



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICÓLAS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**EFFECTO DEL CONTENIDO DE MgO EN
BIOADSORBENTES HÍBRIDOS MgO(X)-CARBÓN
ACTIVADO**

**Tesis presentada por:
Roberto Torres Hernández**

**para obtener el grado de:
Ingeniero Químico**

Asesor: Dr. Horacio González Rodríguez

Morelia, Michoacán, México, noviembre de 2022.

RESUMEN

En el presente proyecto se sintetizaron materiales híbridos $\text{MgO}(\text{X})\text{-CA}$ con una matriz orgánica a base de carbón activado (CA) y un material inorgánico como lo es el óxido de magnesio (MgO), donde X es el porcentaje de MgO en el material. Como fuente de carbono se utilizó un recurso renovable de bajo costo y alta producción en la costa michoacana, como lo es la cáscara de coco, y acetato de magnesio (Ac-Mg) como precursor del MgO . La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante un método novedoso de un sólo paso, el cual consiste en incorporar el Ac-Mg por impregnación húmeda al material deslignificado, seguido de secado y calcinación a 700°C para obtener los materiales $\text{MgO}(\text{X})\text{-CA}$. Esta síntesis resulta de interés ya que los costos de producción son relativamente bajos y permite la incorporación y distribución uniforme del MgO en la matriz carbonosa, además de que favorece la formación de sitios básicos, que son necesarios para la remoción de ácidos grasos libres vía adsorción. Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales $\text{MgO}(\text{X})\text{-CA}$ y su capacidad de remoción de ácidos grasos libres de una mezcla modelo de aceite vegetal (ácido oleico con tricaprilato de glicerina). Los materiales $\text{MgO}(\text{X})\text{-CA}$ se caracterizaron por varias técnicas para determinar el índice de yodo, concentración de sitios básicos y ácidos, rendimientos porcentuales y su porcentaje en peso de MgO (mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía). Adicionalmente, se realizó análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido a los materiales sintetizados. Los materiales $\text{MgO}(\text{X})\text{-CA}$ mostraron un número de yodo entre 53.53 y 65.73 $\text{mgI}_2\text{-ads./g}_{\text{CA}}$, y una concentración de sitios básicos de 13.04 a 14.76 $\text{mmol}_{\text{básicos}}/\text{g}_{\text{CA}}$, que se le atribuye a la incorporación de MgO . Los rendimientos en la síntesis oscilan entre 20 y 30% una vez finalizado el proceso de carbonización. Estos adsorbentes fueron capaces de remover ácido oleico a 23.5°C , alcanzando porcentajes de remoción de 28.2 % con el adsorbente $\text{MgO}(2\%)\text{-CA}$. Se analizó el comportamiento del material $\text{MgO}(2\%)\text{-CA}$ en la adsorción de ácido oleico para un intervalo de concentraciones entre 50 y 260 $\text{mg}_{\text{AO}}/\text{g}_{\text{solución}}$. Se encontró que el modelo Freundlich de tercer orden, representa satisfactoriamente el proceso de adsorción. Además, con apoyo del modelo termodinámico de Dubinin-Radushkevich se encontró que la máxima remoción de ácido oleico en este adsorbente corresponde a un valor de 37 % partiendo de una concentración inicial de 421.6 mg/g .

Palabras clave: Bioadsorbente híbrido, MgO, carbón activado, síntesis de un solo paso, ácido oleico

ABSTRACT

In this project, hybrid MgO(X)-CA materials were synthesized, which consist of an organic matrix of activated carbon (CA) and an inorganic material such as magnesium oxide (MgO), where X is the percentage of MgO in the material. As a carbon source, a low-cost and high-production renewable resource on the Michoacán coast was used, such as coconut shells, and magnesium acetate (Ac-Mg) as a precursor of MgO. Materials were synthesized using a novel one-step method: incorporating the Ac-Mg by wet impregnation into the delignified material, followed by drying and calcinating at 700°C to obtain the MgO(X)-AC bioadsorbents. This synthesis is of interest since the production costs are relatively low and it allows the incorporation and uniform distribution of MgO in the carbonaceous matrix. The MgO species favor the formation of basic sites, which are necessary for the removal of free fatty acids via adsorption. The physicochemical properties of the MgO(X)-CA materials and their ability to remove free fatty acids from a model mixture of vegetable oil (oleic acid with glycerin tricaprilate) were also studied. The MgO(X)-CA materials were characterized by various techniques to determine the iodine number, concentration of basic and acidic sites, percentage yields and their percentage by weight of MgO (by energy dispersive X-ray spectroscopy). Additionally, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy were performed to the synthesized materials. The MgO(X)-CA materials showed an iodine number between 53.53 and 65.73 mgI₂-ads./gCA, and concentration of basic sites from 13.04 to 14.76 mmol basic/gCA, which is attributed to the incorporation of MgO. Yields were in the range of 20 to 30% once the carbonization process was finished. These adsorbents were able to remove oleic acid at 23.5°C, reaching removal percentages of 28.2% with the MgO(2%)-CA adsorbent. The behavior of the MgO(2%)-CA material in the adsorption of oleic acid was analyzed for a concentration range between 50 and 260 mg AO/g solution. It was found that the third-order Freundlich model satisfactorily represents the adsorption process. In addition, with the support of the Dubinin-Radushkevich thermodynamic model, it was found that the maximum removal of oleic acid in this adsorbent corresponds to a value of 37%, starting from an initial concentration of 421.6 mg/g.

Keywords: Hybrid bioadsorbent, MgO, activated carbon, one-step synthesis, oleic acid

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
RELACIÓN DE FIGURAS	VI
RELACIÓN DE TABLAS	VIII
NOMENCLATURA	IX
AGRADECIMIENTOS	XII
1. INTRODUCCIÓN	- 1 -
1.1 Generalidades.	- 1 -
1.2 Justificación.	- 2 -
1.3 Planteamiento del problema.	- 3 -
1.4 Hipótesis.	- 3 -
1.5 Objetivos.	- 3 -
1.5.1 Objetivo General.	- 3 -
1.5.2 Objetivos Particulares.	- 4 -
2. MARCO TEÓRICO	- 5 -
2.1 Biodiésel.	- 5 -
2.1.1 Producción de biodiésel a través del aceite vegetal.	- 5 -
2.1.2 Ácidos grasos y su composición en desechos de aceite vegetal.	- 5 -
2.1.3 Remoción de ácidos grasos libres (FFA's) para la producción de biodiésel.	- 6 -
2.2 Precursores utilizados en un adsorbente MgO(X)-CA.	- 8 -
2.2.1 Óxido de Magnesio (MgO).	- 8 -
2.2.2 Biomasa lignocelulósica.	- 9 -
2.2.3 Celulosa.	- 10 -
2.2.4 Hemicelulosa.	- 10 -
2.2.5 Lignina.	- 11 -
2.3 Producción de un adsorbente MgO(X)-CA.	- 11 -
2.3.1 Pretratamiento y deslignificación básica para la biomasa lignocelulósica.	- 11 -
2.3.2 Activación en la matriz de CA.	- 14 -

