuales determinan el desarrollo de poros en el coque. En general, la baja fluidez de los carbones da como resultado una baja porosidad y una extensa formación de fisura en el coque, la alta fluidez de la materia de carbón a menudo conduce a paredes de poro más delgadas, mientras que la fluidez excesiva produce fisuras en el coque. Se sabe que los minerales de coque influyen en el comportamiento de las partículas de coque en un alto horno (Meng, et al.,2017).

La carbonización de cierto tipo de carbones minerales (carbones coquizables; carbones bituminosos o hullas), o mezclas de estos carbones, producen el coque. En este caso el proceso de carbonización es denominado coquización.

La coquización se diferencia de la carbonización en que durante el proceso de calentamiento en atmosfera inerte de los carbones coquizables o de cualquier otra sustancia que dé lugar a un coque, como por ejemplo la brea u otros materiales termoplásticos, se pasa por un estado fluido transitorio durante un intervalo determinado de temperaturas que varían según el material que se esté coquizando. Pasado el intervalo fluido (también denominado etapa plástica), se forma el semicoque. Al seguir aumentando su temperatura, sigue el desprendimiento de gases y finalmente se forma el coque. (Menéndez Díaz , 2012).

El proceso de coquización puede ser entonces dividido en tres etapas:

- La primera etapa está comprendida entre 25 °C y 200 °C, e involucra la pérdida de humedad, e hidrocarburos adsorbidos.
- La segunda etapa también conocida como descomposición primaria ocurre en el intervalo de temperaturas de 200°C a 550°C, y se caracteriza principalmente por el rompimiento de enlaces débiles en la estructura del carbón tales como los puentes éter y metileno, el carbón atraviesa por un estado de cristal líquido (meso fase) que luego solidifica a un material carbonoso poroso de cierta dureza. El sólido formado a esta temperatura recibe el nombre de semicoque. Aquí se incluye evolución de una serie de hidrocarburos ligeros y una variedad de compuestos orgánicos productos

del craqueo de la macromolécula del carbón que condensan a temperatura ambiente para formar una mezcla de alquitranes.

- La tercera etapa también conocida como descomposición secundaria ocurre en el intervalo de temperaturas de 550°C a 1200°C. Para el caso del carbón de hulla, en esta fase se presenta el desprendimiento y la evolución de moléculas gaseosas como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>, luego destilan vapores que se condensan dando lugar al alquitrán de hulla, es decir; subproductos de reacciones de condensación y reordenamiento de los sistemas de anillos aromáticos en las estructuras básicas del carbón, el sólido resultante de la destilación de hulla es el coque metalúrgico (Díez , Alvarez , & C., 2002).

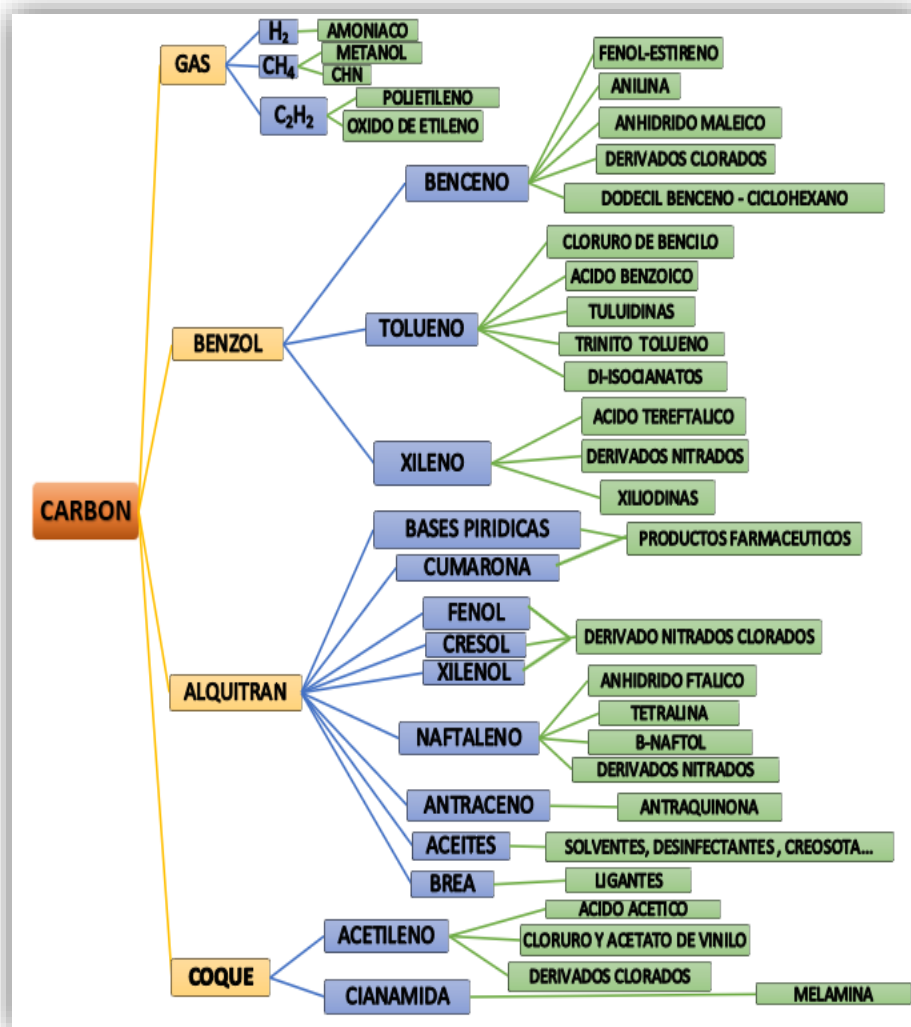


Figura 2.5 Derivados de la destilación del carbón modificado de (Díez , Alvarez & C., 2002).

### 2.4.3 Usos del coque

El coque sirve para propósitos muy importantes en procesos de alto horno; funciona como combustible, es un agente reductor y es responsable de la permeabilidad de la carga.

A lo largo de las últimas cuatro décadas la producción mundial de acero se ha duplicado, pasando de 600 millones de toneladas en 1970 a cerca de 1200 millones de toneladas en el 2006 y 1329 millón de toneladas en el año 2008, según reportes de la "World Steel Association". Cerca del 70% de esta producción se realiza en el alto horno, en donde el coque metalúrgico juega un papel fundamental como agente reductor del mineral de hierro (Aguirre Cardona, 1986).

El carbón coquizante es de gran importancia en la industria de producción de acero toda vez que constituye la materia prima del coque metalúrgico el cual cumple 3 funciones fundamentales en el alto horno (Díez , Alvarez , & C., 2002).

- i) Como combustible, proporciona el calor requerido para las reacciones endotérmicas y para la fusión del metal y la escoria.
- ii) Como agente reductor, produce gases para la reducción de los óxidos de hierro, y
- iii) Como único material sólido en el alto horno, soporta la presión de la carga del metal y proporciona una matriz permeable que permite el flujo de gases de reacción y metal fundido.

### 2.5 Definición de carbón activado

El carbón activo o carbón activado, es un material de carbón compuesto principalmente por elementos de carbono, que se ha sometido a una reacción física o bien a un tratamiento químico, durante o después de un proceso de carbonización, con el objeto de aumentar su porosidad y sus propiedades adsorbentes (Menéndez Díaz , 2012).

Según la IUPAC, los poros se pueden clasificar en microporos (diámetro de poro <2nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro >50nm). En general los carbones activados son esencialmente microporosos, con poros en forma de rendija, con superficies específicas aparentes que pueden superar los 3000 m<sup>2</sup>/g.

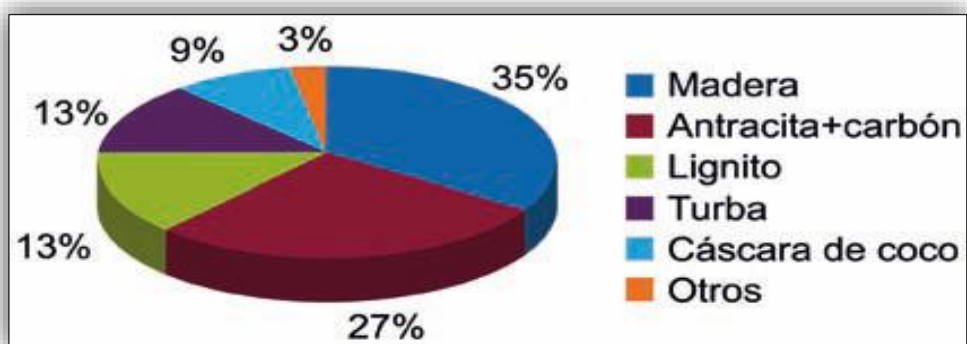
Esto determina en gran medida la capacidad de adsorción de un carbón activado, siempre teniendo en cuenta que las dimensiones de la molécula a adsorber sea del mismo orden que los microporos, que son los que constituyen la mayor parte de la superficie interna (Izquierdo & Begoña Rubio , 2014).

### 2.5.1 Métodos de Producción de carbón activado

Ya que un carbón activado es estructuralmente un material de carbono, se puede preparar a partir de cualquier precursor orgánico de origen natural o sintético. Sin embargo, existen algunas limitaciones.

Los precursores pueden ser de origen orgánico, mineral y algunos residuos industriales

Existen diversos estudios sobre la producción de carbón activado a partir de diferentes materiales de desecho vegetales y minerales, tales como el café, lirio acuático, bagazo de caña, leña, madera, coque de petróleo, coco, nuez, carbón bituminoso, agave, aserrín y turba (Figura 2.6).



*Figura 2.6 Principales precursores de los carbones activados*

*(Izquierdo & Begoña Rubio , 2014)*

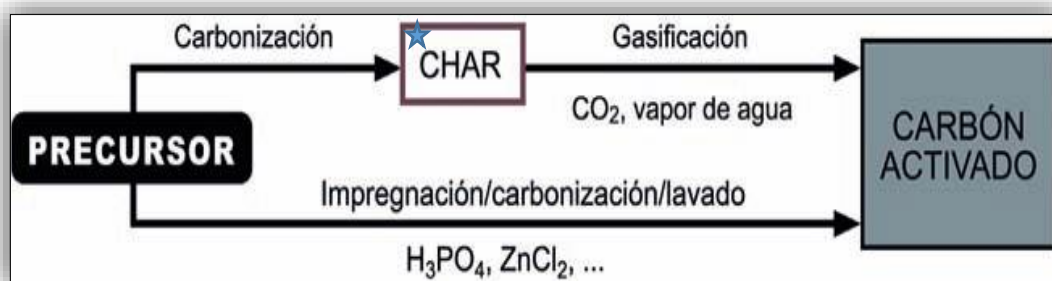
Una vez seleccionado el precursor, y de forma previa a la activación, hay unas etapas de acondicionamiento del material de partida, como es la molienda y el secado. Si se van a preparar pellets tienen lugar etapas de mezclado con un ligante y extrusión. Estas etapas son más mecánicas y este apartado se va a centrar únicamente en los procesos de activación que desarrollan la estructura porosa del precursor utilizado.

El carbón activado en pellet, tiene la propiedad de adsorber de manera preferencial moléculas orgánicas cuyo peso molecular esté entre 55 y 250 g/mol.

Dichas moléculas tienden a ser volátiles, por lo que típicamente se encuentran presentes en aire y otros gases.

Este producto se fabrica a partir de carbón mineral que se pulveriza y posteriormente se peletiza para obtener una forma cilíndrica que minimiza la caída de presión del gas que va a tratar.

Aproximadamente retiene entre 0.2 y 0.8 kg de contaminantes por kg de carbón activado. Los procesos para la preparación de carbones activados se pueden dividir en dos categorías: métodos físicos y químicos y se esquematizan en la Figura 2.7.



**Figura 2.7** Rutas de activación para la preparación de carbones activados. Redibujado a partir de Rodríguez-Reinoso (2002). <sup>\*</sup>Término utilizado en inglés para referirse a un carbón que ha perdido todos los elementos volátiles de su composición.

En los carbones activados fabricados se han presentado diferentes áreas superficiales las cuales van de 150 m<sup>2</sup>/g hasta 1500 m<sup>2</sup>/g. Los parámetros de caracterización también han sido muy diversos, esto se debe al tipo de materia prima usada, agente activante y condiciones de activación.

### 2.5.2 Activación física

El método físico consiste en la carbonización del precursor seguida de la gasificación del carbón resultante en vapor o dióxido de carbono. La formación de la estructura porosa se consigue mediante la eliminación de una gran cantidad de masa interna de carbono.

### 2.5.3 Activación química

El proceso de activación química se lleva a cabo por carbonización de la materia prima que ha sido impregnada con un reactivo químico, por ejemplo: ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y KOH.

Debido a las propiedades de des hidrogenación, los reactivos químicos promueven la formación de enlaces cruzados, dando lugar a la formación de una matriz rígida, menos propensos a la pérdida volátil y la contracción de volumen a la carbonización (Hsu & Teng, 2000).

#### 2.5.4 Usos e importancia del carbón activado

Se ha demostrado que los carbones activados son adsorbentes eficaces para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medios acuosos o de ambientes gaseosos (Chingomboe, et al., 2005).

El desarrollo de la sociedad en el siglo XX, y como consecuencia de la revolución industrial, afectó también a la producción y aplicaciones de los carbones activados, especialmente en la segunda mitad del siglo al comenzar a establecerse requisitos de calidad en las aguas, aire y las necesidades de recuperación de productos químicos. Actualmente los carbones activados se utilizan en numerosas aplicaciones. En la Tabla 1 se muestra un resumen (Izquierdo & Begoña Rubio , 2014).

*Tabla 2.1 Usos del carbón activado en fase gas y fase líquida*

<b>USO FASE GAS</b>	<b>USO FASE LIQUIDA</b>
<p>- <i>Recuperación de disolventes:</i>                      Industria de adhesivos, pinturas petroquímicas, colorantes, acetonas, benceno, éteres, Tolueno.</p>	<p>- <i>-Procesos químicos:</i>                      Decoloración y purificación de numerosos líquidos orgánicos; eliminación de cianuros y otros tóxicos industriales.</p>
<p>- <i>Purificación de gases:</i>                      Eliminación de sulfuro de hidrogeno, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno.</p>	<p><i>Tratamiento de aguas:</i>                      Aguas potables, aguas Municipales, aguas subterráneas, aguas residuales e</p>
<p>- <i>Separación de gases:</i>                      Recuperación de vapores de gasolina, de mercurio, sistemas de aire acondicionado, filtros de cigarrillos, adsorbentes centrales nucleares, control de emisión de gases en coches; eliminación de ozono; almacenamiento de gases.</p>	<p>- <i>Farmacéuticos:</i>                      Recuperación de vitaminas, antibióticos y esteroides.</p>



## 2.6 Diferencias entre carbón activado y coque

### *Estado fluido del proceso de carbonización:*

Para la producción de carbón activado el proceso de calentamiento de materiales orgánicos en ausencia de aire se denomina carbonización, cuando (como en el caso del carbón vegetal) el proceso se dirige hacia la obtención del producto sólido resultante (carbonizado) mediante un único tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3300 °C o inferior a ésta sin pasar por un estado fluido, adicionalmente se somete a un proceso que puede ser físico o químico con la finalidad de aumentar su porosidad.

Para el caso del coque el proceso de carbonización es denominado coquización debido al *estado fluido transitorio* por el cual pasa el material a temperaturas que van desde 350 a 1200 °C dependiendo del tipo de carbón (ver apartado 2.4.2).

### *Material percusor:*

Para el carbón activado se parte de materiales carbonosos de distintos tipos que no han pasado por un estado fluido durante la carbonización como, por ejemplo, carbones de origen mineral y carbones de origen vegetal principalmente. Sin embargo, dentro de los carbones minerales se encuentran los carbones bituminosos y determinadas antracitas y debido que tienen el problema de coquización tras el tratamiento térmico se necesita pre-oxidación con aire para evitar la coquización.

El coque sin embargo se prepara a partir de carbones coquizables como hullas y carbones bituminosos, breas o cualquier otro material termoplástico incluso con la combinación de todos estos.

### *Composición*

La composición química del carbón activo es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5–10% en cenizas, 60% en oxígeno y 0,5% en hidrógeno.

Composición del coque: Carbono fijo 84-89%, materias volátiles 1-2 %, cenizas 10-14% y azufre 0.5 a 1.5 % (Pintado Fe & García Conde, 1952).

## 2.7 Teoría de adsorción

Webber & R.K, 1974 definen la adsorción como la acumulación que ocurre en una superficie; la absorción como la distribución en dos fases y la sorción como la suma de adsorción y absorción. La sorción es un proceso determinante en el transporte de compuestos orgánicos en el suelo y agua; es un término general utilizado para describir la asociación de compuestos químicos en forma disuelta o gaseosa con el suelo, sin referirse a un mecanismo específico (Vassilis J. & Stavros G., 2006) .Sin embargo, muchos autores como (Knox, 1993) consideran indistintamente la adsorción y la sorción.

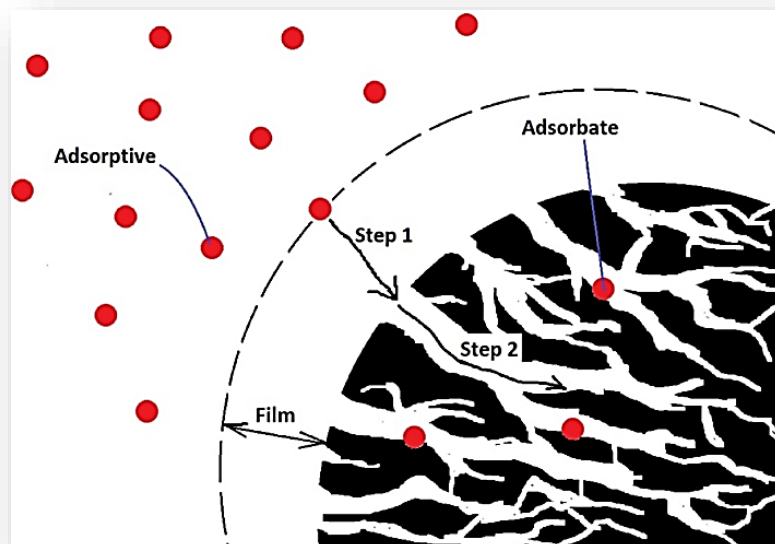
La adsorción es condición necesaria (pero no suficiente) para asegurar una reacción influenciada por la superficie de un sólido, es el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie del sólido (adsorbente) y las del fluido (adsorbato) (Weber, 2003).

Dependiendo del tipo de fase de contacto (Dabrowski, 2001) se considera como un fenómeno superficial mediante el cual una mezcla fluida de múltiples componentes ya sea gas o líquido es atraída a la superficie de un adsorbente sólido y forma adherencias a través de enlaces físicos o químicos (Foo & Hameed, 2010); es decir, atracción de materia existente en una fase a la superficie de otra fase (transferencia de masa) y comprende tres pasos .

*Paso 1:* difusión de la capa (difusión externa) también conocido como macrotransporte, es el transporte del adsorbato desde la fase masiva a la superficie externa del adsorbente (Tan & Hameed, 2017), es decir; engloba el movimiento por advección y difusión de la materia contaminante a través del fluido hasta alcanzar la interfase líquido –sólido.

*Paso2:* difusión de poros [difusión intrapartícula], que es el transporte del adsorbato desde la superficie externa hacia los poros.

*Paso 3:* reacción de superficie, que es la unión del adsorbato a la superficie interna del adsorbente (Tan & Hameed, 2017). En la figura 2.8 se da un ejemplo del proceso de adsorción.



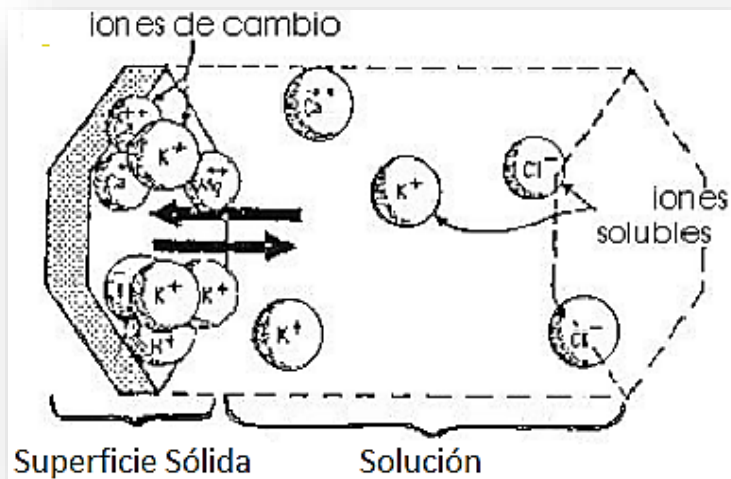
*Figura 2.8* Adsorción de una molécula de adsorbato sobre la superficie interna de un adsorbente. El paso 1 es la difusión de la capa y el paso 2 es la difusión de poro (Tan & Hameed, 2017).