2.4 Adsorción.	- 15 -
2.4.1 Definición de adsorción.	- 15 -
2.4.2 Isoterma de Freundlich	- 16 -
2.4.3 Isoterma de Langmuir	- 16 -
2.4.4 Isoterma de Temkin.	- 18 -
2.4.5 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.	- 19 -
2.5 Fundamentos de las caracterizaciones para los materiales MgO(X)-CA.	- 20 -
2.5.1 Número o índice de yodo (N_{I_2}).	- 20 -
2.5.2 Método de Boehm para cuantificación de sitios ácidos y básicos (SA y SB).	- 20 -
2.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	- 21 -
2.5.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).	- 21 -
2.5.5 Difracción de rayos X (DRX).	- 22 -
2.5.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	- 22 -
2.5.7 Espectroscopía de rayos X de emisión dispersiva (EDS).	- 23 -
2.5.8 Medición de la concentración de ácido oleico (AO) en una muestra.	- 24 -
3. METODOLOGÍA	- 25 -
3.1 Reactivos.	- 25 -
3.1.1 Síntesis de los adsorbentes MgO(X)-CA.	- 25 -
3.1.2 Estudio de los materiales MgO(X)-CA.	- 25 -
3.2 Síntesis de los materiales MgO(X)-CA.	- 26 -
3.2.1 Pretratamiento en el endocarpio de coco (ENDO).	- 26 -
3.2.2 Deslignificación.	- 27 -
3.2.3 Lavado.	- 28 -
3.2.4 Impregnación.	- 29 -
3.2.5 Carbonización.	- 30 -
3.3 Caracterización de los materiales MgO(X)-CA	- 31 -
3.3.1 Número o índice de yodo (N_{I_2})	- 31 -
3.3.2 Método de Boehm para cuantificación de sitios ácidos y básicos (SA y SB).	- 32 -
3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	- 33 -
3.3.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).	- 33 -
3.3.5 Difracción de rayos X (DRX)	- 34 -

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).	- 34 -
3.3.7 Estudio de la adsorción de ácido oleico (AO) en el adsorbente MgO(X)-CA.	- 35 -
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 37 -
4.1 Difracción de Rayos X (DRX).	- 37 -
4.2 Análisis termogravimétrico (TGA).	- 38 -
4.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).	- 39 -
4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos x de energía dispersiva (EDS).	- 40 -
4.5 Propiedades Superficiales y Rendimiento de los Materiales MgO(X)-CA.	- 42 -
4.6 Adsorción de ácido oleico (AO).	- 43 -
4.6.1 Efecto del secado en adsorbentes de naturaleza básica para la remoción de ácido oleico (AO).	- 45 -
4.6.2 Efecto del porcentaje en peso de MgO en la adsorción de ácido oleico (AO).	- 45 -
4.6.3 Isotermas de adsorción para el sistema ácido oleico (AO)– MgO(2%)-CA (Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin-Radushkevich).	- 46 -
4.6.4 Elección del modelo para el sistema ácido oleico (AO) – MgO(2 %)-CA.	- 49 -
4.6.5 Estimación aproximada en el máximo porcentaje de ácido oleico (AO) removido y simulación del modelo termodinámico.	- 50 -
4.7 Comparación con otros materiales para la adsorción de ácido oleico (AO).	- 52 -
4.8 Discusión general de resultados	- 52 -
5. CONCLUSIONES	- 55 -
6. RECOMENDACIONES	- 56 -
7. BIBLIOGRAFÍA	- 57 -

RELACIÓN DE FIGURAS

Fig. 1: Transesterificación de grasas y aceites a biodiésel.	- 5 -
Fig. 2: Saponificación de ácidos grasos para la producción de jabón.	- 6 -
Fig. 3: Arreglo atómico de la hidrotalcita.	- 7 -
Fig. 4: Óxido de magnesio (MgO).	- 9 -
Fig. 5: Estructura típica de un material lignocelulósico.	- 9 -
Fig. 6: Estructura correspondiente una molécula de celulosa.	- 10 -
Fig. 7: Estructura correspondiente a una molécula de hemicelulosa.	- 10 -
Fig. 8: Estructura para una molécula de lignina.	- 11 -
Fig. 9: Proceso general de deslignificación en la biomasa.	- 12 -
Fig. 10: Esquema de diferentes procesos de transformación de la lignina.	- 13 -
Fig. 11: Principales rupturas de enlaces durante la descomposición de lignina.	- 13 -
Fig. 12: Modelo esquemático de un carbón activado.	- 14 -
Fig. 13: Principales grupos funcionales presentes en la superficie de un CA.	- 14 -
Fig. 14: Fenómeno de adsorción en una superficie sólida.	- 16 -
Fig. 15: Endocarpio de coco previamente a ser tamizado.	- 26 -
Fig. 16: Endocarpio de coco tamizado en una malla de 180 micras.	- 27 -
Fig. 17: Endocarpio de coco en solución antes del proceso de deslignificación.	- 27 -
Fig. 18: Deslignificación del endocarpio de coco.	- 28 -
Fig. 19: Elementos básicos en el proceso de lavado.	- 29 -
Fig. 20: Endocarpio de coco deslignificado impregnándose en solución de Ac-Mg.	- 29 -
Fig. 21: Endocarpio de coco impregnado con Ac-Mg.	- 30 -
Fig. 22: Reactor tubular de acero inoxidable para carbonización.	- 30 -
Fig. 23: Mufla usada para el proceso de carbonización.	- 30 -
Fig. 24: Material MgO(X)-CA terminado.	- 31 -
Fig. 25: Valoración del número de yodo en los materiales MgO(X)-CA.	- 31 -
Fig. 26: Valoración de sitios ácidos para los materiales MgO(X)-CA.	- 32 -
Fig. 27: Valoración de sitios básicos para los materiales MgO(X)-CA.	- 32 -
Fig. 28: Analizador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000.	- 33 -

Fig. 29: Espectrofotómetro de infrarrojo por FT Bruker Tensor 27.	- 33 -
Fig. 30: Difractómetro de rayos X D8 Advance Davinci.	- 34 -
Fig. 31: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.	- 35 -
Fig. 32: Detector de rayos X QUANTAX EDS.	- 35 -
Fig. 33: Proceso de adsorción entre MgO(X)-CA y soluciones de AO.	- 36 -
Fig. 34: Cuantificación para el contenido de AO.	- 36 -
Fig. 35: Difractogramas de los materiales MgO(X)-CA.	- 37 -
Fig. 36: Difractograma del MgO puro.	- 38 -
Fig. 37: Análisis termogravimétrico de las muestras: endocarpio de coco (ENDO) y los materiales MgO(2 %)-CA MgO(4 %)-CA.	- 39 -
Fig. 38: Espectros FT-IR para los materiales MgO(X)-CA.	- 40 -
Fig. 39: Micrografía y mapeo elemental para el material MgO(0 %)-CA.	- 41 -
Fig. 40: Micrografía y mapeo elemental para el material MgO(2 %)-CA.	- 41 -
Fig. 41: Micrografía y mapeo elemental para el material MgO(4 %)-CA.	- 42 -
Fig. 42: Curva del efecto que tiene el contenido de MgO en la remoción de AO.	- 46 -
Fig. 43: Datos experimentales y ajuste con diferentes isothermas de adsorción.	- 47 -
Fig. 44: Comparación en el ajuste de los diferentes modelos de adsorción a los datos experimentales.	- 50 -
Fig. 45: Simulación del % de AO removido respecto la concentración inicial a 23.5°C.	- 51 -

RELACIÓN DE TABLAS

<i>Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los materiales MgO(X)-CA.</i>	<i>_____</i>	<i>- 43 -</i>
<i>Tabla 2: Importancia del secado en un adsorbente previo a una prueba de adsorción.</i>		<i>- 45 -</i>
<i>Tabla 3: Efecto del contenido de MgO en el CA sobre la adsorción de AO.</i>	<i>_____</i>	<i>- 45 -</i>
<i>Tabla. 4: Constantes de las isotermas de adsorción en el sistema AO - MgO(2 %)-CA.</i>		<i>- 48 -</i>
<i>Tabla. 5: Diferentes materiales usados en la adsorción de AO.</i>	<i>_____</i>	<i>- 52 -</i>

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
% MgO	Porcentaje real en peso de MgO
% RP	Rendimientos porcentuales del CA
(% AO) _{removido}	Porcentaje de AO removido
(C ₀) _{AO}	Concentración inicial de AO
(C _e) _{AO}	Concentración de AO en el equilibrio
(CH ₃ CH ₂)O	Éter etílico
Ac-Mg	Acetato de magnesio
AO	Ácido oleico
a _T	Constante de Temkin
B _T	Constante adimensional de Temkin
C	Concentración del adsorbato en el equilibrio.
CA	Carbón activado
CA _c	Carbón activado comercial
C _{AO}	Concentración de AO
CaOH	Hidróxido de calcio
CCl ₄	Tetracloruro de carbono
CH ₃ COCH ₃	Acetona
C _{KOH}	Concentración de KOH
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CO _n	Átomos de carbono extraídos
C _{op}	Concentración promedio al equilibrio
DR	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difracción de rayos X
E	Energía característica del proceso
EDS	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

ENDO	Endocarpio de coco
f	Fracción adsorbente o material
FeO	Óxido de hierro
FFA's	Ácidos grasos libres
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ O _{destilada}	Agua destilada
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorhídrico
I ₂	Yodo
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio
KBr	Bromuro de potasio
K _F	Constante de Freundlich
KOH	Hidróxido de potasio
K _T	Constante de unión en equilibrio
M	Molaridad
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
Met-OH	Metanol
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnesio
MgO	Óxido de magnesio
MgO(X)-CA	Carbón activado funcionalizado con una X cantidad de MgO
MUFA's	Ácidos grasos insaturados
N	Normalidad
n	Orden inverso de Freundlich
N ₂	Nitrógeno
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sodio
NaO	Óxido de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
N _{I2}	Número o índice de yodo

O_2	Oxígeno
PUFA's	Ácidos grasos poliinsaturados
q	Potencial de adsorción en el equilibrio
q_{AO}	Potencial de remoción de AO en el equilibrio
q_m	Potencial de adsorción con la monocapa llena
R	Constante universal de los gases
R	Matriz carbonosa
R_L	Relación de Langmuir
RPM	Revoluciones por minuto
S	¿Se seco el material?
SA	Concentración de sitios ácidos
SB	Concentración de sitios básicos
SFA's	Ácidos grasos saturados
T	Temperatura
TGA	Análisis termogravimétrico
TRI	Tricaprilato de glicerina
V_{KOH}	Volumen gastado de KOH
X	Porcentaje en peso aproximado de MgO
X_{AS}, θ	Fracción mol de sitios ocupados en la superficie
X_s	Fracción mol de sitios desocupados en la superficie
Zn Al-Ce(0.06)	Hidrotalcita de prueba
$ZnCl_2$	Cloruro de zinc
ZnO	Óxido de zinc

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar mis más sinceros agradecimientos y palabras . . .

A la Facultad de Ingeniería Química afiliada a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por haberme formado durante estos 6 años de forma excepcional.

A la División de Estudios de Posgrado por haberme permitido usar sus instalaciones para la investigación del presente trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales por el excelente servicio que me brindaron en el uso de sus múltiples equipos.

Al Dr. Horacio González Rodríguez, asesor de mi trabajo, por la asesoría, orientación y dirección del presente trabajo, por su conocimiento y ayuda que me brindo a lo largo de toda la carrera, así como el interés que despertó de mi parte en su área.

Al M.C. José Luis Altamirano Corona, que sentó todas las bases para el desarrollo del presente trabajo, su tiempo, su paciencia para explicarme el proceso y por ser un gran amigo durante todo este proceso.

A la Dra. Ana Alejandra Vargas Tah por permitirme el uso de su equipo dentro de su laboratorio para la realización de este trabajo.

Al Dr. José María Ponce Ortega y la Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias revisores y sinodales de mi trabajo, por las críticas constructivas para la mejora a futuro de esta tesis.

A mi padre , el M.A. Roberto Torres Tinoco y mi madre, la Dra. Jeanett Hernández Razo por haberme inculcado siempre una excelente educación conformada de disciplina, honestidad,

valores y de seguridad. Pero sobre todo por apoyo moral y económico brindado a lo largo de estos 24 años sin los cuales yo no hubiera llegado hasta donde estoy ahorita. Esta tiene una fuerte dedicatoria a ellos.

A mis hermanos Emiliano Torres Hernández y Eduardo Torres Hernández por ser unos excelentes hermanos, siempre permitirme divertirme con su compañía y recordarme siempre esa infancia que todos aun llevamos adentro.

A mi novia Lizbeth Rangel Rodríguez por siempre ser ese impulso moral, ganas de superación, todo el cariño sincero hacia mi persona, permitirme formar parte de su vida y ella de la mía durante estos últimos 2 años y medio.

A mi mejor amiga Andrea Díaz Díaz por todo el apoyo que me brindo a lo largo de toda la carrera siendo siempre esa compañera que nunca me dejo abajo dando una amistad sincera digna de destacar.

A mis mejores amigos durante la prepa y la universidad (Jesús Uriel Beltrán Tinoco, Nicole Guízar Voirol, Abraham González Galván, Carlos Andrés Burgos Guerrero, Alejandro Vieyra Andrade, Daniel Morales Escobedo, Vanessa Díaz Calderón, Fabiola Altamirano Bautista y Francisco Cambrón Tamayo) por siempre ese punto semanal libre de estrés, de apoyo, esos amigos con los que sé qué he contado por más de 7 años y siempre ser esos hermanos no consanguíneos que siempre llevare en mi memoria.

A mis amigos del posgrado (Edgar Tututí Ríos, Arturo Punzo Rojas, Alexis Pérez Gasquez y Marín y Eduardo Gabriel González Blancas) por siempre brindarme su conocimiento en pro de apoyarme y mejorar como estudiante, así como, en la experimentación realizada durante la

presente tesis. Pero sobre todo por ser de mis amigos en los que más confié que siempre me han brindado su más sincera amistad y apoyo.

A mis amigos de la carrera (Dulce María Aguilar Murguía, Emanuelle de Jesús Méndez Retiz, José Alejandro Alcauter Arreola, Rafael Lara Muñoz, Brian Omar Marín Méndez, Sergio Daniel Jiménez Ruiz, Ana Karen Flores Corona, Marina Orozco Caravantes, Carlos Daniel Gil Cisneros, Daniel Aviña García, Luis David Corona López, Juan Carlos Fernández Santiago, Alejandro García Salinas, Ernesto Ángel Torres Servín, Mario Antonio Ortega Mendoza, Said Fernando Ulaje Gamiño, Carlos Zaaret Alcaraz Guido, José Abel Hernández Rangel, Juan Carlos Villagómez Moreno, Eric Gabriel Belmontes Fuentes, Fabiola Norahid Trujillo Chávez,, Laura Itzel Esquivel Huerta, Diego Alexis Hernández Reynoso, Laura Patricia Padilla Jiménez ,Michelle Chavarría Tovar, Mireya Suarez Quiroz, Irving Said Mariles Regalado, Jorge Adrián Diaz Ayala y Leonardo Coria Ruiz) por apoyarme, brindarme su amistad sincera, compartir muchos recuerdos divertidos, siempre motivarme a superarme como persona y estudiante durante la etapa de mi carrera universitaria.

A mis amigos previos a la carrera (Edgar Alejandro Tello Lechuga, David Ávila Sánchez, Ximena Silva Infante, Ana Pao Valencia Pineda, Eduardo Niño Avalos y Luis Alejandro Guerrero Aguilar) por brindarme una gran amistad durante las etapas de la secundaria y preparatoria respectivamente enriquecidas de grandes recuerdos.

Finalmente, a mis compañeros de las prácticas profesionales en Geotermia CFE por brindarme su apoyo durante mi estancia siempre mostrando interés en mi crecimiento como profesionista y por la amistad permanente sincera ofrecida en ese período.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades.