### 2.7.1 Procesos de adsorción

El proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como Líquido-Líquido, Líquido-Sólido, Gas- Líquido, Gas- Sólido (Dabrowski, 2001).

La adsorción puede ser de tres tipos:

La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se denomina **adsorción por "intercambio"**, hablando estrictamente de una fase sólido- líquido, se define como un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en los lugares cargados de la superficie; es decir, un sólido remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución e intercambia y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente, dependiendo de la naturaleza del sólido, será capaz de retener e intercambiar iones de distintas cargas.



**Figura 2.9** Equilibrio entre los iones en solución y los retenidos modificada de (Ibañez, 2007)

La adsorción que tiene lugar debido a la fuerza de Van der Waals se le conoce como **adsorción “física” o “fisiosorción”**, término que se ha aplicado en los casos en que la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. En este tipo de adsorción, en general, predomina la temperatura baja, y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja. No existe intercambio de electrones entre adsorbato y adsorbente lo que permite que el proceso sea reversible.

El tercer tipo de adsorción se da si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente y se le conoce como **adsorción “química”, adsorción “activa” o “quimiosorción”**, se considera que las moléculas adsorbidas químicamente no están libres para moverse en la superficie o dentro de la interfase.

Estos procesos exhiben elevadas energías de adsorción, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. La interacción entre el adsorbato y el adsorbente viene favorecida por temperaturas más elevadas (Weber, 2003).

Este tipo de adsorción suele ser irreversible debido a que ocurren modificaciones en las estructuras químicas del adsorbato y adsorbente (Ramírez Zamora, 2000).

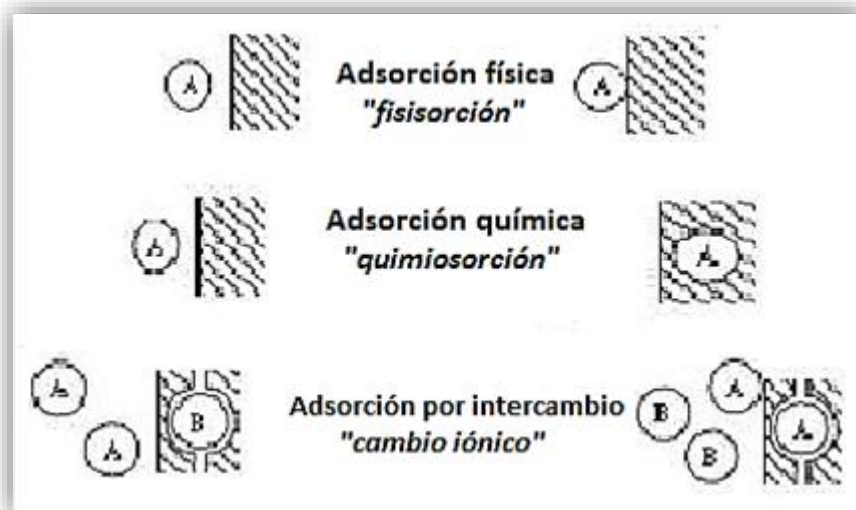


Figura 2.10 Diferentes Procesos de adsorción. Modificado de (Appelo and postma, 1993)

## 2.7.2 Factores que influyen en la adsorción

La capacidad de adsorción depende de múltiples factores, tales como el valor de pH, dosificación, concentración del contaminante, tamaño de partícula, temperatura, tiempo de contacto y velocidad de agitación, es decir, de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso y de la naturaleza del contaminante (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013). No obstante, y de forma específica, la capacidad de adsorción del contaminante está determinada por su composición química particular y por la distribución de cargas sobre su superficie (Menéndez et al., 1995; Appel et al., 2003).

En la literatura se reportan los siguientes factores (Cruz, 1988; Delthorne, 1986)

### Características físicas y químicas del adsorbente

- **Área superficial:** El grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área específica puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por lo tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso este el sólido (Weber, 2003). Para los carbonos con predominio de microporos el área superficial interna es increíblemente elevada. Muchos carbonos activados tienen áreas internas que van de los 500 a los 200<sup>0</sup> metros

cuadrados por gramo y esta enorme área les permite ser agentes adsorbentes efectivos

Las diferencias entre las características de cada carbón están en su estructura y en sus propiedades físicas y químicas. La aplicación específica de cada carbón activado depende del origen y del tipo de proceso utilizado para su activación (ver Tabla 2.2).

*Tabla 2.2 Propiedades de carbones activados fabricados a partir de distintos materiales (Scott 1993).*

Materia prima	Numero típico de abrasión	Superficie típica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaños de poro dominantes
Cascara de coco	90-95	1100-1200	<100 A (fase gaseosa)
Carbón bituminoso	75-85	1000-1200	10 -10000 A
Carbones sub-bituminosos	65-80	1000-1200	10 -10000 A
Carbón lignítico	40-60	600-820	10 -1000 A
Madera	30-40	800-1100	1000 -100000 A

- *Tamaño de poro*: Dependiendo de este factor se pueden atrapar moléculas de menor o mayor tamaño.
- *Dureza*: Resistencia al retrovado y a la regeneración.
- *Composición química*: La caracterización química de la superficie del material adsorbente permite establecer su capacidad para retener ciertos contaminantes iónicos, en la interfase sólido/líquido. Dependiendo de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente será la selectividad de la adsorción.
- *Punto de carga cero (p.z.c.)*: Se define como el valor del pH en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es cero (neutra), es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual y los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> se denominan iones determinantes de potencial (Franks & Meagher, 2003), sirve para señalar el intervalo más adecuado del valor de pH, con el cual se alcanza una remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica.

### **Características fisicoquímicas del adsorbato:**

- *Estructura molecular*: componentes ramificados son menos adsorbibles que los lineales
- *Masa molar*: si la masa molar es alta es más adsorbible.

- *Polaridad*. Si la molécula es no polar es mejor adsorbida.
- *Solubilidad*: a mayor solubilidad menor adsorción.
- *Ionización*: moléculas no dissociables son más adsorbibles.
- *Temperatura*: adsorción inversamente proporcional a la temperatura.
- *Tiempo de residencia*: tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción.

### 2.7.3 Adsorción de diésel reportado en la literatura

Para comprender un poco la adsorción del diésel en distintos adsorbentes es necesario conocer la composición química de las mezclas de diésel, incluyendo la mezcla comercial mexicana, debido a que algunos estudios reportan una mejor eficiencia de adsorción para determinados compuestos pertenecientes al diésel (como las parafinas o naftalenos).

El diésel está compuesto aproximadamente de un 75 % de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas incluyendo isoparafinas y cicloparafinas) y un 25 % de hidrocarburos aromáticos (incluyendo naftalenos y alcalobencenos).

La fórmula química general del diésel (gasóleo) es  $C_{12}H_{26}$ , incluyendo cantidades pequeñas de otros hidrocarburos cuyas fórmulas van desde  $C_{10}H_{22}$  a  $C_{15}H_{32}$ . Además de acuerdo a sus propiedades hidrofóbicas es compuesto no polar.

Syed *et al.* (2011) estudiaron el potencial adsorptivo de una nano-sílice hidrofóbica para el tratamiento de agua contaminada con gasolina y diésel., adicionalmente este nanomaterial presenta eficiencias de remoción de 97% y 99%, mayores a la mayoría de adsorbentes orgánicos e inorgánicos.

Los estudios cinéticos indicaron que el 99% de la gasolina es removida después de 5 minutos de contacto. El porcentaje removido del contaminante fue linealmente dependiente de la masa del adsorbente.

Okiel & Y. El-Kady (2011) usaron carbón activado en polvo y bentonita para reducir la cantidad de aceite en soluciones de aceite y agua. Las concentraciones iniciales fueron de 836, 1012, 1210 y 1613 ppm y los porcentajes de aceite removido variaron entre el 20% y el 98.3%.

Concluyeron que la cantidad de aceite adsorbido aumentó al crecer la masa del adsorbente y el tiempo de contacto, el equilibrio y el mayor porcentaje de adsorción se alcanzó en 2 horas.

Xiaobing *et al.* (2010), exploraron la aplicación potencial del carbón para la purificación de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos, investigaron el tiempo de adsorción, el tipo de carbón, la distribución del tamaño de partículas de carbón, el valor de pH y la concentración de aceite.

Los resultados indican que la adsorción de petróleo por un carbón aumenta durante un período de 1.5 h y luego tiende gradualmente hacia un valor de equilibrio. Parece que la capacidad de adsorción de antracita es mayor que la del lignito, dada la misma distribución de tamaño de partícula de carbón.

La capacidad de adsorción de una fracción de carbón grueso es menor que la del carbón más fino, dado el mismo tipo de carbón. La capacidad de adsorción de la antracita disminuye ligeramente a medida que el pH aumenta de 4 a 9.

#### 2.7.4 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción es una función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato, una curva que describe la retención de una sustancia en un sólido a varias concentraciones, es una herramienta importante para describir y predecir la movilidad de esta sustancia en el medio ambiente (Limousin, y otros, 2007).

Describen cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes, y se utilizan mucho para la optimizar mecanismos de adsorción, para expresar propiedades de superficie y determinar la capacidad de los adsorbentes (Foo & Hameed, 2010).

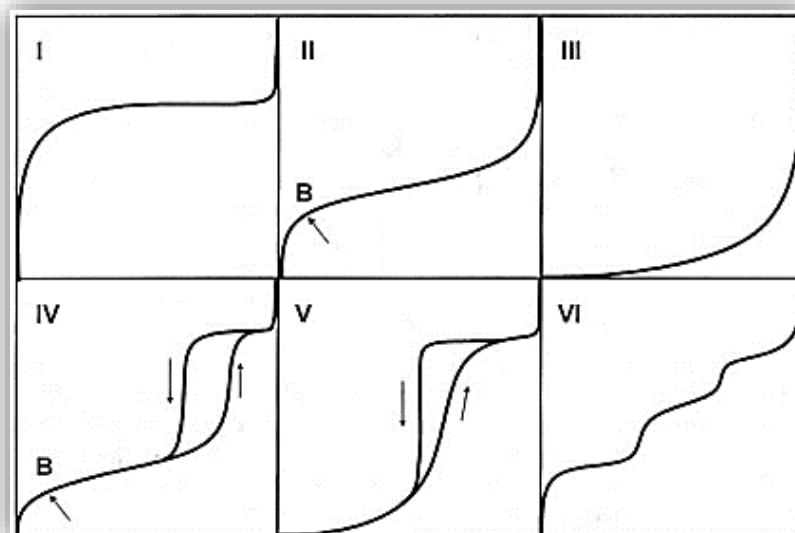
La singularidad del modelado requiere de varias condiciones que cumplir: i) los diversos equilibrios de reacción de retención/liberación deben haberse alcanzado, y ii) todos los demás parámetros físico-químicos son constantes. La palabra "isoterma" se debe específicamente a la influencia de la temperatura en las reacciones de sorción; la temperatura debe mantenerse constante y especificada (Dabrowski, 2001).

##### **2.7.4.1 Clasificación de las isotermas de adsorción**

En la literatura se pueden consultar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas son el resultado de una adsorción física.

Según la clasificación de la IUPAC (International of Pure and Applied Chemistry) se agrupan en 6 tipos de isotermas que representan principalmente la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión, es decir; sistemas solido-gas (Figura 2.11).





*Figura 2.11 Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC*

Sin embargo, Giles et al. (1974) propusieron un modelo más general de isothermas de sorción, en los cual 4 casos particulares se usan como las 4 formas principales de isothermas observadas comúnmente en sistemas sólido-líquido.

#### *La isoterma "C"*

La curva es una línea de origen cero (Figura 2.12 a), significa que la relación entre la concentración del compuesto en solución y la adsorbida en el sólido es la misma en cualquier concentración. Esta relación se denomina habitualmente coeficiente de distribución:  $K_d$  (mL/g). La isoterma "C" se usa a menudo como una aproximación fácil de usar (para un rango estrecho de concentración o concentraciones muy bajas como las observadas para trazas de contaminantes).

#### *La isoterma "L"*

La relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y la adsorbida en el sólido disminuye cuando la concentración de soluto aumenta, proporcionando una curva cóncava (Figura 2.12 b).

Sugiere una saturación progresiva del sólido en dos subgrupos: (i) la curva alcanza un máximo asintótico estricto (el sólido tiene una capacidad de sorción limitada), y (ii) la curva no alcanza ningún máximo estricto (el sólido no muestra claramente una capacidad de sorción limitada).

#### *La isoterma "H"*

Este es solo un caso particular de la isoterma "L", donde la pendiente inicial es muy alta ( Fig. 2.12 c). Este caso se distinguió de los otros porque el compuesto

exhibe a veces una afinidad tan alta por el sólido que la pendiente inicial no se puede distinguir del infinito, incluso si no tiene sentido desde un punto de vista termodinámico (Toth, 1995).

*La isoterma "S"*

La curva es sigmoideal y, por lo tanto, tiene un punto de inflexión (Figura 2.12 d).

Este tipo de isoterma siempre es el resultado de al menos dos mecanismos opuestos. Los compuestos orgánicos no polares son un caso típico ya que tienen una baja afinidad con las arcillas, pero tan pronto como una superficie de arcilla está cubierta por estos compuestos, otras moléculas orgánicas se adsorben más fácilmente.

Este fenómeno se llama "adsorción cooperativa" ( Hinz, 2001 ) y también se observa para los tensioactivos. El punto de inflexión ilustra la concentración para la cual la adsorción supera el primer mono capa.

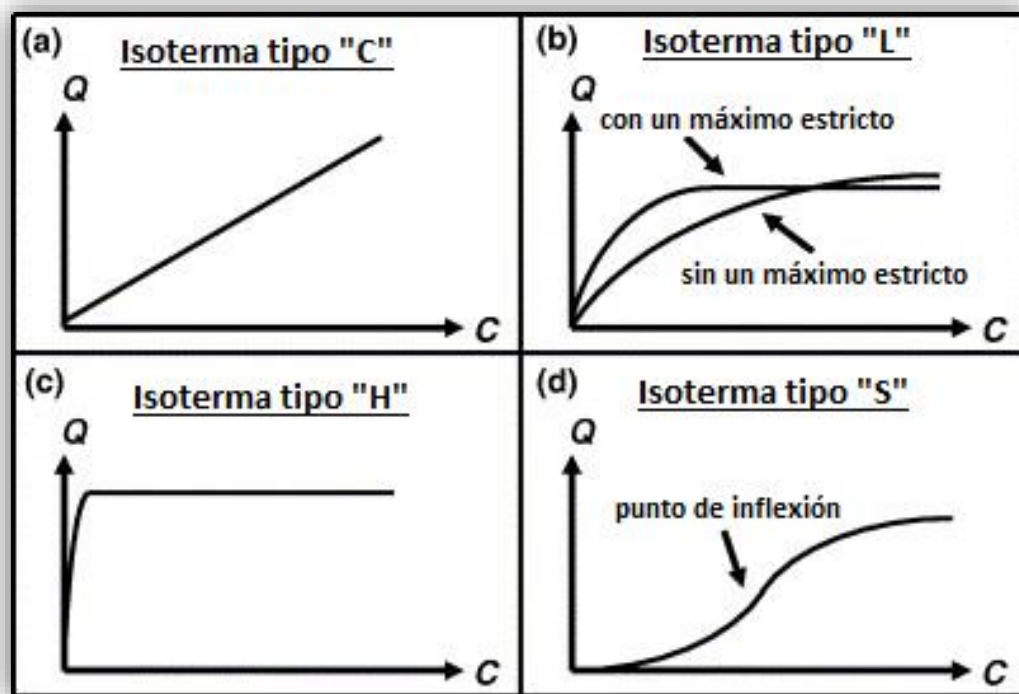


Figura 2.12 Principales tipos de isothermas Giles et al. (1974).

### 2.7.5 Modelos de equilibrio de adsorción

La adsorción positiva en un sistema solido-liquido ocurre cuando el soluto se separa de la solución y se concentra en la superficie de un sólido hasta que exista un equilibrio dinámico en la superficie (Weber, 2003), a este equilibrio se le conoce como “*equilibrio de adsorción*” que hace referencia a la relación que existe entre la cantidad adsorbida y la cantidad restante en la solución, se establece cuando una fase que contiene adsorbato se ha puesto en contacto con el adsorbente durante un tiempo suficiente (Foo & Hameed, 2010) a condiciones constantes, es decir; existe una distribución bien definida de soluto, entre las fases líquida y sólida.

Se representa generalmente con la ecuación (1) la cual consiste en expresar la cantidad  $C_s$  como una función de  $C_e$  a una temperatura fija.

$$C_s = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde:

- $C_s$ , cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente sólido (mg/g)
- $C_0$  concentración inicial (mg/L)
- $C_e$ , concentración del soluto que permanece en la solución en el equilibrio (mg/L)
- $V$ , volumen de la solución (L)
- $m$ , masa del sólido (g).

A partir de los valores obtenidos de  $C_s$  es posible dibujar la gráfica  $C_s$  vs  $C_e$  para obtener curvas isotermas de adsorción de las cuales se puede calcular el coeficiente de distribución  $K_d$  y dependiendo del tipo de curva obtenida se aplicará el modelo que se ajuste más adecuadamente, de acuerdo con el coeficiente de correlación obtenido.

#### **Coeficiente de distribución $K_d$ :**

El coeficiente de distribución expresa la relación de equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida, presentando unidades de volumen de solución/masa de la fase sólida, mL/g.

Cuanto mayor sea la afinidad del soluto con la fase sólida, el soluto será adsorbido en mayor grado y el valor de  $K_d$  será mayor. Los solutos que se adsorben más son aquellos que presentan un comportamiento hidrofóbico acentuado (Iturbe y Silva, 1992).

#### **2.7.5.1 Modelo lineal**

Es la expresión más simple y de carácter muy general que se cumplirá siempre que la fase adsorbida se comporte idealmente (Figura 2.13).

Establece que la adsorción es directamente proporcional a la concentración del soluto y solo se aplica a muy bajas concentraciones, con las siguientes características:

- temperatura constante
- superficie del adsorbente lisa y homogénea
- superficie del adsorbente infinita (sin restricciones)
- no hay interacciones entre moléculas.

Para representar la isoterma con el modelo lineal, se grafica  $C_s$  con  $C_e$  ((1)) y la pendiente de la recta es el coeficiente de distribución  $K_d$  (mL/g).

$$C_s = K_d C_e \quad (2)$$

#### **2.7.5.2 Modelo de Langmuir**

Modelo propuesto por Langmuir en 1918 para la descripción de la cinética de adsorción de gases en superficies sólidas y adoptado posteriormente para los sistemas de sólidos-soluciones (Plazinski, Rudzinski, & Plazinska, 2009).

En su formulación, este modelo empírico supone una adsorción en monocapa, donde la capa adsorbida es una molécula de espesor, la adsorción sólo puede ocurrir en un número finito de sitios localizados y definidos, que son idénticos y equivalentes (Foo & Hameed, 2010), ya que la sorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente, es decir, una vez que una molécula de adsorbato ocupa un sitio, no puede tener lugar ninguna adsorción adicional en ese sitio (Figura 2.15).

La ecuación que define el modelo de Langmuir está representada por:

$$C_s = \frac{(aK_L C_e)}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Donde;

- **a**, es la máxima cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente para completar la monocapa; capacidad máxima de adsorción (mg/g).
- **K<sub>L</sub>**, constante de Langmuir que expresa la relación entre las velocidades de adsorción y desorción, relacionada con la afinidad de sitios de unión o energía de adsorción (L/mg).