En la actualidad una de las alternativas que se tiene con respecto al uso de combustibles convencionales, es el biodiésel, el cual se obtiene a partir de aceites vegetales o de grasas animales. El biodiésel está formado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, provenientes de materias primas renovables, como el aceite de soya, colza y palma ¹ o las grasas animales. Para la producción de biodiésel usualmente se requiere de un proceso químico denominado transesterificación, en el cual es necesaria la mezcla de un aceite vegetal o grasa animal con un alcohol (Met-OH) en presencia de un catalizador (NaOH) ^{2, 3}. Sin embargo, los ácidos grasos libres (FFA's) presentes representan un problema para la producción de biodiésel, ya que pueden reaccionar con el NaOH y transformarse en jabón, reduciendo así la eficiencia del proceso. Una posible solución para la producción de biodiésel consiste en remover los FFA's presentes en el aceite, lo cual se puede lograr mediante la esterificación de los mismos usando un catalizador ácido. Este proceso es efectivo, pero también costoso y difícil de procesar. La adsorción es una alternativa para la reducción del contenido de FFA's en el aceite vegetal ⁴. Y es ahí donde recae la importancia del presente estudio, al emplear un proceso de adsorción de FFA's las purezas alcanzadas son muy buenas, se ocupa un diseño simple y es fácil de operar. La adsorción de FFA's se puede llevar a cabo usando diversos materiales, como por ejemplo la alúmina, carbón activado (CA), aluminio-silicatos, así como tamices moleculares ^{6, 5}. Entre estos materiales, el CA utilizado como adsorbente, presenta propiedades interesantes, como una alta área superficial, se puede obtener a partir de recursos renovables y además de que es económicamente de bajo costo, entre otras. El término de "CA" se refiere a carbones muy porosos producidos a partir de materiales ricos en carbono, mediante diversas formas de activación química o física ⁷. La síntesis de CA a partir de material lignocelulósico es ampliamente usada en la industria química, debido al bajo costo y a la abundancia de este tipo de materiales en la naturaleza. Para la preparación de CA, el material es calcinado (carbonización) y luego sometido al proceso de activación, lo cual modifica la porosidad y la capacidad de adsorción del material carbonizado, mediante tratamientos de oxidación de los grupos funcionales en la superficie del sólido ^{7, 8}. Además, con el objeto de mejorar su capacidad de adsorción y selectividad hacia algunos componentes ácidos, el CA puede ser modificado por

medio de la incorporación de óxidos metálicos inorgánicos⁹. Tradicionalmente la incorporación de óxidos metálicos a la matriz carbonosa se ha realizado mediante su impregnación sobre el CA previamente sintetizado, lo cual conduce a obstrucción de los poros del material, reduciendo su área específica disponible y por lo tanto su capacidad de adsorción²². Por lo tanto, en este trabajo se propone una ruta de síntesis de un sólo paso (generación de la matriz carbonosa y producción de MgO incorporado de forma simultánea). Se busca también que en la síntesis se utilicen como precursores, materiales renovables y económicos como la cáscara de coco y el acetato de magnesio, siendo novedoso este proceso de síntesis de los materiales. Estos materiales serán caracterizados por medio de las técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), número de yodo (N_{I_2}), concentración de sitios básicos (SB) y sitios ácidos (SA). Los materiales resultantes serán aplicados como adsorbentes para la remoción de ácidos grasos libres presentes en una mezcla sintética de ácido oleico y tricaprilato de glicerina. Con el material que muestre las mejores propiedades para la adsorción de ácidos grasos, se estudiará su comportamiento (generación de una isoterma de adsorción) en soluciones con diferente porcentaje en peso de ácido oleico, con el objeto de estudiar su capacidad de adsorción de los FFA's.

1.2 Justificación.

Para procesar los aceites vegetales y/o grasas animales y transformarlos en biodiésel, es necesario llevar a cabo un pretratamiento para la eliminación de FFA's en el aceite, seguido de un proceso de transesterificación con metanol catalizada por NaOH u otro catalizador básico, para convertir los triglicéridos a biodiésel. Los métodos convencionales para la reducción de los FFA's como la esterificación ácida, es costoso y difícil de procesar. En contraste, la adsorción es una alternativa interesante para la reducción del contenido de FFA's presentes en el aceite vegetal. Entre los materiales adsorbentes, el CA tiene varias ventajas, ya que puede ser obtenido a través de residuos orgánicos (material lignocelulósico) resultando en un bajo costo, además, es muy versátil ya que dependiendo de las condiciones de preparación (temperatura y tiempo de activación) se puede variar su porosidad. Con la finalidad de mejorar su capacidad de adsorción y selectividad hacia algunos componentes ácidos (ácidos grasos libres) el CA puede ser

modificado con la incorporación de óxidos metálicos inorgánicos, potenciando así su afinidad por las especies ácidas (FFA's) que es lo que se pretende remover en el presente trabajo. Por lo tanto, en este proyecto de tesis se propone la síntesis de un material adsorbente a base de CA y MgO, utilizando un método de síntesis de un solo paso y económicamente viable, partiendo de un desecho precursor como la cascará de coco y una sal de Ac-Mg, innovando el proceso tradicional bajo el cual se lleva la síntesis del material.

1.3 Planteamiento del problema.

En este trabajo se propone una ruta de síntesis de un sólo paso para adsorbentes híbridos, constituidos por una matriz de CA y modificados con MgO, conservando las propiedades típicas del CA y mejorando sus propiedades básicas con la incorporación de especies de MgO. Estos materiales serán utilizados para la adsorción de FFA's presentes en una mezcla modelo de aceite vegetal (ácido oleico y tricaprilato de glicerina).

1.4 Hipótesis.

Partiendo de un desecho orgánico, como es la cáscara de coco, y utilizando un método de síntesis de un solo paso que involucre la incorporación de Ac-Mg, se obtendrá un adsorbente con propiedades básicas MgO(X)-CA, que promoverá la distribución de las especies de magnesio en la matriz de carbón. Lo anterior, influirá de forma positiva en las propiedades del material, tales como, su afinidad por los FFA's, lo cual permitirá la adsorción de dichas moléculas sobre el material, facilitando su remoción.

1.5 Objetivos.

1.5.1 Objetivo General.

Desarrollar una estrategia de síntesis de un material adsorbente a base de CA y MgO, utilizando un método de un solo paso y económicamente viable, partiendo de un desecho como la cascará de coco y una sal de Ac-Mg y analizar el efecto del contenido de MgO sobre la capacidad de remoción de FFA's presentes en mezclas con diferentes concentraciones iniciales de ácido oleico.

1.5.2 Objetivos Particulares.

- Establecer un procedimiento de síntesis en un solo paso para CA, a partir de un residuo orgánico como la cascara de coco enriquecido con Ac-Mg por medio de una impregnación in-situ, seguido de carbonización a 700 °C.
- Sintetizar materiales adsorbentes a base de CA con diferente contenido de MgO, MgO(X)-CA, X= 0 %, 2 % y 4 %.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales MgO-CA(X). Pérdida de masa durante la carbonización de endocarpio de coco (TGA). Morfología, distribución y composición de los adsorbentes (MEB y EDS). Identificación de los principales grupos funcionales (FT-IR). Estructura de las fases presentes (DRX). La estimación aproximada del área superficial será evaluada por medio del número de yodo (N_{I_2}). Finalmente, la cuantificación de la concentración de sitios básicos (SB) y ácidos (SA) se realizará por titulación.
- Generar una isoterma de adsorción que describa la remoción de FFA's en la mezcla de ácido oleico y tricaprilato de glicerina con el material que exhiba mayor remoción de FFA's.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Biodiésel.

2.1.1 Producción de biodiésel a través del aceite vegetal.

La mayoría de los motores de diésel podrían funcionar con aceite de cocina, sin embargo, el aceite de cocina no es suficientemente volátil para encender los motores de diésel fríos. Sin embargo, cuando estos aceites vegetales o grasas animales se someten a un proceso de transesterificación con metanol (Fig. 1 ²) catalizado por una base (NaOH) se convierten los triglicéridos presentes en las grasas y aceites, en ésteres metílicos de los ácidos grasos, que son los principales componentes del biodiésel. Con masas moleculares de aproximadamente un tercio del triglicérido original, estos ésteres metílicos son más volátiles, funcionando bien en motores de diésel. A esta mezcla que se compone de ésteres metílicos de ácidos grasos se le llama biodiésel ².

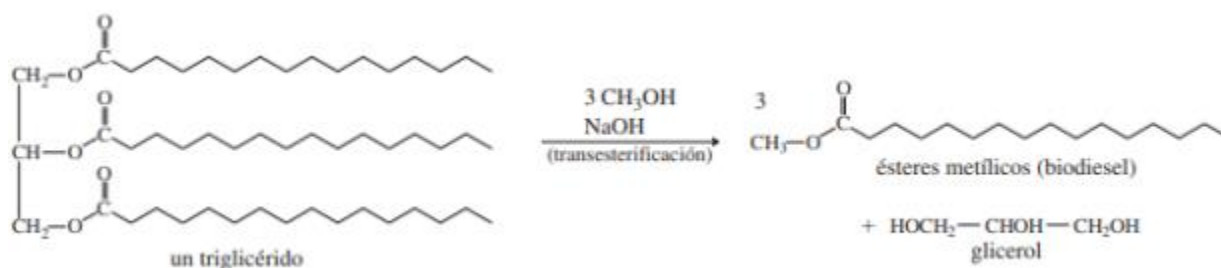


Fig. 1: Transesterificación de grasas y aceites a biodiésel.

2.1.2 Ácidos grasos y su composición en desechos de aceite vegetal.

Los ácidos grasos libres (FFA's) se obtienen de los triglicéridos por la ruptura de los enlaces éster debido a altas temperaturas y humedad. Los aceites vegetales, grasas animales y aceites de desperdicio que se usan en la producción de biodiésel contienen un cierto porcentaje de FFA's, las grasas animales contienen entre un 5 y 30% de FFA's, mientras que los desperdicios de aceite contienen entre 40 y 100% de FFA's ²⁵. Los ácidos grasos presentan diferentes propiedades químicas y físicas, debido a que en su estructura presentan diferente grado de insaturación, influyendo de esta manera en los aceites. Generalmente los ácidos grasos

insaturados poseen un bajo punto de fusión, mientras que los saturados poseen un punto de fusión más elevado. Es importante tomar en cuenta que el grado de insaturación en las cadenas de los ácidos grasos puede disminuir notablemente el número de cetano (correspondiente a la capacidad para que la combustión se lleve a cabo de forma uniforme y adecuada en el motor), que pueden ir disminuyendo la lubricidad del biodiésel, formando gomas en el motor que posteriormente podrían obstruirlo. Los principales ácidos grasos presentes en los aceites vegetales tienen 16 y 18 átomos de carbono, los más comunes son: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) y linolénico (18:3). Siendo el ácido oleico (AO) el que se encuentra en mayor contenido en varios tipos de aceites vegetales y grasas animales, el cual llama mucho la atención por producir un biodiésel de alta calidad ²⁵. Los aceites residuales de cocina (desecho utilizado en la producción de biodiésel) presentan el siguiente contenido de ácidos grasos: Mirístico (1 %), Palmítico (39 %), Esteárico (4.2 %), Oleico (45.1 %) y Linoleico (11.8 %) ²⁶.

2.1.3 Remoción de ácidos grasos libres (FFA's) para la producción de biodiésel.

Previamente se discutió la importancia de la remoción de FFA's presentes en el aceite vegetal debido a que estos pueden reaccionar con el catalizador básico y transformarse en jabón, lo cual reduce la calidad del biodiésel ⁴. A este proceso químico secundario indeseable se le conoce como saponificación (Fig. 2 ²) que es la hidrólisis promovida por una base en los enlaces éster en las grasas y los aceites, resultando como productos jabón y glicerol ². Para que el aceite vegetal pueda ser utilizado como materia prima para la producción de biodiésel, su contenido de FFA's debe ser aproximadamente menor del 1 %.

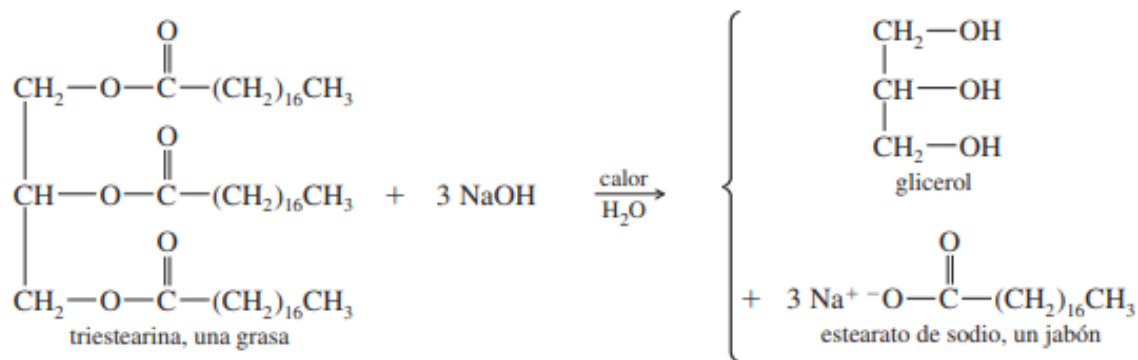


Fig. 2: Saponificación de ácidos grasos para la producción de jabón.

En los últimos años la adsorción ha llamado la atención de los investigadores como método alternativo para la eliminación de FFA's de aceites vegetales, debido a que es un método eficiente y que requiere menor energía con respecto a otros métodos convencionales como, por ejemplo: destilación, extracción, esterificación, etc. Para la adsorción de FFA's se han utilizado resinas de intercambio iónico, soluciones de hexano-etanol o ácido oleico-aceite de girasol, nanopartículas magnéticas de FeO como adsorbente, silicato de magnesio, etc.¹⁸. Como alternativa a los materiales que se pueden utilizar para llevar a cabo la adsorción de ácidos grasos libres, se ha utilizado el CA enriquecido con óxidos metálicos inorgánicos⁹. Esa opción es atractiva debido a su alta área superficial, sus propiedades básicas y su bajo costo de producción, que parte de un precursor como la cáscara de coco que es un residuo en los mercados locales²². Otra alternativa a mencionar es el uso de hidrotalcitas (Fig. 3²⁰) de fórmula $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, que corresponden a una clase de arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares, ya que son de naturaleza básica²⁰ por lo que también pueden utilizarse en la remoción de ácidos grasos libres.

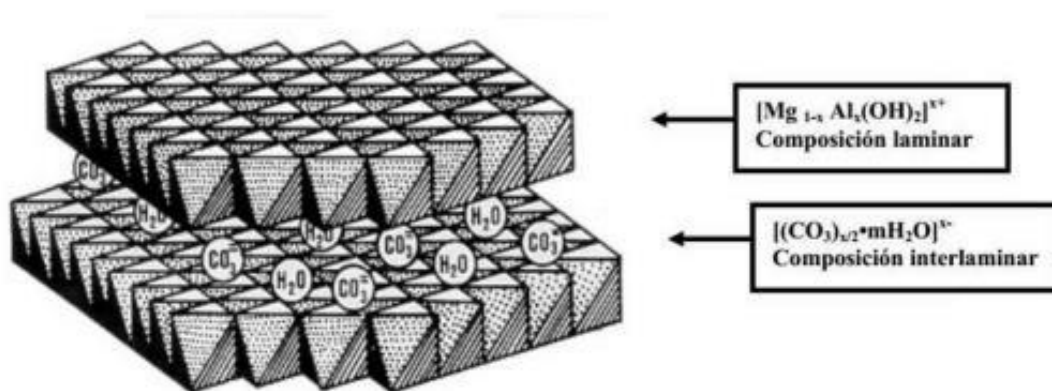
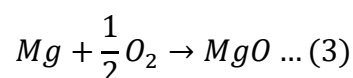


Fig. 3: Arreglo atómico de la hidrotalcita.