Se supone que el sólido tiene una capacidad de adsorción limitada **a<sub>max</sub>**. Para el modelo de Langmuir, lo más práctico es linealizar la ecuación (3), lo cual se puede obtener al invertirla (ecuación (4)).

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{a} + \frac{1}{aK_L} \quad (4)$$

La representación gráfica se tiene en la Figura 2.13 donde el valor de “a” indica la concentración máxima que el suelo probado puede admitir.

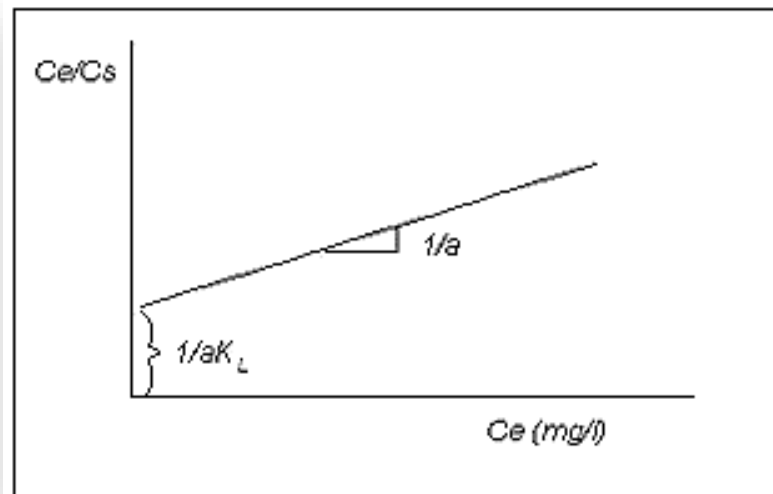


Figura 2.13 Isoterma linealizada de Langmuir

### 2.7.5.3 Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, no se limita a la formación de monocapa (Figura 2.15). Este modelo empírico se puede aplicar a la adsorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme de energía de adsorción y afinidades sobre superficies heterogéneas (Foo & Hameed, 2010).

$$C_s = K_f C_e^n \quad (5)$$

Donde;

- $K_f$ , coeficiente de distribución de Freundlich es una constante de capacidad de adsorción (mg/g)
- $n$ , coeficiente exponente de Freundlich el cual refleja la facilidad o dificultad que tiene un sólido para remover un contaminante.

Con  $K_f$  (mg/g) y  $n$  (sin dimensiones) siendo dos constantes. Esta ecuación es fácilmente linealizable (ecuación (6)). Aplicándole logaritmos a la misma se obtiene lo siguiente:

$$\log C_s = \log K_f + n \log C_e \quad (6)$$

La pendiente de la gráfica correspondiente es  $n$  y la ordenada al origen es  $\log K_f$  (Figura 2.14).

La pendiente varía entre 0 y 1 es una medida de la intensidad de adsorción o heterogeneidad de superficie, haciéndose más heterogéneo si su valor se acerca a cero.

Si  $n=1$ , entonces la partición entre las dos fases es independiente de la concentración. Si el valor de  $n$  está por debajo de uno, indica una adsorción normal. Por otro lado,  $n$  por encima de uno indica una adsorción cooperativa.

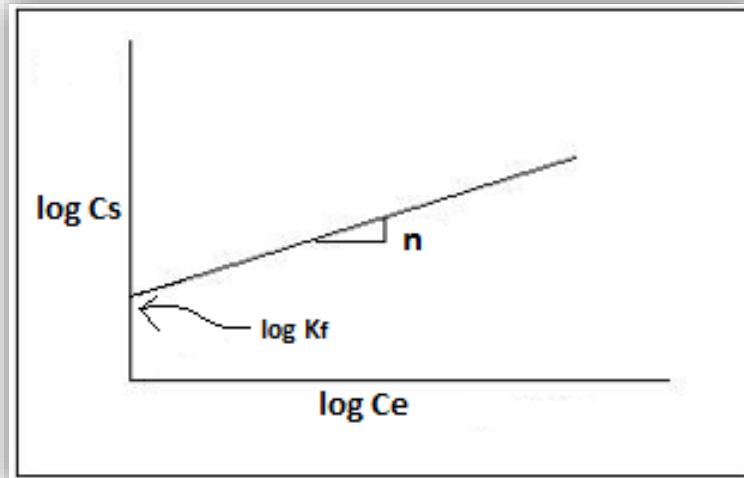


Figura 2.14 Isoterma linealizada de Freundlich

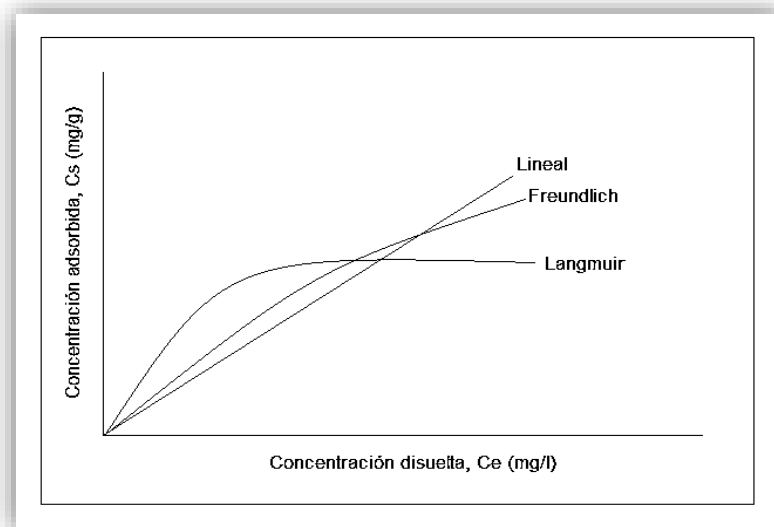


Figura 2.15 Modelo lineal de Freundlich y Langmuir (Suthersan, 2002)

### 2.7.6 Cinética de adsorción

La tasa de aproximación al equilibrio se denomina cinética de adsorción. La cinética de adsorción está determinada por las siguientes etapas:

- (1) difusión de moléculas desde la fase masiva hacia el espacio de la interfaz, la llamada difusión externa;
- (2) difusión de moléculas dentro de los poros - difusión interna;
- (3) difusión de moléculas en la fase superficial - difusión superficial; y
- (4) procesos elementales de adsorción / desorción.

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

El desarrollo del modelo que describe la cinética de adsorción se realiza bajo las siguientes suposiciones:

- a) La adsorción ocurre bajo condiciones isotérmicas y es un proceso completamente reversible.
- b) El mecanismo de transferencia de masa dentro del adsorbente es descrito como un proceso de difusión.
- c) La tasa de adsorción del adsorbato sobre la superficie del adsorbente es más baja que la tasa de difusión, esto es, cerca de la superficie de adsorción local entre la fase adsorción y la fase liquida.
- d) El adsorbente es esférico e isotrópico
- e) El volumen de la solución cerca de la partícula adsorbente está completamente mezclado.

La relación de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser una función de la concentración del soluto. Una expresión de este tipo se llama isoterma de adsorción (Weber, 2003).



## CAPITULO 3 METODOLOGIA

El trabajo experimental se realizó con la finalidad de conocer la capacidad de adsorción de diésel en el coque en bruto de Nueva Rosita, Coahuila y en los preparados a partir de él (coque lavado y coque activado), en comparación con la adsorción de diésel en dos tipos de carbón activo comercial.

El experimento comienza preparando las muestras, obteniendo seis lotes; el primer lote fue coque en bruto, el segundo lote coque lavado con agua destilada para eliminar impurezas, el tercer lote corresponde al coque activado donde se llevó a cabo un proceso de activación química con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), en el cuarto y quinto lote se emplearon carbones activos comerciales de origen vegetal y mineral, adicional se utilizó un sexto lote de arena Ottawa, con la finalidad de tener un blanco.

Cada lote se impregno con cinco concentraciones distintas de diésel, y además las muestras impregnadas se realizaron por triplicado.

De acuerdo a los análisis obtenidos con el cromatógrafo de gases y a los cálculos realizados, se obtuvo un porcentaje de eficiencia para cada adsorbente y se describió la capacidad de adsorción de las muestras mediante isothermas de adsorción, eligiendo así el modelo de equilibrio que más se adaptó a los resultados.

Además, se realizó una caracterización del coque en bruto mediante Difracción de rayos X y a partir de fotografías emitidas con microscopia electrónica de barrido se describieron las superficies porosas del coque activado y el coque en bruto.

### 3.1 *Materiales*

*Adsorbentes:*

1. Coque en bruto (300 g).
2. Coque lavado con agua destilada (100 g).
3. Coque activado con ácido fosfórico (100 g).
4. Carbón activo comercial marca Clarimex CAGR-8X30 L16-0029 de origen mineral (lignito) (150 g).
5. Carbón activo comercial marca Clarimex 061G RA11-2637 de origen vegetal (madera) (150 g).
6. Arena Ottawa (150 g) como blanco.

*Adsorbato:*

El compuesto utilizado fue un diésel de producción comercial mexicana a distintas concentraciones (100, 250, 500, 750 y 1000 mg/L) en una solución de hexano marca J. T. Baker de grado analítico con una pureza de 95% ( $\text{CH}_8(\text{CH}_2)_4\text{CH}_8$ ), para facilitar la migración.

### *3.2 Proceso de Activación química del coque*

1. Se trituraron 300 g de coque en bruto en un mortero de porcelana sin un tamaño de partícula específico, únicamente procurando la homogeneización del polvo resultante.
2. En un vaso de precipitados marca Pyrex de 500 mL se colocó el coque en bruto triturado y se procedió al lavado con agua destilada a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  en una parrilla de calentamiento Marca Mystral Pyro multi-stirrer con agitación magnética durante un lapso de una hora para optimizar el proceso de impregnación y remover las posibles impurezas. Posteriormente se filtró y se secó en una estufa marca Presicion Scientific hasta peso constante. De esta etapa se tomó el lote de coque lavado para sus posteriores pruebas de adsorción.



*Figura 3.1 Proceso de lavado con agua destilada*

3. Se pre carbonizó el coque lavado y seco, en una mufla de atmosfera estándar marca Industria Sola Basic Linderg a partir de 490°C durante una hora para remover material volátil.



*Figura 3.2 Mufla durante el proceso de carbonización*

4. La activación química se llevó a cabo, utilizando como agente activante una solución acuosa de ácido fosfórico al 86.6 %, con una relación 1: 1.5, es decir; se tomaron 300 gramos de carbón y se impregnaron con 450 mL de la solución de ácido fosfórico, en un matraz de 500 mL luego se agitó y calentó a una temperatura de 140°C por un tiempo de 3 horas y posteriormente se dejó reposar por 24 horas para optimizar el proceso de impregnación.



*Figura 3.3 Etapa de activación química a baño maría*

5. Posteriormente se lavó con agua destilada hasta un pH de 5 (pH del agua destilada), para quitar el exceso de ácido fosfórico, y se filtró en un matraz kitasato al vacío, para después secar a 110°C, finalmente se almacenó en un desecador para mantener el peso constante y sus posteriores pruebas de adsorción.



*Figura 3.4 Etapa de filtración con matraz kitasato al vacío*

### 3.3 Pruebas piloto

Para estas pruebas del trabajo experimental se utilizaron viales con capacidad de 40 mL, hexano marca Baker de grado analítico y se realizó un diseño experimental (Tabla 3.1) el cual ayudó a identificar las muestras con mayor facilidad.

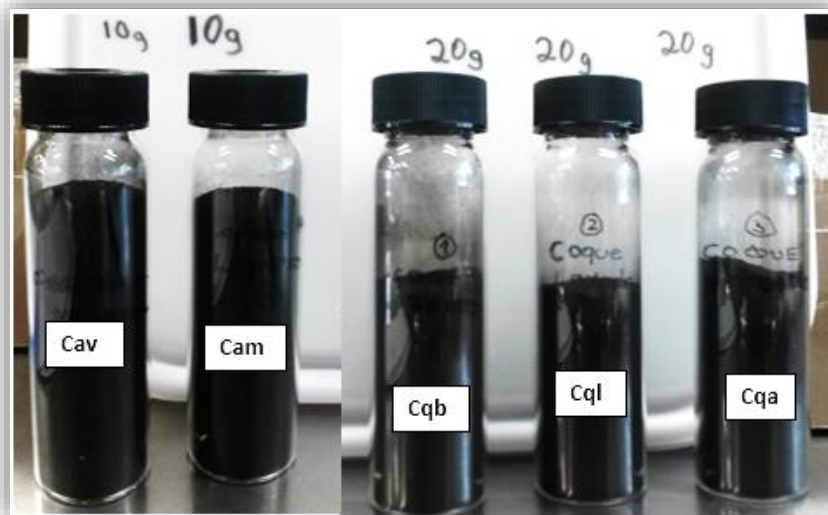
El proceso consistió en variar la masa de los adsorbentes que se emplearían en cada vial, así como la cantidad de adsorbato; con la finalidad, de validar que la impregnación fuera uniforme y el sobrenadante suficiente para la toma de muestras que se inyectarían en el cromatógrafo de gases.

Para estas pruebas únicamente se utilizó hexano para impregnar las muestras, ya que solo se determinaron las cantidades adecuadas de adsorbato y adsorbente que se emplearían en las pruebas de adsorción, se llevaron a cabo en tres etapas:

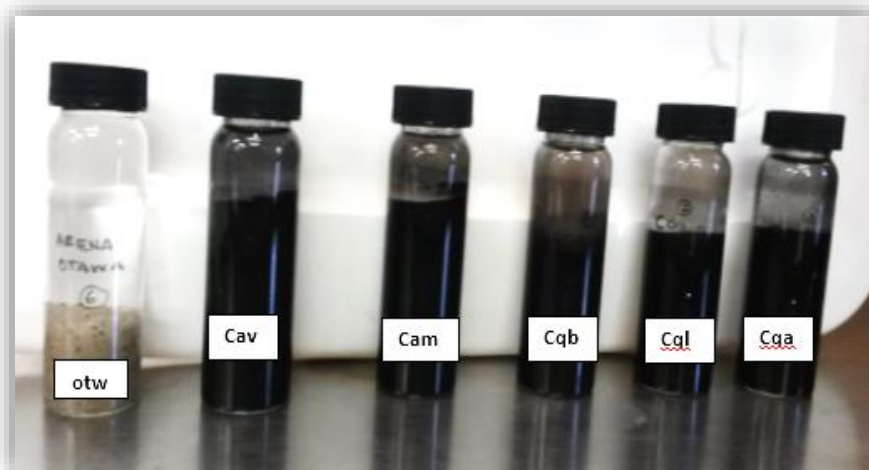
*Etapa1:* Se tomaron 10 g de muestra para Cav y Cam y 20 g para las muestras Cqb, Cql y Cqa; con base en la diferencia observada de volumen ocupado dentro

## EXPERIMENTACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN COQUE PROVENIENTE DE UNA MINA DE CARBÓN

de cada vial (Figura 3.5), posteriormente se agregaron 35 mL de hexano en cada vial, la cantidad de solvente fue determinada de acuerdo al grado de impregnación que presentó cada muestra (Figura 3.6).

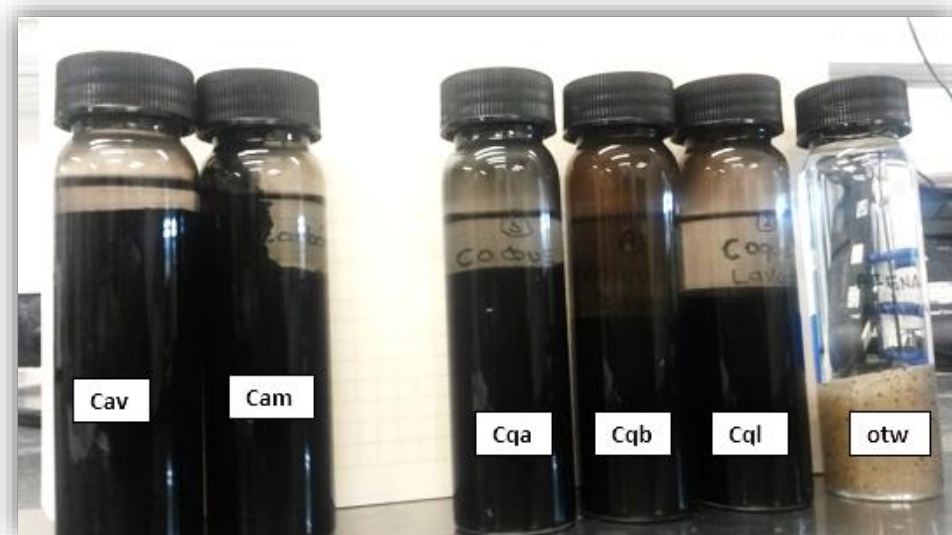


*Figura 3.5* Viales para prueba piloto, donde se observa la variación de la masa respecto al volumen ocupado.



*Figura 3.6* Muestras impregnadas con hexano, se observa que la cantidad de hexano empleado alcanza el cuello de cada vial.

*Etapa 2:* Posteriormente las muestras se sometieron a un mecanismo de agitación durante 24 horas para dar oportunidad a que todas las partículas del adsorbente estén en contacto con la solución. Transcurrido este tiempo se dejó precipitar el material para tomar 1.5 mL de sobrenadante (material suficientemente necesario para inyectar en el cromatógrafo de gases), durante esta etapa se observó que para los carbones activos comerciales el sobrenadante fue insuficiente (1 mL), por lo que se descartó la opción planteada en la etapa 1 (véase Figura 3.7).



**Figura 3.7** Viales después del periodo de agitación, donde se observa que para la muestra Cav la cantidad de sobrenadante es escasa.

*Etapa 3:* Finalmente se probaron 5 g de adsorbente y 25 mL de hexano determinando así que esta proporción era la más adecuada para el experimento ya que el sobrenadante era suficiente y accesible para la inyección al cromatógrafo de gases, además se determinó que la cantidad de muestra vertida en cada vial fuese la misma para todas las muestras (5g) al igual que la cantidad de solución (25 mL), con la finalidad de tener un análisis estadístico más exacto y asegurar que el sobrenadante fuera suficiente y accesible.

Partiendo de estos datos obtenidos se realizaron las pruebas de adsorción correspondientes empleando el contaminante diésel.

*Tabla 3.1 Diseño experimental*

<i>Muestra</i>	<i>Nomenclatura/ Concentración diésel</i>	<i>100 mg/L</i>	<i>250 mg/L</i>	<i>500 mg/L</i>	<i>750 mg/L</i>	<i>1000 mg/L</i>
<i>Coque en bruto</i>	Cqb	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
		a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
		a <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>2</sub>
<i>Coque lavado</i>	Cql	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
		a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
		a <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>2</sub>
<i>Coque activado</i>	Cqa	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
		a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
		a <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>2</sub>
<i>Carbón activado de origen mineral</i>	Cam	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
		a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
		a <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>2</sub>
<i>Carbón activado de origen vegetal</i>	Cav	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
		a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
		a <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>2</sub>
<i>Arena Ottawa</i>	Otw	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>
		a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>
		a <sub>3</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>2</sub>

### 3.4 Curva de calibración

Esta parte experimental se realizó con el objetivo de calibrar el cromatógrafo de gases y obtener las concentraciones experimentales a partir de las teóricamente propuestas.

Para esto se partió de una solución estándar (concentración conocida) de diésel en hexano y a partir de ella se realizaron los cálculos pertinentes para obtener la relación proporcional de solución estándar en hexano que se utilizaría para cada concentración.

Finalmente, las diluciones preparadas se inyectaron al cromatógrafo de gases para calibrarlo y de esta forma obtener las concentraciones experimentales mediante regresión lineal con el área bajo la curva de cada cromatograma obtenido.

### 3.4.1 Preparación de solución estándar

Se preparó una solución estándar de diésel con una concentración de 10,000 mg/L, donde se pesó 0.1 g de diésel y se aforó en un matraz con 100 mL de hexano.