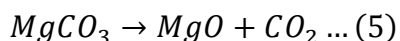
2.2 Precursores utilizados en un adsorbente MgO(X)-CA.

2.2.1 Óxido de Magnesio (MgO).

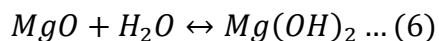
El óxido de magnesio (MgO), es un compuesto inorgánico de la familia de los óxidos metálicos alcalinotérreos que en la naturaleza está presente como mineral periclase. El MgO no presenta ningún riesgo específico, ni inflamabilidad o gran reactividad y tiene una baja toxicidad. Sin embargo, la interacción con ácidos, interhalógenos y PCl₅, es capaz de producir reacciones violentas, por lo cual, se debe tener cuidado. El MgO es un material básico de color blanquecino o amarronado (Fig. 4 ⁴⁰) con un pH de 10.3 en solución acuosa saturada y una densidad de 3580 kg/m³. Su punto de ebullición se alcanza hasta los 3610 °C y el de fusión a 2852 °C, también posee una baja solubilidad de 8.6 mg en 100 ml de H₂O a 20°C. El MgO puede formarse mediante la oxidación del magnesio ²⁷.



También se puede formar por medio de la descomposición térmica del acetato de magnesio (Ac-Mg), así como se muestra en el siguiente esquema de reacción.



Aunque es importante mencionar que la formación del óxido dependerá de la estabilidad relativa del carbonato a una determinada temperatura ²⁸. El MgO es muy estable a condiciones normales, no desarrolla polimerización, tiene una muy buena interacción con ácidos y agentes oxidantes. En presencia de H₂O se produce Mg(OH)₂ mediante la siguiente estequiometría:



Sin embargo, esta reacción química puede ser revertida con calentamiento. El MgO obtenido a diferentes temperaturas posee diferentes propiedades reactivas. Cuando se obtiene entre 1000 y 1500 °C, se utiliza como refractario y en alimentación de animales al ser poco reactivo. Cuando la síntesis está entre 700 y 1000 °C, se forma la llamada magnesia cáustica, la cual es una forma muy reactiva del óxido ²⁷.



Fig. 4: Óxido de magnesio (MgO).

2.2.2 Biomasa lignocelulósica.

Hoy en día se ha incrementado el uso de la biomasa, principalmente la que proviene de residuos agrícolas, siendo clave en el desarrollo sostenible ya que los residuos además de renovables son de nulo valor económico en comparación con la materia prima de origen fósil. La biomasa de tipo lignocelulósico es la principal fuente de hexosas y pentosas que proviene de residuos agrícolas dado a su alto contenido de celulosa y hemicelulosa. La biomasa es toda materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía y también servir de materia prima para la producción de múltiples sustancias químicas de gran valor comercial. Básicamente el material lignocelulósico consiste en tres tipos diferentes de polímeros: celulosa, lignina y hemicelulosa (Fig. 5¹⁰).

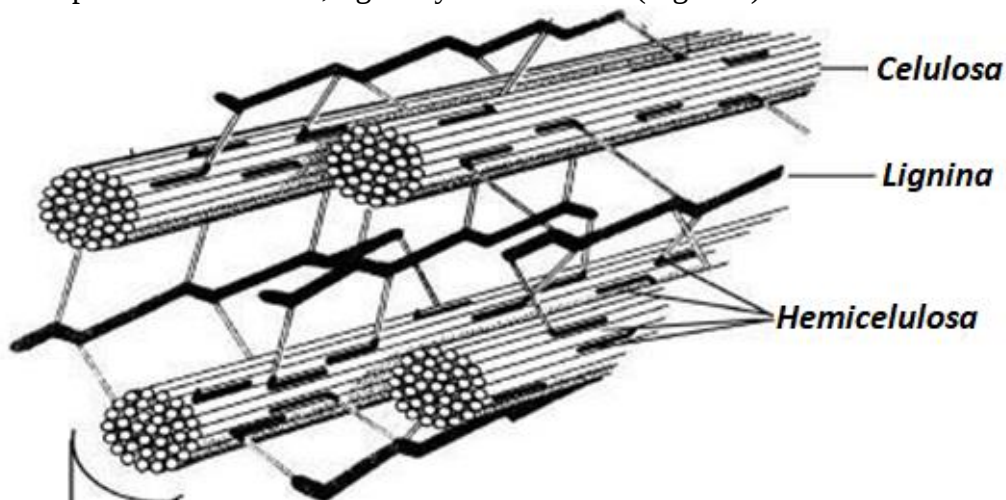


Fig. 5: Estructura típica de un material lignocelulósico.

2.2.3 Celulosa.

La celulosa esta, compuesta por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4 (Fig. 6 ¹⁰) ².

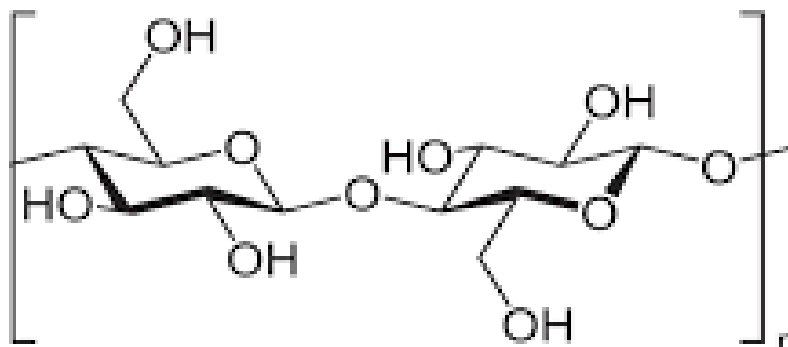


Fig. 6: Estructura correspondiente una molécula de celulosa.

2.2.4 Hemicelulosa.

La hemicelulosa es una estructura compleja de carbohidratos que consiste en polímeros de diferentes azúcares como xilosa y arabinosas (pentosas), manosa, glucosa, galactosa (hexosas) y ácidos de azúcar (Fig. 7 ²). Tiene un peso molecular más bajo que el de la celulosa con cadenas laterales cortas que constan de diferentes polímeros de azúcares fáciles de hidrolizar. La hemicelulosa sirve de conexión entre la lignina y las fibras de celulosa brindándole al conjunto de celulosa – hemicelulosa-lignina rigidez ¹⁰.

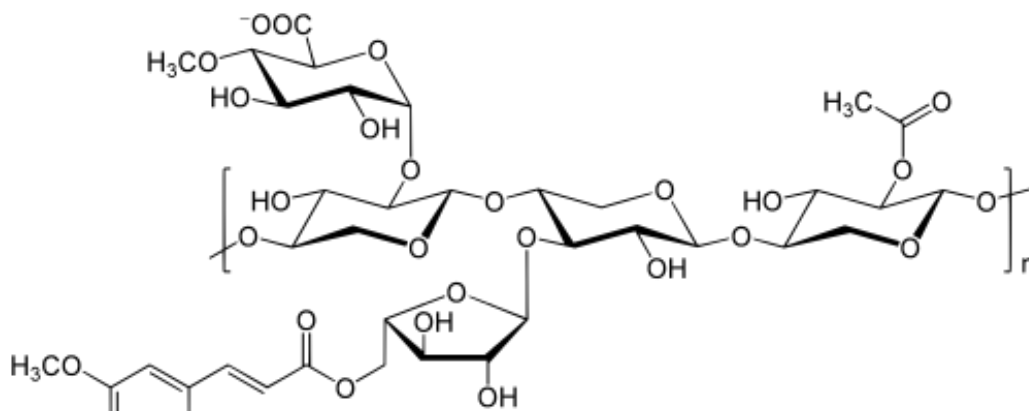


Fig. 7: Estructura correspondiente a una molécula de hemicelulosa.

2.2.5 Lignina.

La lignina (Fig. 8 ¹¹) es después de la celulosa y la hemicelulosa, uno de los polímeros con mayor abundancia en la naturaleza presente en la pared celular. Su objetivo es dar al organismo soporte estructural, impermeabilidad, la resistencia contra el ataque de bacterias y el estrés oxidativo. Es insoluble en agua además de ópticamente inactiva lo que complica demasiado su degradación ¹⁰.

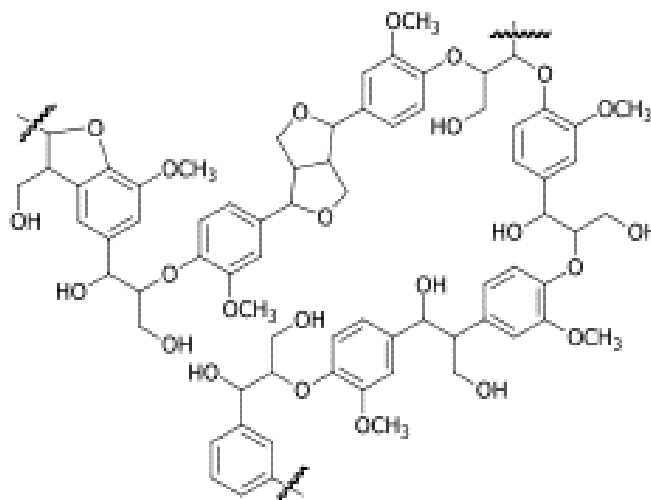


Fig. 8: Estructura para una molécula de lignina.

2.3 Producción de un adsorbente MgO(X)-CA.

2.3.1 Pretratamiento y deslignificación básica para la biomasa lignocelulósica.

El pretratamiento de la biomasa da lugar a la eliminación de la lignina (deslignificación) aislando así la fracción hemicelulósica (Fig. 9 ¹⁰). Esta es una etapa importante ya que la lignina posee una reactividad muy diferente, con respecto a los demás componentes que integran la biomasa, provocando reacciones químicas y procesos secundarios indeseados. El pretratamiento de la biomasa lignocelulósica incluye procesos físicos, químicos, térmicos o combinación de ellos. El primer paso incluye un proceso físico que es la reducción del tamaño de la materia prima para así facilitar procesos posteriores. Posteriormente, se da lugar al tratamiento químico-térmico el cuál puede ser de naturaleza ácida o básica, mientras ocurre un calentamiento ¹².

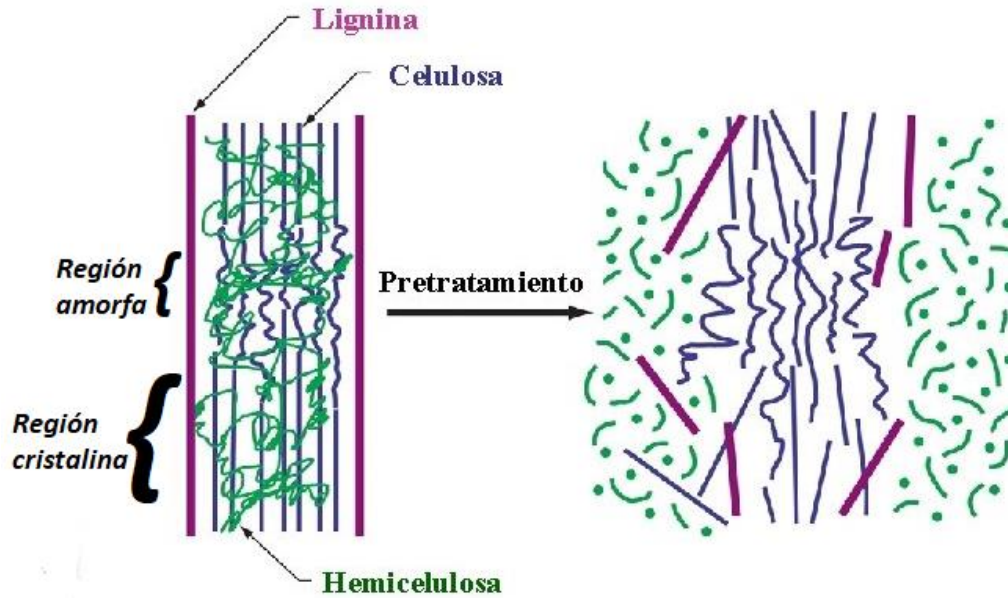


Fig. 9: Proceso general de deslignificación en la biomasa.

Los pretratamientos básicos actúan principalmente en la solubilidad de la lignina, mientras que los ácidos favorecen un fraccionamiento selectivo de la hemicelulosa. Los pretratamientos ácidos son más selectivos atacando los enlaces éter tipo α -O-4 (Fig. 10-11¹¹) y se llevan por períodos de tiempos más cortos (1 a 5 minutos). El más utilizado es con ácido sulfúrico diluido (1.1 %) que se lleva a 190°C durante un par de minutos, obteniéndose un producto libre de lignina con una riqueza superior al 90%. Sin embargo, este tipo de procesos trae muchas complicaciones, desde problemas corrosivos, gran requerimiento de productos químicos y problemas de neutralización. Por otra parte, el pretratamiento de naturaleza básica tiene como objetivo eliminar la lignina de la biomasa, incrementando así la reactividad de los restantes polisacáridos rompiendo los enlaces éter tipo β -O-4 (Fig. 10-11¹¹). Dicho proceso se lleva a cabo a temperaturas muy bajas, que van desde la temperatura ambiental hasta los 100°C, con una presión menor respecto a algunos procesos físicos, además de requerir un tiempo de reacción mayor que varía de horas a días. Comúnmente los catalizadores que se utilizan con más frecuencia en este proceso son: KOH, Ca(OH)₂ y NaOH¹². Cuando se maneja una concentración diluida de NaOH se produce un efecto de hinchazón en la biomasa conduciendo a un aumento del área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, una separación en la unión estructural de la lignina con los carbohidratos y el rompimiento de la estructura de la lignina. El mecanismo de hidrólisis alcalina de la biomasa tiene su origen en la saponificación de los

enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina, u otros componentes de la hemicelulosa ¹³. Una vez terminada la deslignificación por hidrólisis básica se debe remover la mayor cantidad de NaOH que sobró mediante lavados con agua destilada.