Posteriormente se prepararon diluciones con 100, 250, 500, 750 y 1000 mg/L a partir de la solución estándar con el siguiente cálculo:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$V_1 = \frac{V_2 C_2}{C_1}$$

Donde:

$V_1$ ; Es el volumen requerido de la solución estándar de diésel

$C_1$ ; Es la concentración de la solución estándar (10,000  $\frac{mg}{L}$ )

$V_2$ ; Es el volumen del matraz que fue aforado (500 mL)

$C_2$ ; Es la concentración inicial teórica de la dilución ( $\frac{mg}{L}$ )

**Tabla 3.2** Volumen requerido de solución estándar para cada concentración

<b>concentraciones teóricas de las diluciones (mg/L)</b>	<b>volumen de solución estándar de diésel (mL)</b>
100	5
250	12.5
500	25
750	37.5
1000	50

Cada volumen requerido de solución estándar de diésel se añadió en un matraz aforado de 500 mL ocupando hexano como diluyente y así concluir la preparación de las concentraciones teóricas.

### 3.4.2 Obtención de concentraciones experimentales

Para evaluar adecuadamente las isotermas de adsorción se obtuvo una curva de calibración del contaminante (diésel), para la obtención de las concentraciones experimentales.

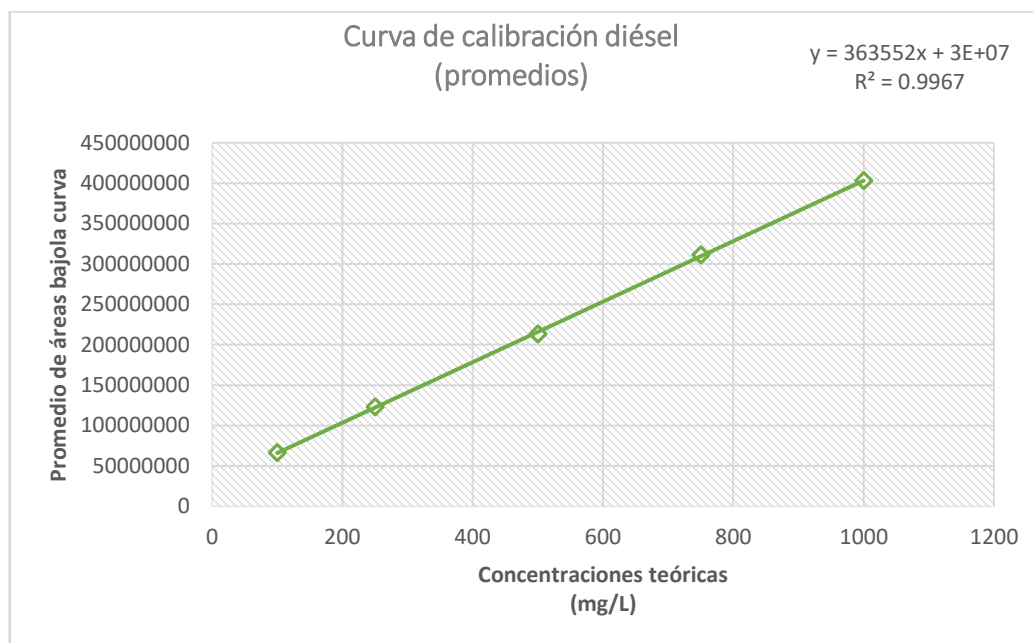
El procedimiento consistió en inyectar triplicados de 1.5 mL de cada una de las concentraciones teóricas preparadas en el apartado 3.4.1 al cromatógrafo de



gases, de las cuales se determinó un promedio de áreas bajo la curva de los cromatogramas obtenidos para cada concentración teórica (Tabla 3.3) y los datos se representaron gráficamente en la Figura 3.8.

*Tabla 3.3 Promedios de áreas bajo la curva cromatográfica para cada concentración*

Concentración Teórica(x) (mg/L)	Área bajo la curva del cromatograma(y)
100	66177050
250	122952156
500	213303429
750	306252082
1000	402902287



*Figura 3.8 Curva de calibración*

Las concentraciones experimentales iniciales se obtuvieron con la siguiente ecuación:

$$x = \frac{y - (3 * 10^7)}{363552}$$

Donde;

$$y = \text{area bajo la curva}$$

$$x = \text{concentración experimental}$$

$$363552 = \text{pendiente de la recta}$$

$$3 * 10^7 = \text{ordenada al origen}$$

**Tabla 3.4** Comparativa de concentración inicial teórica con concentración inicial experimental

Concentración teórica (mg/L)	Concentración experimental (mg/L)
100	99.51
250	255.68
500	504.20
750	759.87
1000	1025.72

### 3.5 Pruebas de adsorción

Los experimentos isotérmicos por lotes fueron hechos a una temperatura de 21-22°C usando viales de 40 mL.

1. Se pesaron muestras por triplicado de 5g (Figura 3.9) de cada uno de los adsorbentes, posteriormente se impregnaron con 25 ml de las concentraciones en solución (99.51, 255.68, 504.20, 759.87 y 1025.72mg/L).

Los viales son sellados con tapa de teflón para someterlos a un periodo de agitación, en una cama agitadora (Figura 3.10) durante 48 horas a 68 rpm, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (Iturbe Arguelles & Silva Martinez, 1992).

2. Transcurrido el periodo de agitación, los viales se dejaron en reposo durante 30 min para asegurar la separación entre las fases solido-líquido (Figura 3.11).
3. Se utilizó una micro pipeta con punta de 1 mL para tomar muestras del sobrenadante y depositarlas en viales de 1.5 mL

EXPERIMENTACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN COQUE PROVENIENTE DE UNA MINA DE CARBÓN



*Figura 3.9 Etapa de pesado en balanza*



*Figura 3.10 Cama agitadora con capacidad para 30 viales de 40 ml*



*Figura 3.11 Viales en reposo después del periodo de agitación*

4. Las muestras de sobrenadante se inyectaron en un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas, donde el cromatógrafo de gases separa la muestra desconocida en sus componentes y el espectrómetro de masas ioniza los componentes por separado y realiza un barrido electrónico de todos los iones, basándose en el hecho de que cada muestra es una familia de isómeros.
  
5. Finalmente se obtuvieron las áreas bajo la curva cromatográfica de las muestras mediante integrales y con base en ello se realizaron los cálculos correspondientes para el análisis de resultado (ver anexo A).  
La cantidad adsorbida de diésel **C<sub>s</sub>** (mg de diésel /g de carbón) fue determinada mediante el balance de masa mostrado en la ecuación (1) del apartado 2.7.5 de este trabajo (Foo & Hameed, 2010)

## CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se explican los resultados experimentales obtenidos a partir de las condiciones propuestas (tiempo de agitación 48 horas, temperatura 21-22°C, 5 g de cada muestra y concentraciones de 99.51, 255.68, 504.20, 759.87 y 1025.72mg/L) que muestran evidencia de la capacidad y eficiencia que tiene cada uno de los adsorbentes empleados para adsorber el contaminante (diésel).

Los resultados obtenidos para las muestras de coque en general, se compararon con las muestras de carbones activos comerciales (Cam y Cav).

Además, se realizó un análisis de difracción de rayos X del coque en bruto para determinar la relación que existe entre las fases cristalinas y la poca adsorción que presento.

Finalmente se realizó una comparación entre en el coque en bruto y el coque activado con ayuda de fotografías emitidas con microscopio electrónico de barrido, para describir la influencia del proceso de activación con ácido fosfórico en el desarrollo de porosidad y capacidad de adsorción.

### *4.1 Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de los adsorbentes*

La concentración de diésel adsorbido se estudió en función su concentración inicial; es decir, las concentraciones iniciales (99.51, 255.68, 504.20, 759.87 y 1025.72 (mg/L)) se usaron para evaluar sus efectos sobre la eliminación de diésel en condiciones ya estudiadas (tiempo de agitación 48 horas y temperatura de 21 a 22°C) y con base en esto se determinó el porcentaje de eficiencia de cada adsorbente.

Los resultados obtenidos se representan en las Tablas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y en la figura 4.1; donde, los valores negativos se tomaron como el 0% de eficiencia.

El % de eficiencia de adsorción por coque en bruto a concentraciones bajas de 99.51 y 255.68 fue nulo y aunque el % de adsorción es mayor en concentraciones altas (759.87 y 1025.72) variando de 1.6 a 3.1 % y la cantidad de diésel adsorbido por unidad de peso de adsorbente  $C_s$  aumente al aumentar la concentración de adsorbato, está claro que el porcentaje de remoción de diésel sigue siendo ineficiente en comparación con los demás adsorbentes

Cabe mencionar que el coque en bruto de Nueva Rosita, Coahuila utiliza un aglutinante de coque de petróleo en una proporción del 3% del total de la mezcla de carbón (Muñoz García, et. al., 2016) empleada durante el proceso de

coquización, con la finalidad de evitar pérdidas; lo cual explicaría los picos cromatográficos característicos de hidrocarburos detectados en el análisis de cromatografía de gases.

Los signos negativos de los valores de  $C_s$  para el coque en bruto de acuerdo a lo estudiado y a lo anteriormente mencionado se atribuye a un proceso de desorción asociado al periodo de agitación de 48 horas, ya que autores como Syed et al. (2011), Okiel *et al.* (2011) y Xiaobing *et al.* (2010) en los estudios de adsorción de diésel, soluciones aceitosas e hidrocarburos, el equilibrio de adsorción se alcanzó en tiempos de 30 min, 95 min y 2 horas respectivamente, que significativamente son menores al tiempo de agitación probado para este trabajo.

El coque lavado al igual que el coque en bruto muestra valores de desorción a pesar del lavado con agua destilada, pero eficiencias del 15, 12.7 y 12.4% en concentraciones de 504.20, 759.87 y 1025.72 (mg/L) respectivamente, lo que significa que aunque su porcentaje de adsorción fuese bajo, la eficiencia fue mayor que la del coque en bruto, además la cantidad de diésel adsorbido por unidad de peso de adsorbente  $C_s$  aumenta al aumentar la concentración de diésel.

Sin embargo, el coque activado refleja valores más altos de porcentaje de adsorción a concentraciones menores que van de 45.5, 34.6 y 18.3 % para concentraciones de 99.45, 255.68, 504.20 (mg/L) respectivamente, y rangos mayores de adsorción por unidad de adsorbente  $C_s$  a concentraciones de 504.20 y 759.87(mg/L) que van desde 0.38 hasta 0.98 (mg/g). El coque activado muestra eficiencias mayores al coque en bruto y al coque lavado.

Finalmente, los carbones activos comerciales muestran una mayor eficiencia de eliminación de diésel en comparación con el coque en bruto, coque lavado y coque activado. El carbón activo mineral muestra rangos de mayor eficiencia para concentraciones de 504.20 y 1025.72 (mg/L) que van desde 38.9 a 43.2 % y de 25.6 a 45.1 % respectivamente, además se observa un ligero aumento de los valores de  $C_s$  al aumentar la concentración.

Para el carbón activo de origen vegetal, cuando la concentración inicial de diésel aumentó de 99.51 a 1025.72 mg / L, el porcentaje de eficiencia disminuyó de 50.6% a 21.4%. El aumento de la concentración inicial de diésel llevó a aumentar la cantidad de diésel adsorbido por unidad de peso de adsorbente  $C_s$  y, en consecuencia, el área de superficie restante disminuye.

EXPERIMENTACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN COQUE PROVENIENTE DE UNA MINA DE CARBÓN

*Tabla 4.1 Efecto de la concentración inicial de diésel en la eficiencia de adsorción por coque en bruto (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).*

COQUE EN BRUTO (Cqb)					
MUESTRA	Concentración inicial C <sub>0</sub> experimental (mg/L)	Concentración final Ce (X) equilibrio (mg/L)	Diésel eliminado C <sub>0</sub> -C <sub>e</sub> (mg/L)	Eficiencia de adsorción (%)	Cs (mg/g)
a <sub>1</sub>	99.51	140.16	-40.65	0	-0.20
a <sub>2</sub>	99.51	141.45	-41.94	0	-0.21
a <sub>3</sub>	99.51	136.32	-36.81	0	-0.18
b <sub>1</sub>	255.68	301.14	-45.46	0	-0.23
b <sub>2</sub>	255.68	299.64	-43.96	0	-0.22
b <sub>3</sub>	255.68	331.13	-75.45	0	-0.38
c <sub>1</sub>	504.20	496.27	7.93	1.6	0.04
c <sub>2</sub>	504.20	502.11	2.09	0.4	0.01
c <sub>3</sub>	504.20	507.96	-3.76	0	-0.02
d <sub>1</sub>	759.87	736.50	23.37	3.1	0.12
d <sub>2</sub>	759.87	858.85	-98.98	0	-0.49
d <sub>3</sub>	759.87	747.58	12.29	1.6	0.06
e <sub>1</sub>	1025.72	1009.75	15.97	1.6	0.08
e <sub>2</sub>	1025.72	1013.14	12.58	1.2	0.06
e <sub>3</sub>	1025.72	1045.29	-19.57	0	-0.10

*Tabla 4.2 Efecto de la concentración inicial de diésel en la eficiencia de adsorción por coque lavado (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 horas).*

COQUE LAVADO (Cql)					
MUESTRA	Concentración inicial C <sub>0</sub> experimental (mg/L)	Concentración final Ce(X) equilibrio (mg/L)	Diésel eliminado C <sub>0</sub> -C <sub>e</sub> (mg/L)	Eficiencia de adsorción (%)	Cs (mg/g)
a <sub>1</sub>	99.51	106.68	-7.17	0	-0.04
a <sub>2</sub>	99.51	100.26	-0.74	0	0.00
a <sub>3</sub>	99.51	97.81	1.70	1.7	0.01
b <sub>1</sub>	255.68	236.81	18.86	7.4	0.09
b <sub>2</sub>	255.68	231.79	23.89	9.3	0.12
b <sub>3</sub>	255.68	240.04	15.64	6.1	0.08
c <sub>1</sub>	504.20	428.61	75.59	15.0	0.38
c <sub>2</sub>	504.20	510.98	-6.78	0	-0.03
c <sub>3</sub>	504.20	470.01	34.19	6.8	0.17
d <sub>1</sub>	759.87	694.36	65.51	8.6	0.33
d <sub>2</sub>	759.87	788.74	-28.87	0	-0.14
d <sub>3</sub>	759.87	663.65	96.22	12.7	0.48
e <sub>1</sub>	1025.72	898.55	127.17	12.4	0.64
e <sub>2</sub>	1025.72	925.90	99.82	9.7	0.50
e <sub>3</sub>	1025.72	921.02	104.70	10.2	0.52

**Tabla 4.3** Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de adsorción por coque activado (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 hrs).

COQUE ACTIVADO (Cqa)					
MUESTRA	Concentración inicial $C_0$ experimental (mg/L)	Concentración final $C_e(X)$ equilibrio (mg/L)	Diésel eliminado $C_0 - C_e$ (mg/L)	Eficiencia de adsorción (%)	$C_s$ (mg/g)
a <sub>1</sub>	99.51	99.52	-0.01	0.0	0.00
a <sub>2</sub>	99.51	102.89	-3.38	-3.4	-0.02
a <sub>3</sub>	99.51	54.25	45.26	45.5	0.23
b <sub>1</sub>	255.68	173.47	82.21	32.2	0.41
b <sub>2</sub>	255.68	204.47	51.21	20.0	0.26
b <sub>3</sub>	255.68	167.22	88.46	34.6	0.44
c <sub>1</sub>	504.20	307.57	196.63	39.0	0.98
c <sub>2</sub>	504.20	417.84	86.36	17.1	0.43
c <sub>3</sub>	504.20	411.74	92.46	18.3	0.46
d <sub>1</sub>	759.87	659.87	100.00	13.2	0.50
d <sub>2</sub>	759.87	684.17	75.70	10.0	0.38
d <sub>3</sub>	759.87	608.38	151.49	19.9	0.76
e <sub>1</sub>	1025.72	936.98	88.74	8.7	0.44
e <sub>2</sub>	1025.72	1002.49	23.23	2.3	0.12
e <sub>3</sub>	1025.72	809.23	216.49	21.1	1.08

**Tabla 4.4** Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de adsorción por carbón activado mineral (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 horas)

CARBON ACTIVADO MINERAL (Cam)					
MUESTRA	Concentración inicial $C_0$ experimental (mg/L)	Concentración final $C_e(X)$ equilibrio (mg/L)	Diésel eliminado $C_0 - C_e$ (mg/L)	Eficiencia de adsorción (%)	$C_s$ (mg/g)
a <sub>1</sub>	99.51	74.35	25.16	25.3	0.13
a <sub>2</sub>	99.51	46.67	52.84	53.1	0.26
a <sub>3</sub>	99.51	75.13	24.38	24.5	0.12
b <sub>1</sub>	255.68	168.31	87.37	34.2	0.44
b <sub>2</sub>	255.68	219.35	36.33	14.2	0.18
b <sub>3</sub>	255.68	129.29	126.39	49.4	0.63
c <sub>1</sub>	504.20	286.34	217.86	43.2	1.09
c <sub>2</sub>	504.20	317.33	186.87	37.1	0.93
c <sub>3</sub>	504.20	308.06	196.14	38.9	0.98
d <sub>1</sub>	759.87	502.90	256.97	33.8	1.28
d <sub>2</sub>	759.87	504.64	255.23	33.6	1.28
d <sub>3</sub>	759.87	559.65	200.22	26.3	1.00
e <sub>1</sub>	1025.72	563.45	462.27	45.1	2.31
e <sub>2</sub>	1025.72	763.75	261.97	25.5	1.31
e <sub>3</sub>	1025.72	650.06	375.66	36.6	1.88



EXPERIMENTACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE UN COQUE PROVENIENTE DE UNA MINA DE CARBÓN

*Tabla 4.5 Efecto de la concentración inicial en la eficiencia de adsorción por carbón activo vegetal (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 horas).*

CARBON ACTIVADO VEGETAL (Cav)					
MUESTRA	Concentración inicial $C_0$ experimental (mg/L)	Concentración final $C_e(X)$ equilibrio (mg/L)	Diésel eliminado $C_0 - C_e$ (mg/L)	Eficiencia de adsorción (%)	$C_s$ (mg/g)
a <sub>1</sub>	99.51	49.16	50.35	50.6	0.25
a <sub>2</sub>	99.51	110.78	-11.27	0	-0.06
a <sub>3</sub>	99.51	55.71	43.80	44.0	0.22
b <sub>1</sub>	255.68	152.85	102.82	40.2	0.51
b <sub>2</sub>	255.68	148.34	107.34	42.0	0.54
b <sub>3</sub>	255.68	159.69	95.99	37.5	0.48
c <sub>1</sub>	504.20	290.56	213.64	42.4	1.07
c <sub>2</sub>	504.20	296.88	207.32	41.1	1.04
c <sub>3</sub>	504.20	333.05	171.15	33.9	0.86
d <sub>1</sub>	759.87	485.90	273.97	36.1	1.37
d <sub>2</sub>	759.87	456.77	303.10	39.9	1.52
d <sub>3</sub>	759.87	520.32	239.55	31.5	1.20
e <sub>1</sub>	1025.72	736.65	289.07	28.2	1.45
e <sub>2</sub>	1025.72	806.00	219.72	21.4	1.10
e <sub>3</sub>	1025.72	800.69	225.03	21.9	1.13

*Tabla 4.6 Efecto de la concentración inicial de diésel en la eficiencia de adsorción por Arena Ottawa (peso del adsorbente 5 g, tiempo de contacto 48 horas).*

ARENA OTTAWA					
MUESTRA	Concentración inicial $C_0$ experimental (mg/L)	Concentración final $C_e(X)$ equilibrio (mg/l)	Diésel eliminado $C_0 - C_e$ (mg/L)	Eficiencia de adsorción (%)	$C_s$ (mg/g)
a <sub>1</sub>	99.51	96.67	2.84	2.86	0.01
a <sub>2</sub>	99.51	87.90	11.61	11.67	0.06
a <sub>3</sub>	99.51	62.41	37.10	37.29	0.19
b <sub>1</sub>	255.68	238.89	16.79	6.57	0.08
b <sub>2</sub>	255.68	248.35	7.33	2.87	0.04
b <sub>3</sub>	255.68	212.52	43.16	16.88	0.22
c <sub>1</sub>	504.20	500.23	3.97	0.79	0.02
c <sub>2</sub>	504.20	483.32	20.88	4.14	0.10
c <sub>3</sub>	504.20	483.81	20.39	4.04	0.10
d <sub>1</sub>	759.87	805.18	-45.31	0	-0.23
d <sub>2</sub>	759.87	783.71	-23.84	0	-0.12
d <sub>3</sub>	759.87	775.42	-15.55	0	-1.25
e <sub>1</sub>	1025.72	1035.73	-10.01	0	-0.05
e <sub>2</sub>	1025.72	1095.44	-69.72	0	-0.35
e <sub>3</sub>	1025.72	939.42	86.30	8.41	0.43

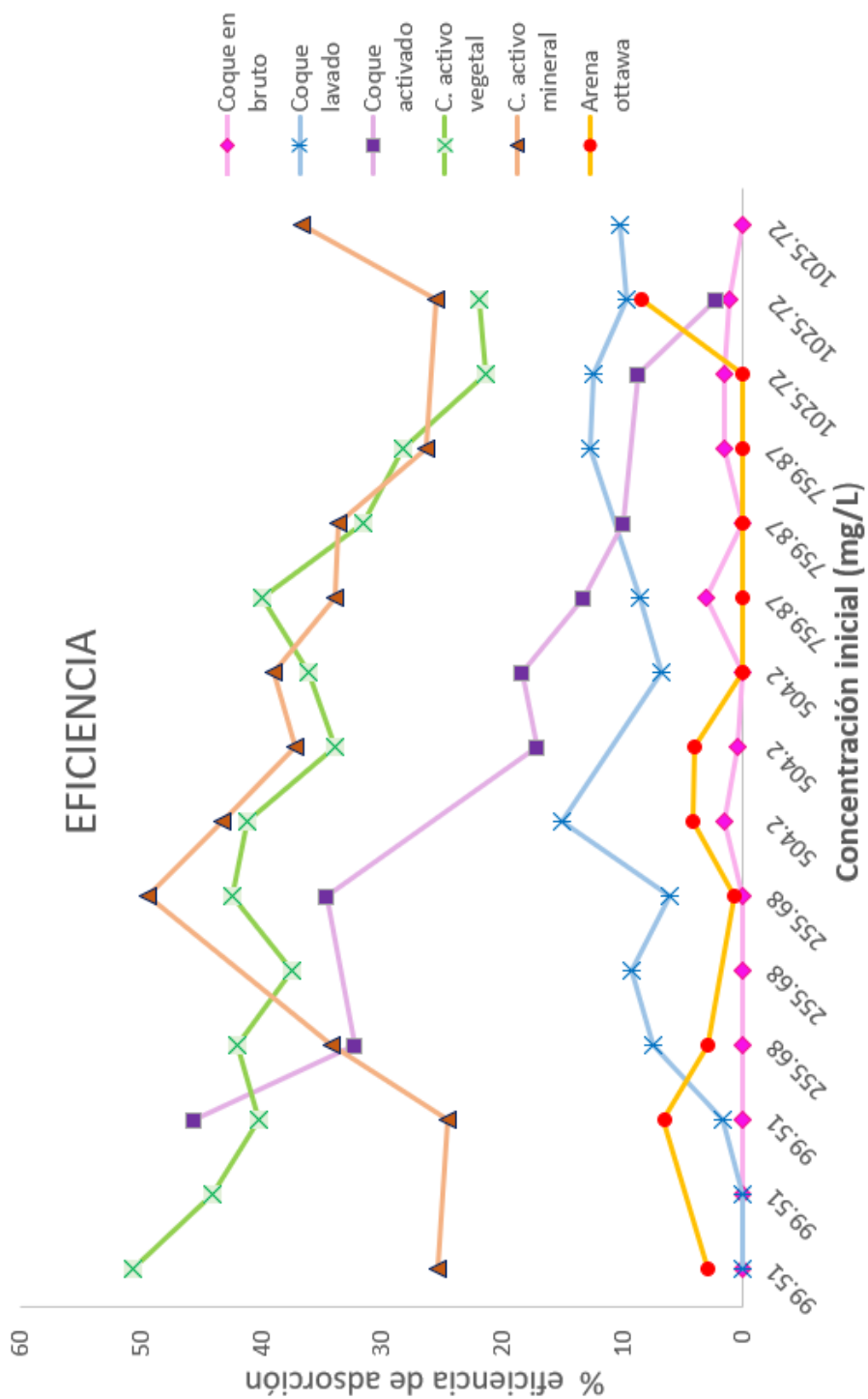


Figura 4.1 Eficiencia de los adsorbentes en porcentaje.

## 4.2 Isotermas de adsorción

Para graficar los modelos de equilibrio, se descartaron los datos con  $C_s$  negativo y se parte de los datos positivos para representar las isotermas de adsorción, las cuales se obtuvieron con MATLAB.

Para cada modelo se aplicó la teoría descrita en el apartado 2.7.5 del Capítulo 2 de este trabajo con los datos experimentales del anexo A, para finalmente determinar el modelo de mejor ajuste de acuerdo con el coeficiente de correlación obtenido en cada isoterma.

En el caso de las muestras de arena Ottawa que se tomaron como blanco, no deberían presentar adsorción ni desorción, es decir; los valores de  $C_s$  deberían ser cero. Sin embargo, en el trabajo experimental, no siempre resulta de la misma forma, a pesar de esto se observa que la mayor parte de los valores son muy cercanos a cero (Figura 4.1.).

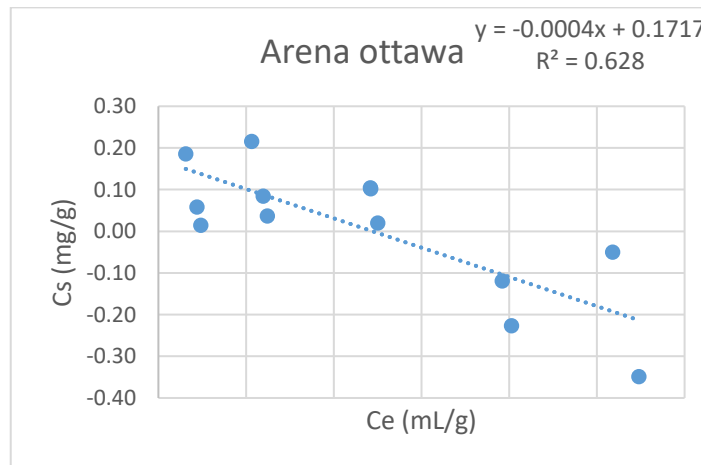


Figura 4.2 Isoterma lineal de arena Ottawa

### 4.2.1 Ajuste de datos al Modelo lineal

Para calcular las isotermas lineales se graficó  $C_e$  en el eje de las abscisas y  $C_s$  en el eje de las ordenadas (Figura 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7)

En el caso del coque en bruto podemos observar que solo se tomaron en cuenta concentraciones positivas y mayores o iguales a 504.2 (mg/L) ya que a concentraciones de 99.51 y 255.68 (mg/L) no existe retención de diésel en el adsorbente, lo que implica menor capacidad de adsorción.

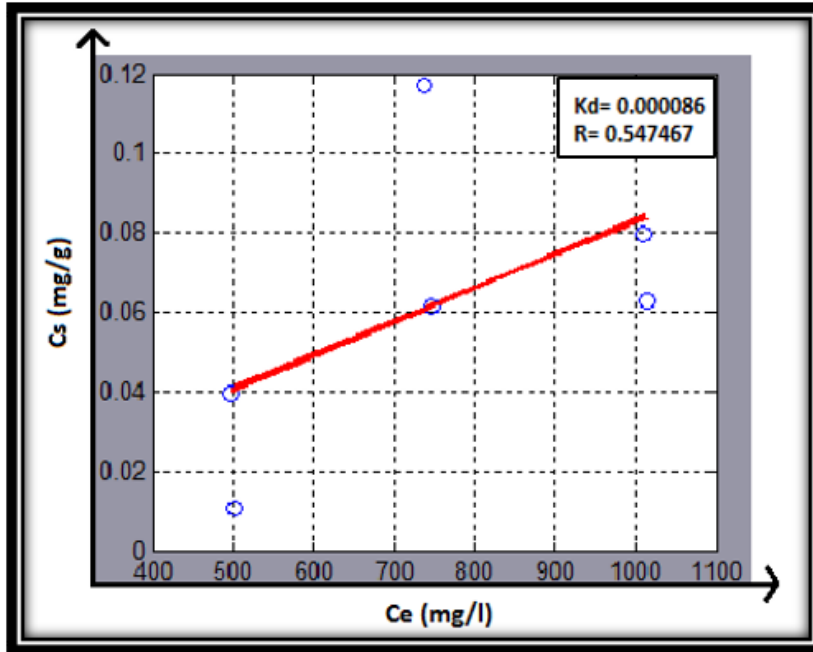


Figura 4.3 Isotherma lineal coque en bruto

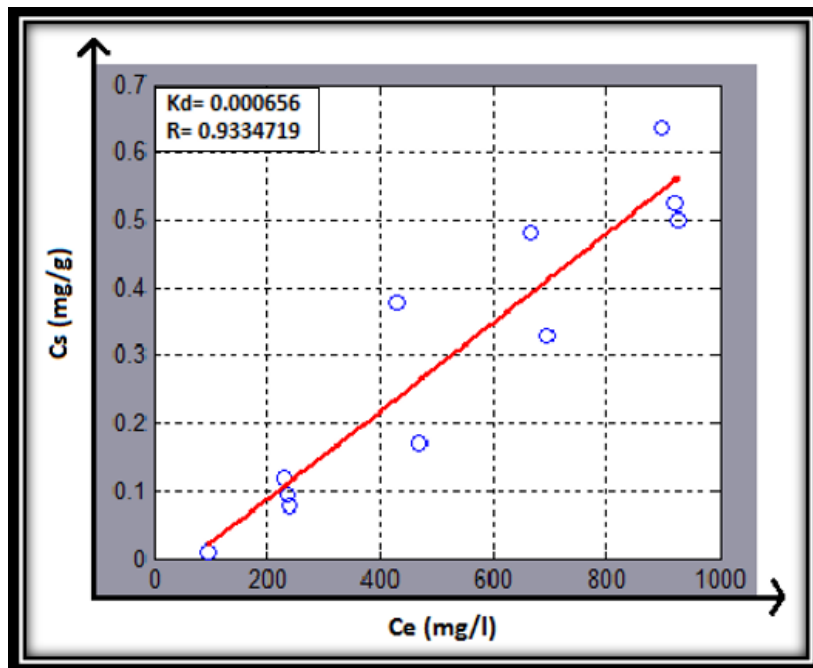


Figura 4.4 Isotherma lineal coque lavado

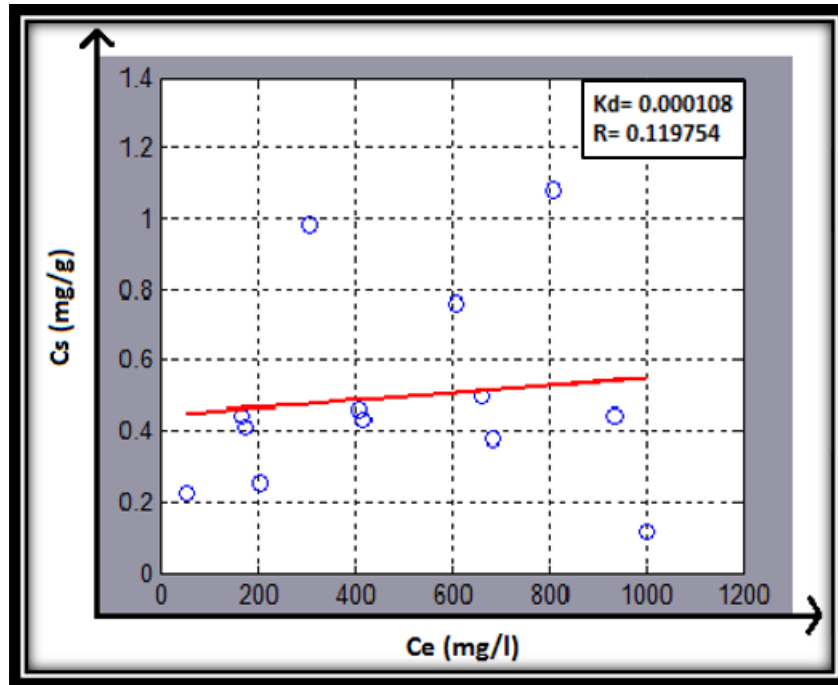


Figura 4.5 Isotherma lineal coque activado

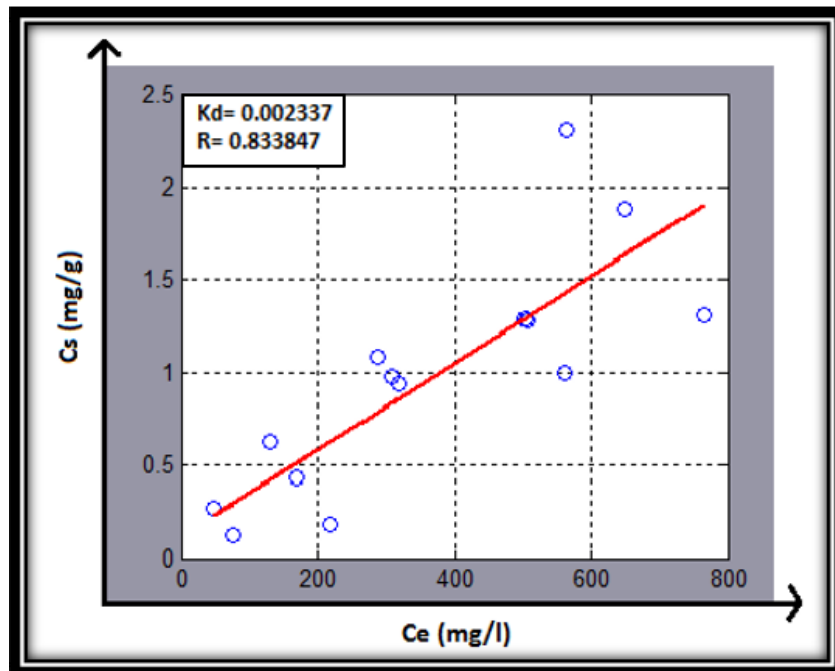


Figura 4.6 Isotherma lineal carbón activo mineral

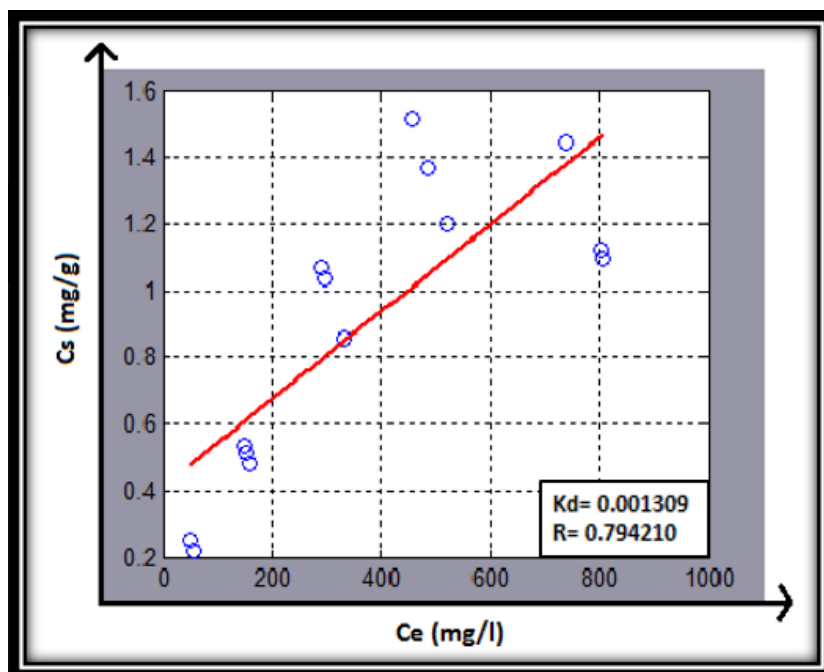


Figura 4.7 Isoterma lineal carbón activo vegetal

La obtención de los parámetros representativos del modelo lineal para cada adsorbente se obtuvo con los siguientes cálculos y los resultados se muestran en la Tabla (4.7).

$$C_s = K_d C_e$$

Donde:

$$C_s = y$$

$$K_d = \text{pendiente}$$

$$b = \text{ordenada al origen}$$

Tabla 4.7 Parámetros de ajuste al modelo lineal

Muestra	$K_d$ (mL/g)	$R^2$	R
Coque en bruto	0.000086	0.299720	0.547467
Coque lavado	0.000656	0.873700	0.934719
Coque activado	0.000108	0.014341	0.119754
Carbón activo mineral	0.002337	0.695300	0.833847
Carbón activo vegetal	0.001309	0.630770	0.794210

En la tabla 4.7 Se observa que para el modelo lineal el adsorbente que tuvo un mejor coeficiente de correlación fue el coque lavado seguido del carbón activo mineral, carbón activo vegetal, coque en bruto y coque activado en último lugar.

El valor de  $K_d$  fue mayor para el carbón activo mineral con un valor de 0.0023 (mL/g), lo que significa un mayor grado de adsorción, seguido del carbón activo vegetal con un valor de 0.0013(mL/g), coque lavado con 0.000656(mL/g), coque activado con 0.000108 y finalmente coque en bruto con 0.000086 (mL/g).

Aunque la muestra de carbón activo mineral tenga un valor mayor de afinidad del soluto hacia la fase solida ( $K_d$ ) en comparación con los demás adsorbentes, el valor sigue siendo muy pequeño para ser considerado un grado de adsorción bueno. Sin embargo, el coque lavado muestra una mejor relación entre las variables  $C_e$  en equilibrio y  $C_s$ .

#### 4.2.2 Ajuste de datos al Modelo de Langmuir

Las gráficas que se muestran a continuación describen el comportamiento lineal del modelo de Langmuir donde  $C_s/C_e$  está representado en el eje de las ordenadas y  $C_e$  en el eje de las abscisas.

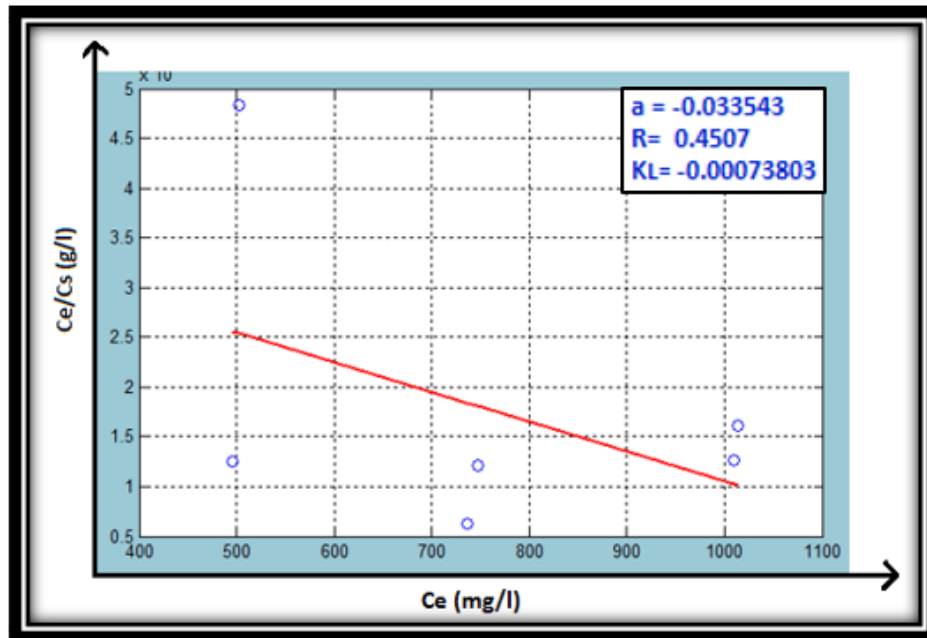


Figura 4.8 Isoterma de Langmuir linealizada para coque en bruto

En las isothermas 4.8, 4.9, y 4.11 se observan los datos muy dispersos y pendientes negativas.

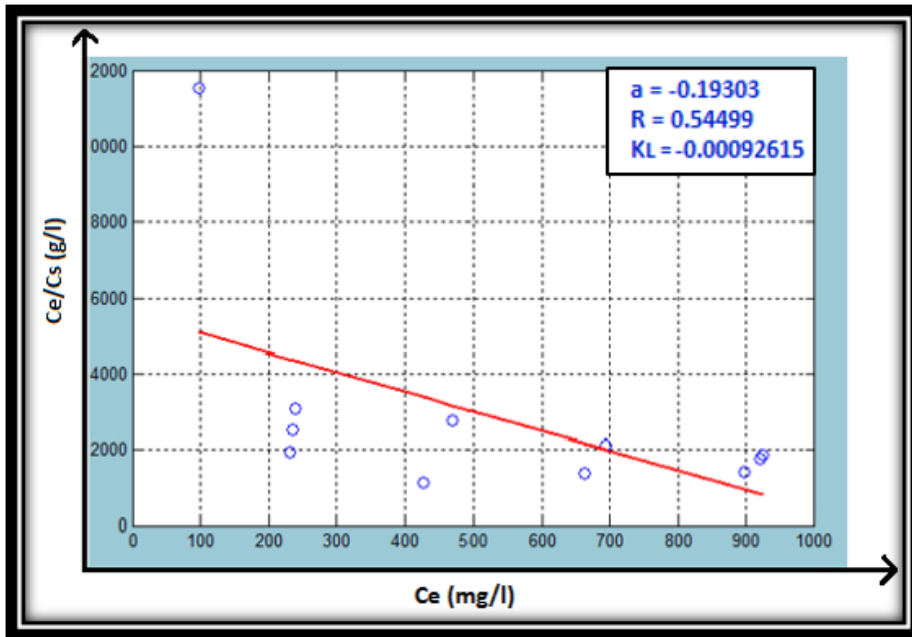


Figura 4.9 Isotherma linealizada de Langmuir para coque lavado.

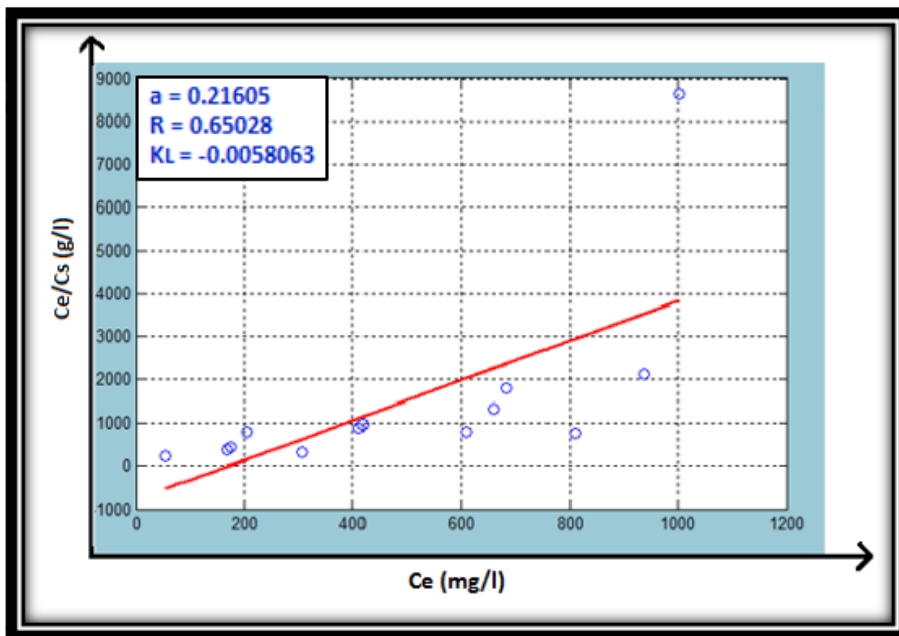


Figura 4.10 Isotherma linealizada de Langmuir para coque activado.



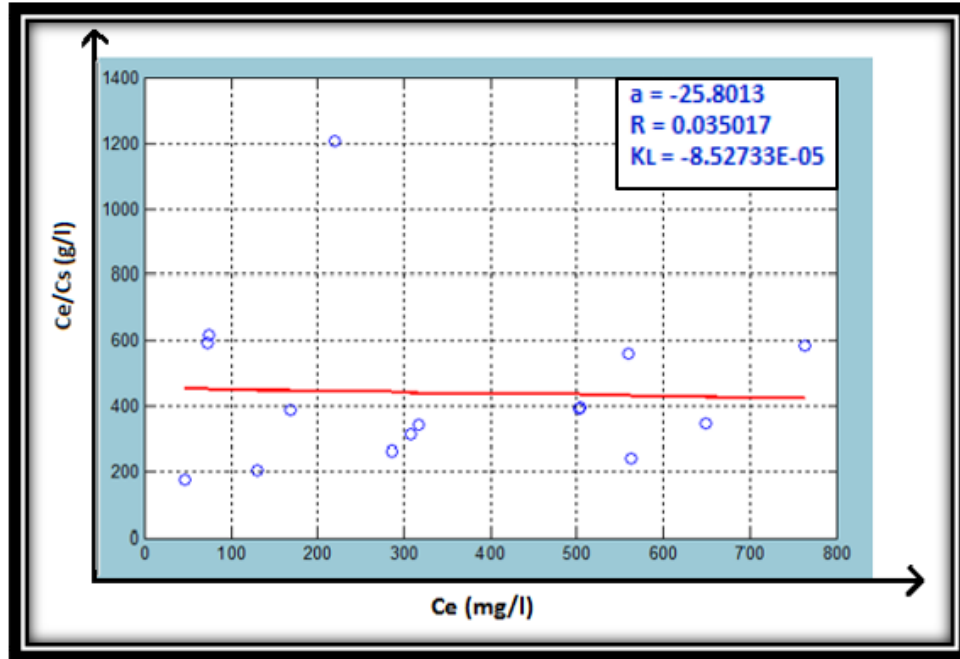


Figura 4.11 Isotherma linealizada de Langmuir para carbón activo mineral

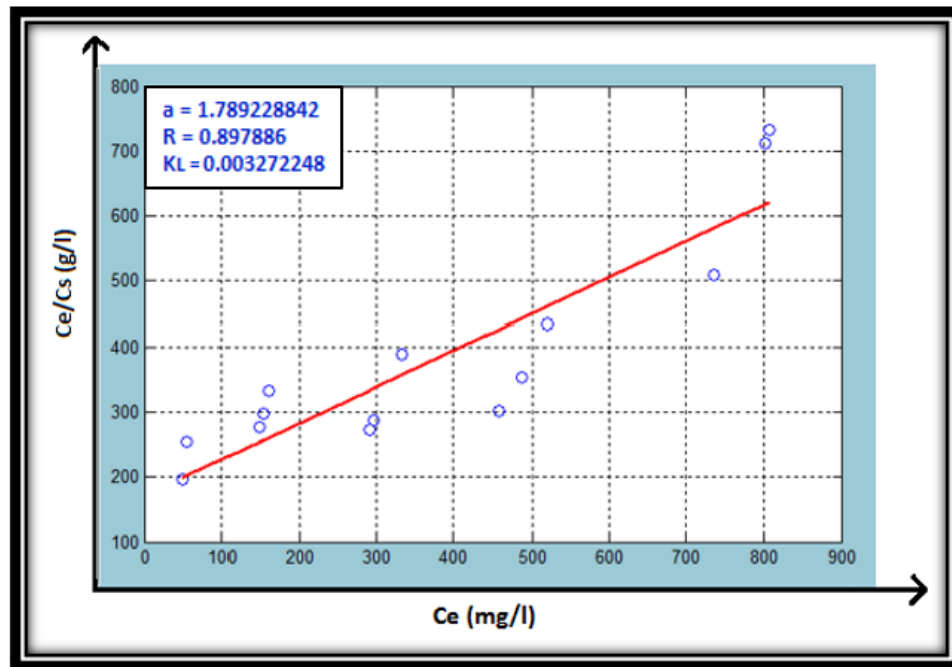


Figura 4.12 Isotherma linealizada de Langmuir para carbón activo vegetal

Los parámetros de ajuste al modelo de Langmuir se obtuvieron con el siguiente calculo y los resultados se representan en la Tabla 4.8.

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{a} + \frac{1}{aK_L}$$

Donde:

$$\frac{C_e}{C_s} = y$$

$$\frac{C_e}{a} = m(\text{pendiente}); a = \frac{1}{m}$$

$$\frac{1}{aK_L} = b(\text{ordenanda al origen}); K_L = \frac{1}{b(a)}$$

**Tabla 4.8** Datos representativos del modelo lineal de Langmuir

Modelo de Langmuir				
Muestra	a (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	R
Coque en bruto	-0.033543	-0.00073803	0.20313	0.4507
Coque lavado	-0.19303	-0.00092615	0.29702	0.54499
Coque activado	0.21605	-0.0058063	0.42286	0.65028
Carbón activo mineral	-25.8013	-8.52733E-05	0.001226	0.035017
Carbón activo vegetal	1.78922	0.003272248	0.80615	0.897886

Para el modelo de Langmuir quien mostro un mejor coeficiente de correlación fue la muestra carbón activado de origen vegetal con un valor de 0.897886, además presento un valor de **a**=1.78922(mg/g) el cual representa la máxima capacidad de adsorción; es decir, la máxima cantidad de diésel en solución por unidad de masa de adsorbente para completar la monocapa (una cantidad mayor a comparación de las demás muestras).

Seguida del coque activado que tiene un valor de R= 0.65028 y un valor de a=0.21605, valores muy bajos para ser considerados buenos en cuanto a una capacidad de adsorción favorable.

Los valores obtenidos de “**a**” para las muestras de coque en bruto, coque lavado y carbón activo mineral son negativos, atribuido a las pendientes negativas que presentan sus respectivas isotermas (Figuras 4.8, 4.9 y 4.111).

Lo que significa que estas muestras no presentaron capacidad máxima de adsorción.

4.2.3 Ajuste al Modelo de Freundlich

Las gráficas que a continuación se muestran describen el comportamiento lineal del modelo donde  $\text{Log } C_s$  corresponde al eje de las ordenadas y  $\text{Log } C_e$  al eje de las abscisas

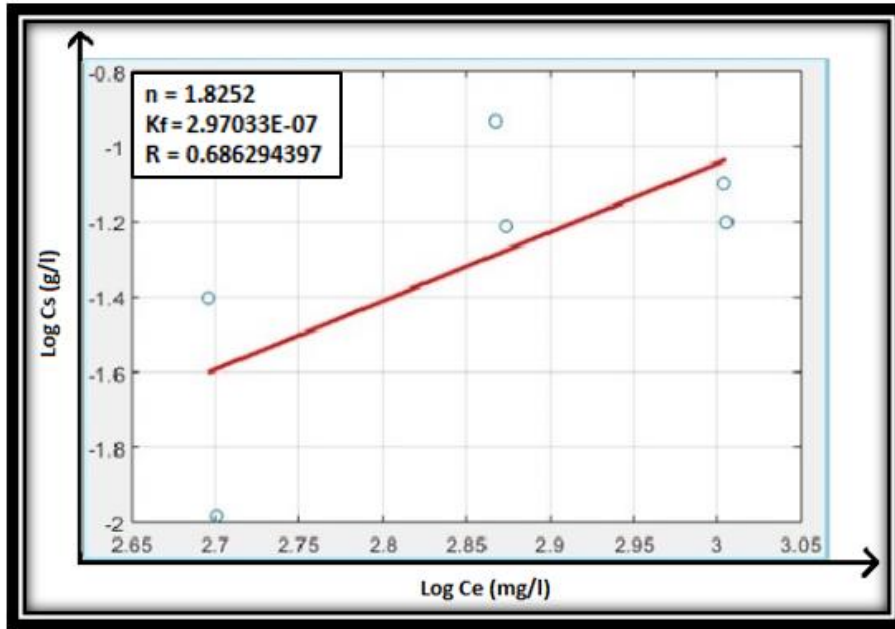


Figura 4.13 Isoterma linealizada de Freundlich para coque en bruto

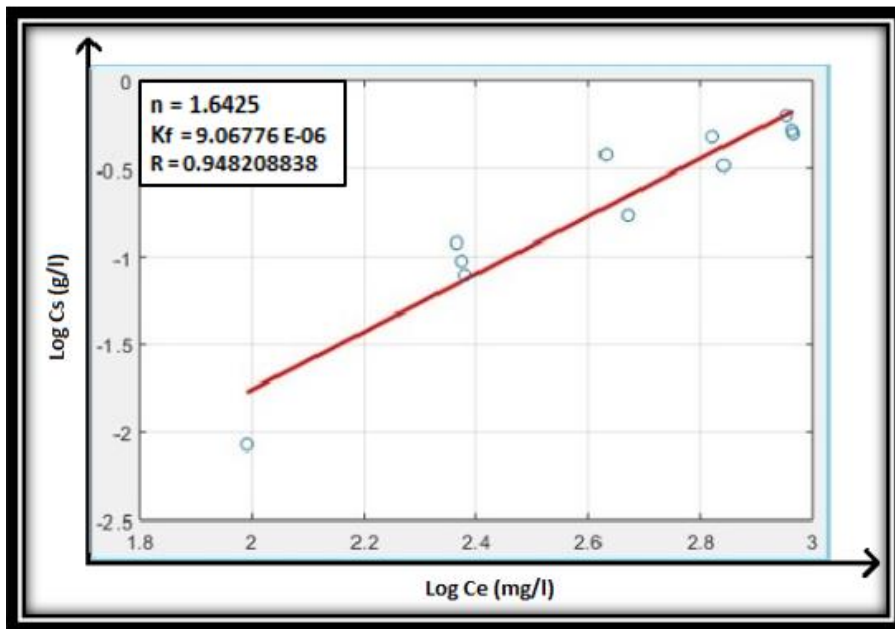


Figura 4.14 Isoterma linealizada de Freundlich para coque lavado

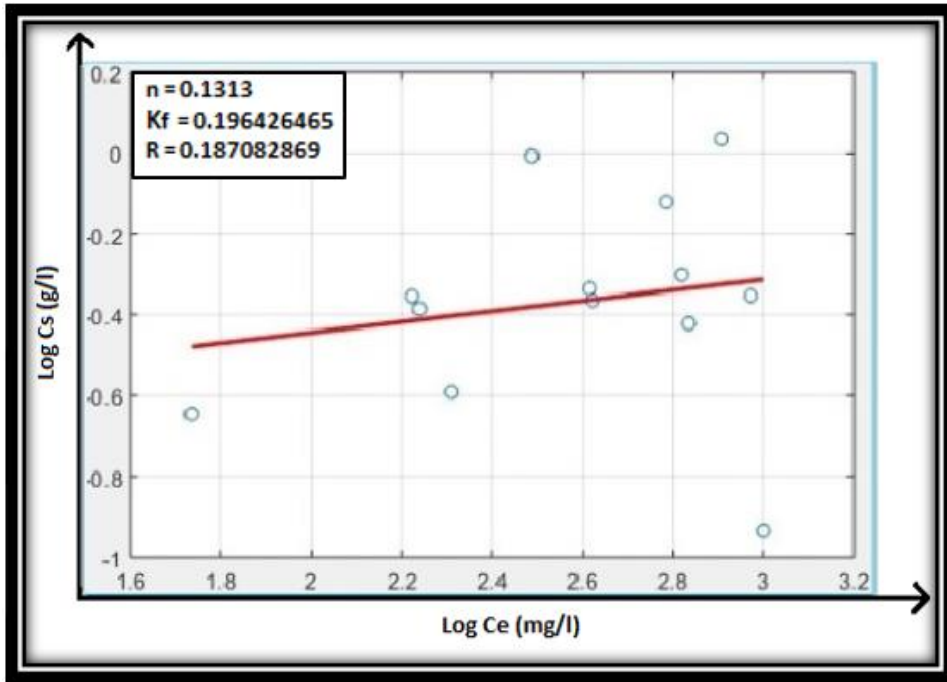


Figura 4.15 Isoterma linealizada de Freundlich para coque activado

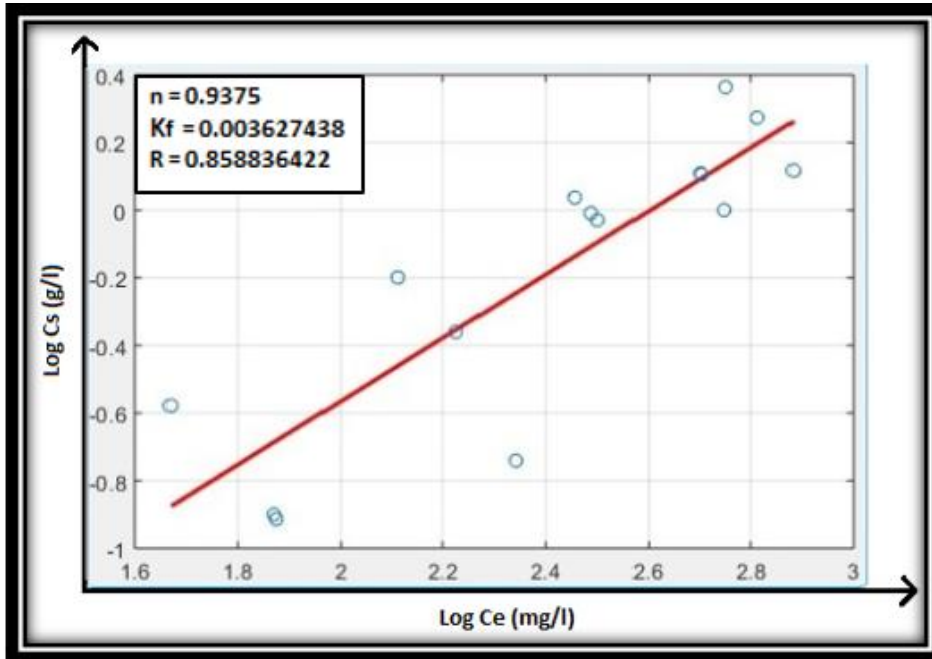


Figura 4.16 Isoterma linealizada de Freundlich para carbón activo mineral

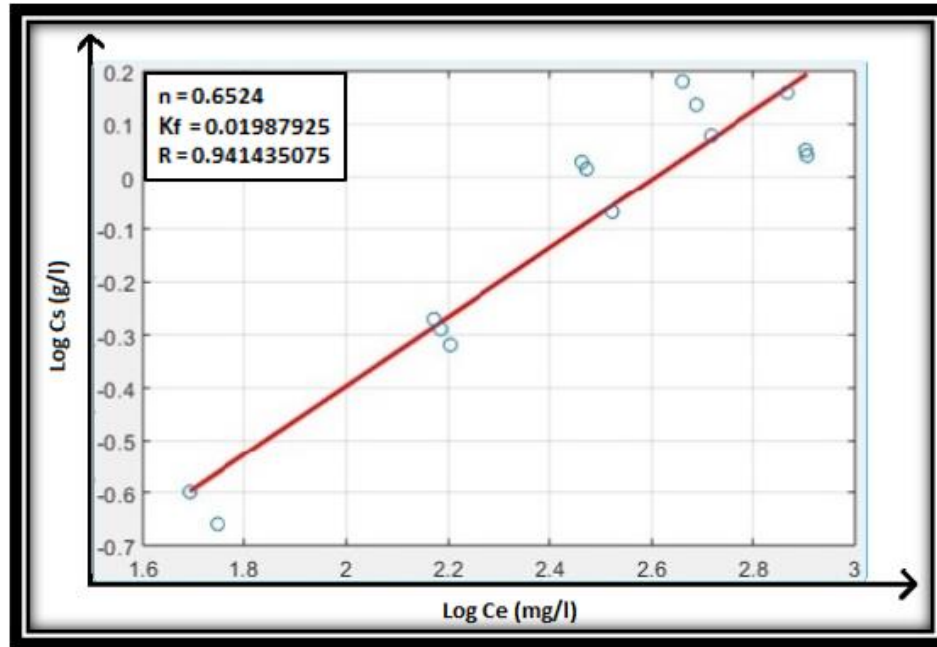


Figura 4.17 Isoterma linealizada de Freundlich para carbón activo vegetal

Para las isotermas de adsorción del modelo del Freundlich los parámetros característicos se calcularon de la siguiente manera:

$$\log C_s = \log K_f + n \log C_e$$

Donde:

$$\begin{aligned} \log C_s &= y \\ n \log C_e &= mx(\text{pendiente}); n = m \\ \log k_f &= b(\text{ordenanda al origen}); k_f = 10^b \end{aligned}$$

Tabla 4.9 Parámetros de ajuste al modelo lineal de Freundlich

Modelo de Freundlich				
Muestra	n	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	R
Coque en bruto	1.8252	2.97033E-07	0.471	0.686294397
Coque lavado	1.6425	9.06776E-06	0.8991	0.948208838
Coque activado	0.1313	0.196426465	0.035	0.187082869
Carbón activo mineral	0.9375	0.003627438	0.7376	0.858836422
Carbón activo vegetal	0.6524	0.01987925	0.8863	0.941435075

En el modelo lineal de Freundlich el coque lavado y el coque activo de origen vegetal presentaron valores de correlación muy similares de 0.9482 y 0.9414 respectivamente, seguidos del carbón activo de origen mineral con un valor de 0.8588, coque en bruto con 0.6862 y finalmente coque activado con 0.1870.

El coque lavado presenta un valor de  $n=1.64$  y  $K_f$  de  $9.06776E-06$  (mg/g) y el carbón activo vegetal  $n=0.65$  y  $K_f$  de  $0.01987$  (mg/g) lo que indica que el coque lavado tiene una adsorbabilidad o intensidad de adsorción mayor que el carbón activo vegetal pero una menor capacidad de adsorción que el carbón activo vegetal.

### 4.3 Elección del mejor Modelo de ajuste a los datos experimentales

Las isotermas de adsorción producen constantes cuyos valores expresan la afinidad del adsorbato por la superficie del adsorbente y su capacidad de adsorción.

A continuación, se presenta una comparación de parámetros representativos de los modelos de equilibrio empleados (Tabla 4.10).

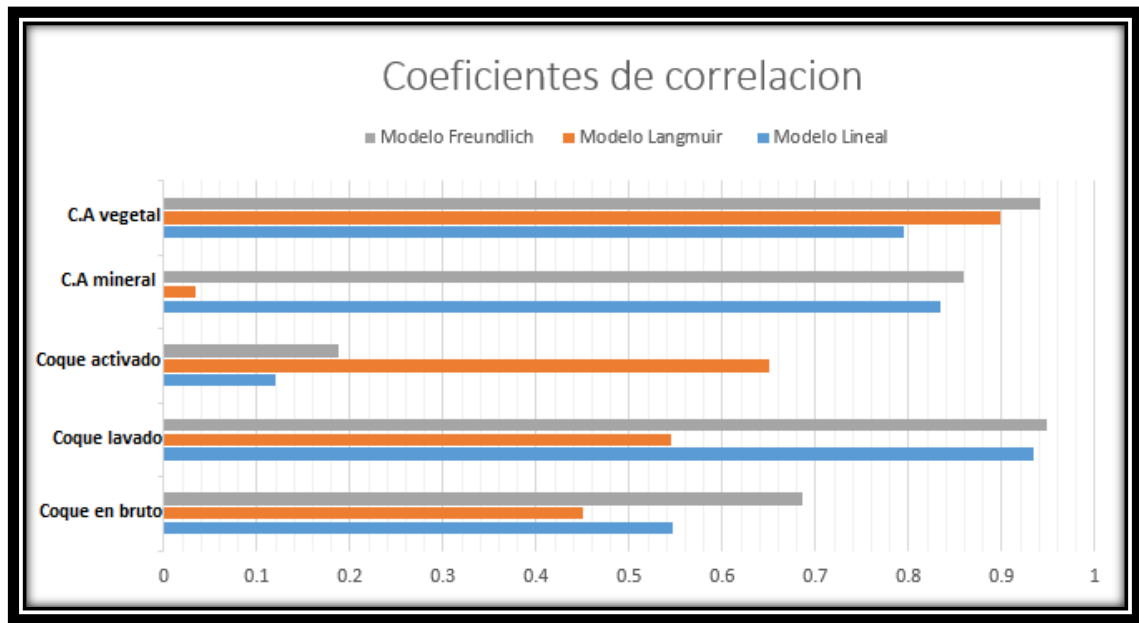
*Tabla 4.10 Comparación de parámetros de ajuste para cada modelo de equilibrio.*

Adsorbente	Modelo lineal		Modelo lineal de Langmuir			Modelo lineal de Freundlich		
	$K_d$ (mg/g)	R	a (mg/g)	$K_L$ (mL/g)	R	n	$K_f$ (mg/g)	R
<b>Cqb</b>	0.000086	0.54746	-0.0335	-0.00074	0.4507	1.8252	2.97E-07	0.68629
<b>Cql</b>	0.000656	0.93471	-0.1930	-0.00093	0.54499	1.6425	9.07E-06	0.94820
<b>Cqa</b>	0.000108	0.11975	0.2160	-0.0058	0.65028	0.1313	0.19642	0.18708
<b>Cam</b>	0.002337	0.83384	-25.801	-8.53E-05	0.03501	0.9375	0.00362	0.85883
<b>Cav</b>	0.001309	0.79421	1.7892	0.0033	0.89788	0.6524	0.01987	0.94143

En general podemos comparar el  $K_d$  del modelo lineal que representa el grado de afinidad del diésel en solución con la fase sólida (adsorbente); con los valores de “a” en el modelo lineal de Langmuir que expresan la capacidad máxima de adsorción y con los valores de  $K_f$  en el modelo lineal de Freundlich que denotan capacidad de adsorción.

El modelo de Langmuir se descarta por completo debido a que los valores que expresan la capacidad máxima de adsorción para el coque bruto, coque lavado y carbón activo mineral son negativos al igual que los valores de  $K_L$  que son los que expresan la energía de adsorción.

En la comparación del modelo lineal y el modelo lineal de Freundlich se debe considerar que  $k_d$  y  $k_F$  son demasiado pequeños como para basar el análisis únicamente en estas dos constantes, sin embargo, el modelo de Freundlich tiene la constante “ $n$ ” que expresa intensidad de adsorción, además los coeficientes de correlación son mayores para el modelo de Freundlich (ver Figura 4.17) lo que prueba que es el modelo que más se adapta a las pruebas experimentales.



*Figura 4.18 Comparación de los coeficientes de correlación de cada una de las muestras con cada modelo empleado*

Con base en el modelo de ajuste elegido se observa que el coque en bruto presenta un valor de  $n$  mayor a todas las muestras lo que implica una adsorción cooperativa y una mayor intensidad de adsorción, sin embargo, el valor de  $K_F$  es muy pequeño lo que denota la más baja capacidad de adsorción en comparación con los demás adsorbentes, además su coeficiente de correlación también es bajo lo cual implica una baja relación entre las variables  $\text{Log } C_s$  y  $\text{Log } C_e$ .

Por lo tanto, el coque en bruto presenta una capacidad de adsorción inferior a los demás adsorbentes y el carbón activo de origen vegetal es el que muestra una capacidad de adsorción mayor.

En cuanto al coque activado presenta mayor capacidad de adsorción ya que presenta el valor más alto de  $K_F$  en comparación con los demás adsorbente, sin embargo el coeficiente de correlación es demasiado bajo, debido a que los tamaños de partícula son muy variados.

#### 4.4 Características superficiales determinadas en SEM

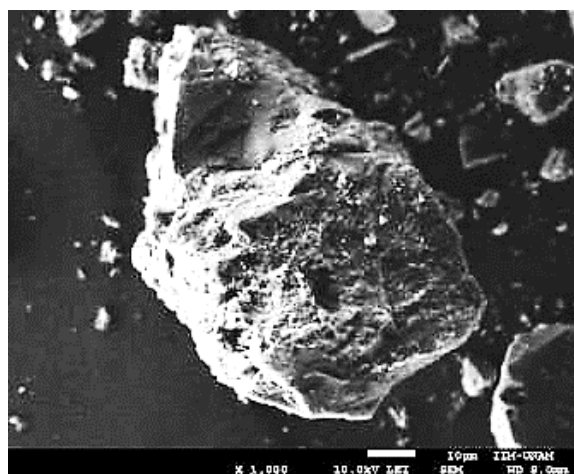
La morfología superficial de las muestras de coque en bruto y coque activado se analizaron usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-7600F que se encuentra dentro de las instalaciones del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM.

En la figura 4.19 y 4.20 se observa un grano de coque bituminoso en bruto, con una superficie masiva y una forma irregular provocada por el efecto de la trituración, además se observa que existe una variación notable en el tamaño de las partículas.

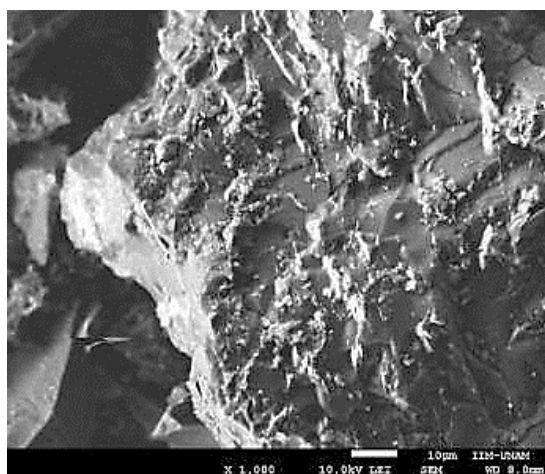
En las fotografías a detalle (figura 4.21 y 4.22) se pueden observar las impurezas en su superficie y el detalle de un poro pobremente desarrollado con una forma angulosa irregular.

En general la forma masiva, las impurezas observadas en su superficie y la poca porosidad de los granos de coque, tienen un gran impacto en la capacidad de adsorción que presentó el coque, la cual resulto ser baja en comparación con los demás adsorbentes.

Por el contrario, las muestras de coque en bruto presentaron un proceso de desorción con bajas concentraciones.



*Figura 4.19* Grano de coque en bruto

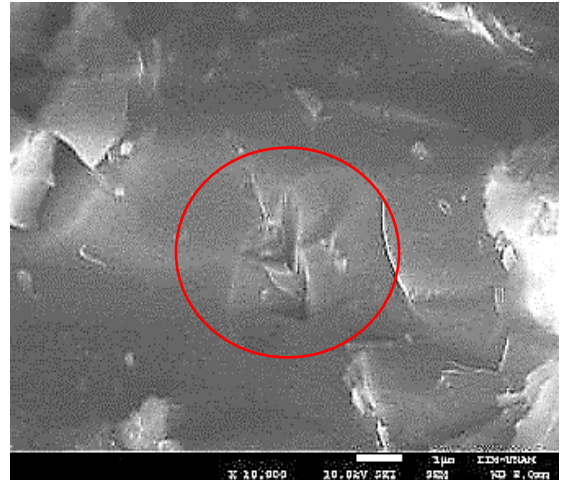


*Figura 4.20* Detalle de grano de coque en bruto





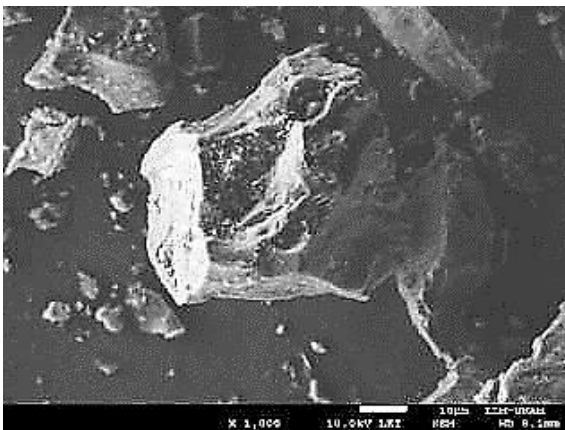
*Figura 4.21* Poro de coque en bruto



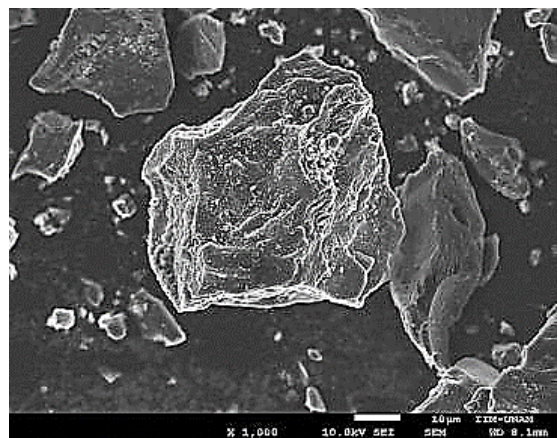
*Figura 4.22* Detalle de poro de coque en bruto

En la figura 4.23 y 4.24 se observa un grano de coque activado con ácido fosfórico con forma irregular angulosa, al fondo se observa el tamaño de las partículas muy heterogéneo

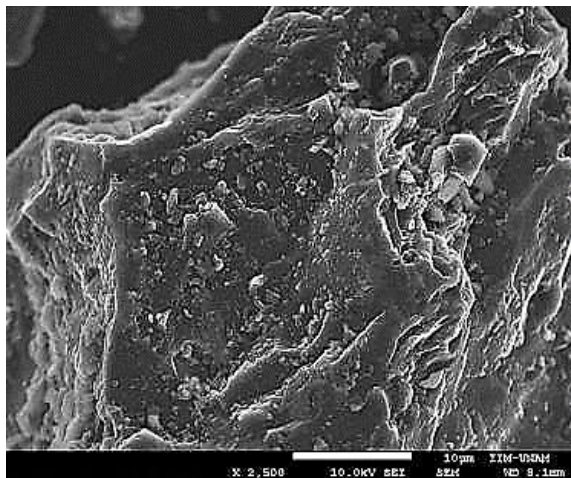
En las figuras 4.25 y 4.26 el detalle del grano del coque activado se observa una descamación notable en la superficie de la partícula y una porosidad pobremente desarrollada. Aunque el coque activado presento un mayor porcentaje de eficiencia y una mayor capacidad de adsorción que el coque en bruto, su coeficiente de correlación fue muy bajo para el modelo de equilibrio elegido, muy probablemente la dispersión de las muestras observada en su isoterma de Freundlich se relacione con el tamaño de partícula.



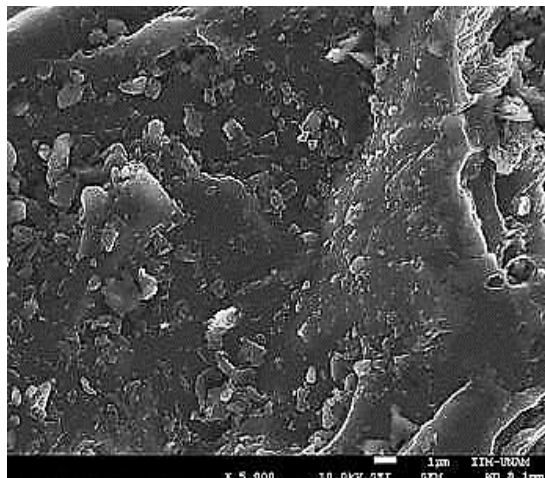
*Figura 4.23* Grano de coque activado



*Figura 4.24* Grano de coque activado



*Figura 4.25* Detalle de grano de coque activado



*Figura 4.26* Detalle de grano de coque activado donde se observa la descamación de su superficie.

#### 4.5 Caracterización del coque en bruto mediante DRX

La técnica de difracción de rayos X (DRX) de material en polvo es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. (Piug, 2015).

En la figura 4.27 se observa un difracto grama de una muestra de coque en bruto de la cual se obtuvo una interpretación de la composición con las fases cristalinas obtenidas, en el eje de las abscisas se grafican ángstroms y en el eje de las ordenadas el ángulo de difracción del haz de luz difractado.

Se observa que el 54% de la muestra presenta fases cristalinas de Silicoaluminatos, el 40 % contiene fases cristalinas de azufre, además también se detectó una fase grafitizada de carbón en un 14%.

Estos componentes se asocian al proceso de coquización que se emplea en la planta coquizadora de Nueva Rosita ya que es sabido que los carbones empleados para la coquización en este caso carbón bituminoso son carbones grafitizables, por que pasan por un estado termoplástico en la carbonización, lo que explica las fases grafitizadas en la muestra y el poco desarrollo de porosidad. Además, se emplea un 3% de aglutinante de coque de petróleo en la mezcla con la finalidad de evitar pérdidas, lo que explicaría en gran medida el contenido de azufre característico de hidrocarburos pesados.

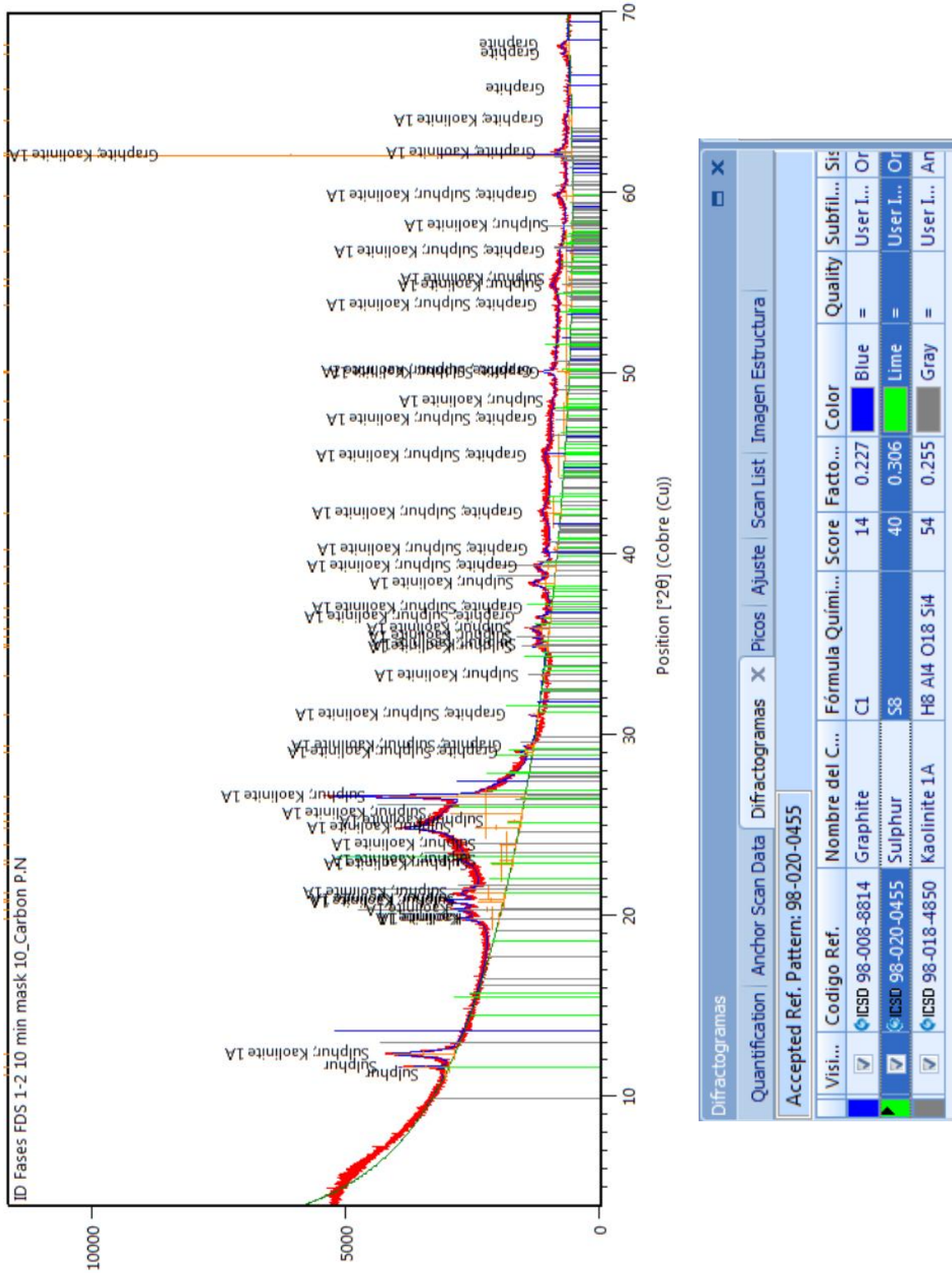


Figura 4.27 Difracto grama de Coque en bruto

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ◆ Los resultados obtenidos cumplieron con el objetivo principal de este trabajo que fue determinar la capacidad de adsorción que presenta el coque de Nueva Rosita Coahuila.
- ◆ El modelo de Freundlich, fue el que describió de la mejor manera el comportamiento adsorbente de las muestras, el cual describe una adsorción no ideal y reversible, es decir; este modelo empírico se puede aplicar a la adsorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme de energía de adsorción y afinidades sobre superficies heterogéneas.
- ◆ Los valores obtenidos en el modelo de Freundlich también indican que el coque lavado compite con el coque activo vegetal ya que presentaron valores de correlación muy similares de 0.9482 y 0.9414 respectivamente. El coque lavado presenta un valor de  $n=1.64$  y  $K_f$  de  $9.06776E-06$  (mg/g) y el carbón activo vegetal  $n=0.65$  y  $K_f$  de  $0.01987$  (mg/g) lo que indica que el coque lavado muestra intensidad de adsorción mayor que el carbón activo vegetal pero una menor facilidad de remover el contaminante que el carbón activo vegetal. Además, el % de eficiencia mostro ser mejor para el coque activado de origen vegetal.
- ◆ La hipótesis no se cumplió debido a que la capacidad de adsorción del coque en bruto fue mucho menor a diferencia de las muestras de carbón activado comercial marca CLARIMEX, respecto al modelo de equilibrio de Freundlich elegido su capacidad de adsorción presenta el valor más bajo con un  $K_f=2.97E-07$  (mg/g) además su porcentaje de eficiencia únicamente varia de 1.6 a 3.1% en concentraciones altas (759.87 y 1025.72 (mg/L)) y en concentraciones bajas de 99.51 y 255.68 es nulo, está claro que el porcentaje de adsorción del coque en bruto sigue siendo ineficiente en comparación con los demás adsorbentes.
- ◆ Por otra parte, el porcentaje de azufre, aluminio-silicatos y fase grafitizada de carbón detectados en el análisis de Difracción de rayos X del coque en bruto, se asocian a la preparación del coque (coquización), ya que en la planta coquizadora de Nueva Rosita se emplea un 3% de coque de petróleo como aglutinante en la mezcla, el poco desarrollo de porosidad se observó en las fotografías emitidas con el microscopio electrónico de barrido al igual que el tamaño de partícula. Debido a lo anteriormente explicado se impide que el

diésel en concentraciones bajas sea adsorbido y por el contrario las muestras sufren un proceso de desorción.

- ◆ La muestra con mayor eficiencia y capacidad de adsorción es el carbón activo comercial de origen vegetal.
- ◆ Debido a que el coque en bruto presento una baja capacidad de adsorción se recomienda hacer un análisis de Fluorescencia de Rayos X para determinar de forma más puntual su composición química.
- ◆ Se recomienda hacer una caracterización de los materiales más específica, como determinar el punto de carga cero, con la finalidad de obtener un mejor % de eficiencia, así como procurar un tamaño de partícula homogéneo para el mejor análisis estadístico en la repetición de las muestras, ya que para este trabajo el coque en bruto se analizó tal y como se encuentra en la planta coquizadora.
- ◆ También se recomienda variar las cantidades de adsorbente y disminuir el tiempo de agitación, con la finalidad de obtener un amplio análisis de resultados.
- ◆ Así mismo se recomienda utilizar un compuesto polar como disolvente por ejemplo agua para tener un estudio un poco más cercano a la realidad.
- ◆ Debido a que la capacidad de adsorción del coque activado no resulto como se esperaba se recomienda utilizar otra relación de ácido fosfórico y que el carbonizado sea al mismo tiempo en una atmosfera ausente de oxígeno o bien probar un método de activación física.
- ◆ Además, se recomienda la elaboración de un análisis económico ya que el coque lavado demostró tener una muy buena relación entre las variables  $C_s$  y  $C_e$  ante contaminantes como el diésel.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre Cardona, J. (1986). EVALUACION PRELIMINAR DE ALGUNOS PRODUCTOS DE LA DESTILACION DE UN CARBON ANTIOQUEÑO. *Fac. de Ingeniería* , 3(1), 24-27.
- Amaringo Villa, F. A., & Hormaza Anaguano, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 42, 27-36.
- Chingomboe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (December de 2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. (R. Hurt, Ed.) 43(15), 3132-3143.
- Corona , M., Camporredondo, J., García , A., Camacho , L., & Servin , R. (2013). CARACTERIZACIÓN DE CARBONES DE LA REGIÓN CARBONÍFERA DE COAHUILA (MÉXICO), PARA LA DETERMINACIÓN DE DISPERSIÓN, FORMAS GEOMÉTRICAS, CONCENTRACIÓN Y TIPOS DE AZUFRE PRESENTES. *Revista Colombiana de Materiales, Edición Especial Artículo Cortos* (5), 84-90.
- Corona Esquivel , R., Tritlla, J., Benavides Muñoz, M. E., Piedad Sánchez , N., & Ferrusquía Villafranca, I. (2006). Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. *BOLETÍN DE LA SOCIEDAD GEOLÓGICA MEXICANA, CONMEMORATIVO DEL CENTENARIO TOMO LVIII*(1), 141-160.
- Cortés García , J. C. (2012). *Estudio de las transformaciones estructurales del carbón durante el proceso de carbonización por DRX*. Tesis de Maestría , Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias., Química, Bogotá, Colombia .
- Dabrowski, A. (8 de october de 2001). Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.
- Díez , M., Alvarez , R., & C., B. (2002). Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*, 50(1-4), págs. 389-412.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (1 de enero de 2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. (Elsevier, Ed.) *Diario de Ingeniería Química, Volumen 156*(1), 2-10.
- Gómez Pardo, R. (2017). *wikispaces*. Recuperado el 9 de 10 de 2017, de <http://materiales.wikispaces.com/file/view/coque.doc>.
- Hernandez Bernal, M., Corona Chavez, P., Robles Camacho, J., & Sosa Ceballos, G. (19 al 23 de septiembre de 2016). XXVI Congreso Nacional de Geoquímica. *Actas INAGEC*, 22, 301-308.
- Herrera Herbert , J., & Pla Ortiz de Urbina , F. (2006). Minería por transferencia. Métodos por descubierta y métodos por terrazas. En J. Herrera Herbert, *MÉTODOS DE MINERÍA A CIELO ABIERTO*. España: Universidad Politécnica de Madrid.
- Hsu, L.-Y., & Teng, H. (May de 2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64(1-3), 155-166.

- Ibañez, J. J. (30 de Mayo de 2007). *Un Universo invisible bajo nuestros pies*. Recuperado el 13 de Noviembre de 2017, de Madrid+ Blogs: <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2007/05/30/66696>
- Illingworth, S. R. (1992-2002). Coal and its Carbonisation. *FUEL*, 81(1), 3-6.
- Iturbe Arguelles, R., & Silva Martinez, A. E. (1992). Agua subterránea y contaminación. *Series del Instituto de Ingeniería*(539).
- Izquierdo, M. T., & Begoña Rubio. (2014). Carbones activados. En M. Á. Álvarez Merino, F. Carrasco Marín, & F. J. Maldonado Hódar, *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón* (págs. 25-40). Sevilla, Monasterio de Santa María de las Cuevas, Isla de Cartuja: UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCIA.
- K.Y, F., & B.H., H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- León Vera, H. Á. (2003). *INTRODUCCIÓN AL MINADO SUPERFICIAL*. Universidad de Sonora, Ingeniería Civil y Minas, Hermosillo.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthés, V., & Krimissa, M. (February de 2007). Sorption isotherm: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Lopez Aburto, V. M. (1994). *MANUAL PARA LA SELECCION DE METODOS DE EXPLOTACION DE MINAS*. D.F., México: Facultad de Ingeniería.
- Menéndez Díaz, J. Á. (2012). *EL CARBÓN EN LA VIDA COTIDIANA, De la pintura rupestre al ascensor espacial*. (J. A. Díaz, Ed.)
- Meng, F., Gupta, S., Francés, D., Koshy, P., Sorrell, C., & Shen, Y. (October de 2017). Characterization of microstructure and strength of coke particles and their dependence on coal properties. *Powder Technology*, 320, 249-256.
- Muñoz García, J. L., Rodríguez Monreal, A. P., Madaí Colunga, E., & Pérez Aguilar, V. (septiembre de 2016). Construcción de un Horno de Pared Móvil para determinar las presiones de coquizado de los carbones. (M. Hernández Bernal, P. Corona Chavéz, J. Robles Camacho, & G. Sosa Ceballos, Edits.) *Programa y Resúmenes del XXVI Congreso Nacional de Geoquímica. Actas INAGEQ*, 22, 301-308.
- Okiel, K., El-Sayed, M., & Y. El-Kady, M. (2011). Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 9-15.
- Pintado Fe, F., & García Conde, J. (Septiembre de 1952). COQUE SIDERURGICO 1.- DEFINICION Y PROPIEDADES. (5), pág. 11.
- Piug, T. P. (2015). LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X APLICADA A LAS CIENCIAS DE LA TIERRA. *IV Reunión Nacional de Difractometría*. (págs. 8-11). Acapulco, Guerrero, México.: SMCr ; Sociedad Mexicana de Cristalografía .
- Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (30 de November de 2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 2-13.
- Ramírez Zamora, R. M. (2000). *Procesos de adsorción con carbón activado para el tratamiento de aguas. Informe interno elaborado para el Instituto de Ingeniería, UNAM. CDMX.*

- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications* (Second ed.). Montpellier, France: ACADEMIC PRESS.
- Sánchez Salazar, M. T. (16 de octubre de 1995). LA MINERÍA DEL CARBÓN Y SU IMPACTO GEOGRÁFICO-ECONÓMICO EN EL CENTRO-ORIENTE Y NORESTE DE COAHUILA, MÉXICO. *Boletín de Investigaciones Geográficas* (31), 94-112.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., & Imboden, D. (1993). *Environmental Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Serrano Talavera, B. (1994). *Preparación y caracterización de carbones activos a partir de un carbón bituminoso*. Tesis doctorado, Universidad de Alicante, Facultad de ciencias, Alicante.
- Syed, S., Alhazaa, M., & Asif, M. (2011). Treatment of oily water using hydrophobic nano-silice. *Chemical Engineering Journal*, 99-103.
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (May de 2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- Universidad de Sevilla, E. P. (2006). Master en Ingeniería del agua. *MANUAL DE CARBON ACTIVO*. Sevilla, España: AR. Recuperado el 6 de Octubre de 2017, de <http://www.aguapedia.net>
- Vassilis J., I., & Stavros G., P. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications* (primera ed.). Amsterdam: ELSEVIER.
- Webber, T., & R.K, C. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.*20, 228-238.
- Weber, W. J. (2003). *Control de la calidad del agua Procesos Físicoquímicos*. Barcelona: REVERTÉ.
- Xiaobing, L., Chunjuan, Z., & Jiongtian, L. (2010). Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism. *Mining Science and Technology (China)*, 20(5), 778-781.
- Yamatomi, J., & Seisuke, O. (s.f.). *Surface Mining Methods and Equipment*. *CIVIL ENGINEERING, II*.



## Anexos

Datos experimentales para el análisis de resultados

<b>COQUE EN BRUTO (Cqb)</b>					
<b>MUESTRA</b>	<b>y</b>	<b>C<sub>0</sub> teórico (ml/g)</b>	<b>C<sub>0</sub> experimental (ml/g)</b>	<b>Ce(X) equilibrio (ml/g)</b>	<b>Cs (mg/g)</b>
<b>a<sub>1</sub></b>	80,958,602	100	99.5100	140.1687	-0.2033
<b>a<sub>2</sub></b>	81,425,316	100	99.5100	141.4524	-0.2097
<b>a<sub>3</sub></b>	79,560,634	100	99.5100	136.3234	-0.1841
<b>b<sub>1</sub></b>	139,480,428	250	255.6777	301.1410	-0.2273
<b>b<sub>2</sub></b>	138,936,375	250	255.6777	299.6445	-0.2198
<b>b<sub>3</sub></b>	150,383,340	250	255.6777	331.1310	-0.3773
<b>c<sub>1</sub></b>	210,421,064	500	504.2014	496.2731	0.0396
<b>c<sub>2</sub></b>	212,545,634	500	504.2014	502.1170	0.0104
<b>c<sub>3</sub></b>	214,670,204	500	504.2014	507.9609	-0.0188
<b>d<sub>1</sub></b>	297,758,912	750	759.8695	736.5079	0.1168
<b>d<sub>2</sub></b>	342,239,638	750	759.8695	858.8583	-0.4949
<b>d<sub>3</sub></b>	301,784,444	750	759.8695	747.5807	0.0614
<b>e<sub>1</sub></b>	397,098,047	1,000	1025.7193	1009.7539	0.0798
<b>e<sub>2</sub></b>	398,331,288	1,000	1025.7193	1013.1461	0.0629
<b>e<sub>3</sub></b>	410,017,598	1,000	1025.7193	1045.2909	-0.0979

<b>COQUE LAVADO (Cql)</b>					
<b>MUESTRA</b>	<b>y</b>	<b>C<sub>0</sub> teórico (ml/g)</b>	<b>C<sub>0</sub> experimental (ml/g)</b>	<b>Ce(X) equilibrio (ml/g)</b>	<b>Cs (mg/g)</b>
<b>a<sub>1</sub></b>	68,785,007	100	99.5100	106.6835	-0.0359
<b>a<sub>2</sub></b>	66,447,892	100	99.5100	100.2550	-0.0037
<b>a<sub>3</sub></b>	65,560,520	100	99.5100	97.8141	0.0085
<b>b<sub>1</sub></b>	116,093,865	250	255.6777	236.8131	0.0943
<b>b<sub>2</sub></b>	114,267,240	250	255.6777	231.7887	0.1194
<b>b<sub>3</sub></b>	117,265,533	250	255.6777	240.0359	0.0782
<b>c<sub>1</sub></b>	185,821,699	500	504.2014	428.6091	0.3780
<b>c<sub>2</sub></b>	215,767,178	500	504.2014	510.9783	-0.0339
<b>c<sub>3</sub></b>	200,872,533	500	504.2014	470.0085	0.1710
<b>d<sub>1</sub></b>	282,435,328	750	759.8695	694.3582	0.3276
<b>d<sub>2</sub></b>	316,747,178	750	759.8695	788.7377	-0.1443
<b>d<sub>3</sub></b>	271,270,265	750	759.8695	663.6472	0.4811
<b>e<sub>1</sub></b>	356,670,651	1,000	1025.7193	898.5528	0.6358
<b>e<sub>2</sub></b>	366,613,485	1,000	1025.7193	925.9019	0.4991
<b>e<sub>3</sub></b>	364,839,872	1,000	1025.7193	921.0233	0.5235

COQUE ACTIVADO (Cqa)					
MUESTRA	y	C <sub>0</sub> teórico (ml/g)	C <sub>0</sub> experimental (ml/g)	Ce(X) equilibrio (ml/g)	Cs (mg/g)
a <sub>1</sub>	66,181,959	100	99.5100	99.5235	-0.0001
a <sub>2</sub>	67,405,667	100	99.5100	102.8895	-0.0169
a <sub>3</sub>	49,722,138	100	99.5100	54.2485	0.2263
b <sub>1</sub>	93,064,521	250	255.6777	173.4677	0.4111
b <sub>2</sub>	104,335,048	250	255.6777	204.4688	0.2560
b <sub>3</sub>	90,791,339	250	255.6777	167.2150	0.4423
c <sub>1</sub>	141,816,761	500	504.2014	307.5674	0.9832
c <sub>2</sub>	181,905,344	500	504.2014	417.8366	0.4318
c <sub>3</sub>	179,690,308	500	504.2014	411.7439	0.4623
d <sub>1</sub>	269,895,960	750	759.8695	659.8670	0.5000
d <sub>2</sub>	278,732,996	750	759.8695	684.1745	0.3785
d <sub>3</sub>	251,178,526	750	759.8695	608.3821	0.7574
e <sub>1</sub>	370,641,977	1,000	1025.7193	936.9828	0.4437
e <sub>2</sub>	394,457,375	1,000	1025.7193	1002.4904	0.1161
e <sub>3</sub>	324,195,840	1,000	1025.7193	809.2263	1.0825

CARBON ACTIVADO MINERAL (Cam)					
MUESTRA	y	C <sub>0</sub> teórico (ml/g)	C <sub>0</sub> experimental (ml/g)	Ce(X) equilibrio (ml/g)	Cs (mg/g)
a <sub>1</sub>	57,030,895	100	99.5100	74.3522	0.1258
a <sub>2</sub>	46,966,987	100	99.5100	46.6700	0.2642
a <sub>3</sub>	57,313,448	100	99.5100	75.1294	0.1219
b <sub>1</sub>	91,188,965	250	255.6777	168.3087	0.4368
b <sub>2</sub>	109,744,937	250	255.6777	219.3495	0.1816
b <sub>3</sub>	77,003,780	250	255.6777	129.2904	0.6319
c <sub>1</sub>	134,100,346	500	504.2014	286.3424	1.0893
c <sub>2</sub>	145,366,613	500	504.2014	317.3318	0.9343
c <sub>3</sub>	141,996,988	500	504.2014	308.0632	0.9807
d <sub>1</sub>	212,831,692	750	759.8695	502.9038	1.2848
d <sub>2</sub>	213,463,004	750	759.8695	504.6403	1.2761
d <sub>3</sub>	233,462,710	750	759.8695	559.6523	1.0011
e <sub>1</sub>	234,841,696	1,000	1025.7193	563.4454	2.3114
e <sub>2</sub>	307,661,460	1,000	1025.7193	763.7462	1.3099
e <sub>3</sub>	266,331,098	1,000	1025.7193	650.0613	1.8783

## ANEXO A

CARBON ACTIVADO VEGETAL (Cav)					
MUESTRA	y	C <sub>0</sub> teórico (ml/g)	C <sub>0</sub> experimental (ml/g)	Ce(X) equilibrio (ml/g)	Cs (mg/g)
a <sub>1</sub>	47,873,044	100	99.5100	49.1623	0.2517
a <sub>2</sub>	70,275,340	100	99.5100	110.7829	-0.0564
a <sub>3</sub>	50,255,006	100	99.5100	55.7142	0.2190
b <sub>1</sub>	85,570,111	250	255.6777	152.8533	0.5141
b <sub>2</sub>	83,929,356	250	255.6777	148.3401	0.5367
b <sub>3</sub>	88,055,294	250	255.6777	159.6891	0.4799
c <sub>1</sub>	135,633,197	500	504.2014	290.5587	1.0682
c <sub>2</sub>	137,933,051	500	504.2014	296.8848	1.0366
c <sub>3</sub>	151,081,737	500	504.2014	333.0520	0.8557
d <sub>1</sub>	206,651,011	750	759.8695	485.9030	1.3698
d <sub>2</sub>	196,058,125	750	759.8695	456.7658	1.5155
d <sub>3</sub>	219,161,732	750	759.8695	520.3155	1.1978
e <sub>1</sub>	297,809,144	1,000	1025.7193	736.6460	1.4454
e <sub>2</sub>	323,022,959	1,000	1025.7193	806.0001	1.0986
e <sub>3</sub>	321,092,945	1,000	1025.7193	800.6914	1.1251

ARENA OTTAWA					
MUESTRA	y	C <sub>0</sub> teórico (ml/g)	C <sub>0</sub> experimental (ml/g)	Ce(X) equilibrio (ml/g)	Cs (mg/g)
a <sub>1</sub>	65,143,079	100	99.5100	96.6659	0.0142
a <sub>2</sub>	61,955,363	100	99.5100	87.8976	0.0581
a <sub>3</sub>	52,687,508	100	99.5100	62.4051	0.1855
b <sub>1</sub>	116,849,592	250	255.6777	238.8918	0.0839
b <sub>2</sub>	120,289,430	250	255.6777	248.3536	0.0366
b <sub>3</sub>	107,263,219	250	255.6777	212.5232	0.2158
c <sub>1</sub>	211,859,945	500	504.2014	500.2309	0.0199
c <sub>2</sub>	205,713,208	500	504.2014	483.3235	0.1044
c <sub>3</sub>	150,743,578	500	504.2014	332.1219	0.8604
c <sub>4</sub>	205,891,275	500	759.8695	483.8133	1.3803
d <sub>1</sub>	322,725,812	750	759.8695	805.1828	-0.2266
d <sub>2</sub>	314,919,482	750	759.8695	783.7104	-0.1192
d <sub>3</sub>	311,905,546	750	1,025.7193	775.4201	1.2515
e <sub>1</sub>	406,541,382	1,000	1,025.7193	1035.7291	-0.0500
e <sub>2</sub>	428,249,458	1,000	1,025.7193	1095.4402	-0.3486
e <sub>3</sub>	371,526,344	1,000	1,025.7193	939.4154	0.4315