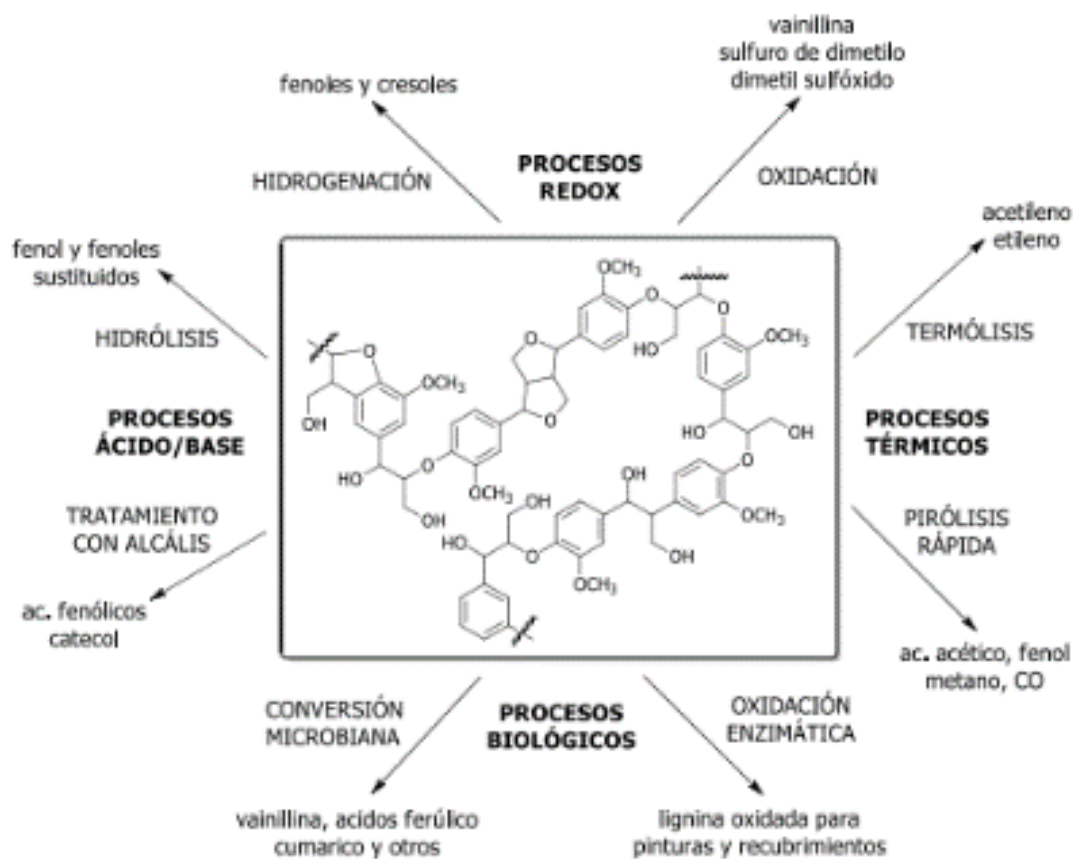


Fig. 10: Esquema de diferentes procesos de transformación de la lignina.

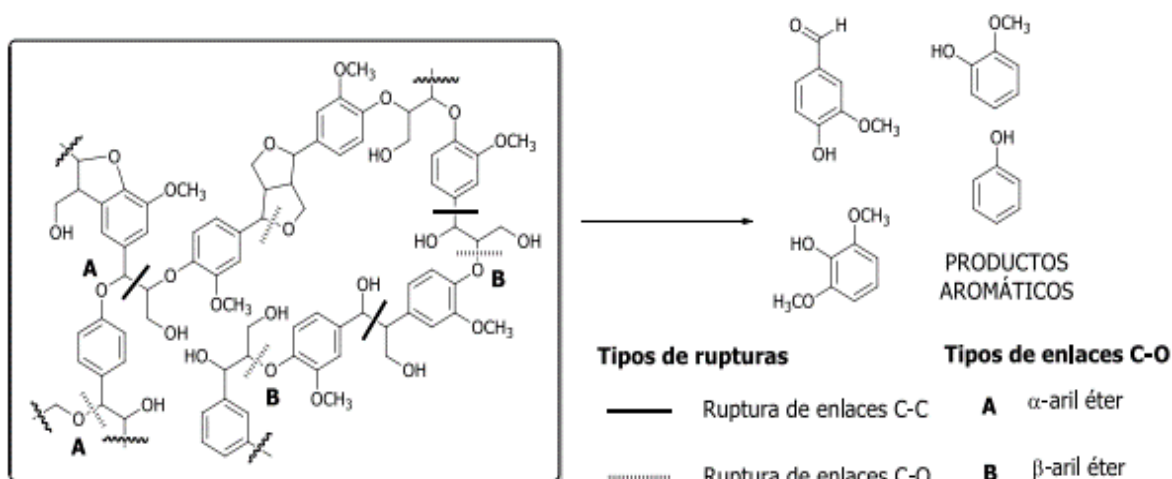


Fig. 11: Principales rupturas de enlaces durante la descomposición de lignina.

2.3.2 Activación en la matriz de CA.

Los procesos termoquímicos de conversión como el pirolizado se usan en la biomasa para la recuperación energética y producción de algunos materiales como CA (Fig. 12¹⁴) (Fig. 13²³). Pese a que se puede obtener de carbón mineral o coque de petróleo, donde se ha mirado como alternativa el uso de los residuos de la biomasa debido a que es una materia prima de bajo costo, además de que el tratamiento es amigable con el medio ambiente.

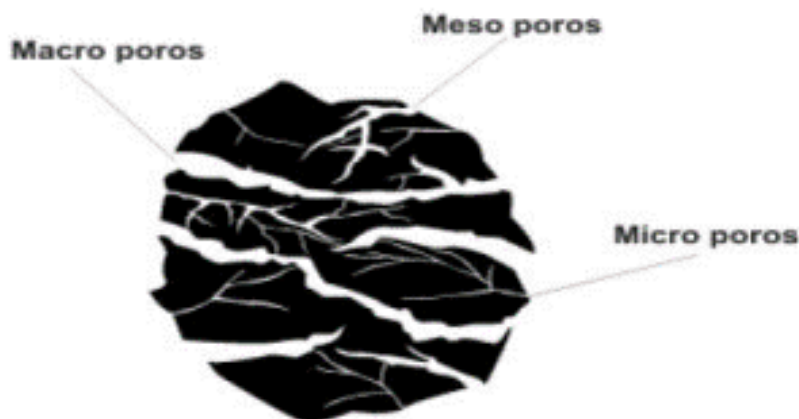


Fig. 12: Modelo esquemático de un carbón activado.

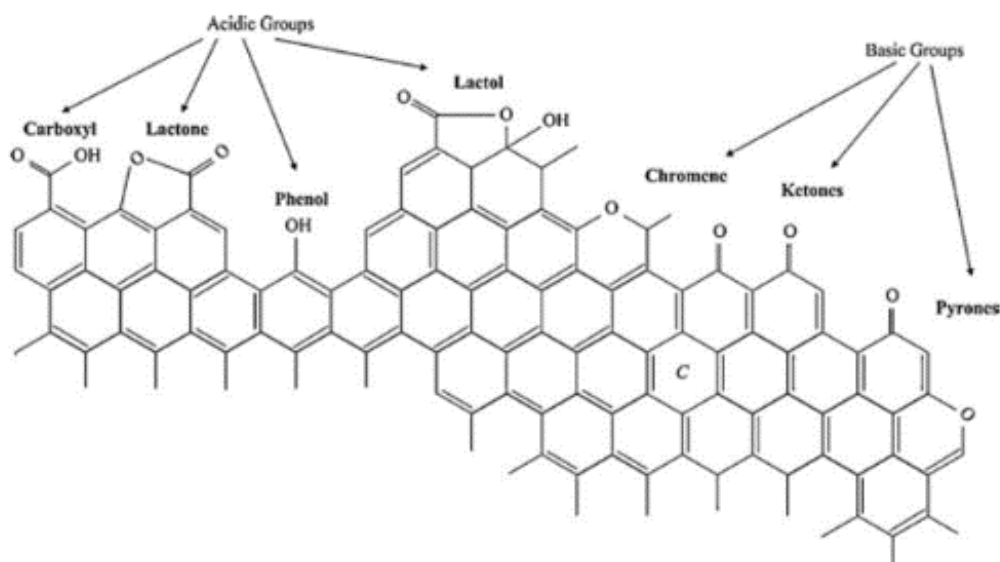
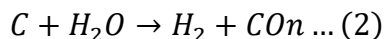
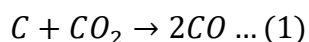


Fig. 13: Principales grupos funcionales presentes en la superficie de un CA.

Básicamente, para la producción de CA a través de la biomasa existen dos métodos de activación: activación física y activación química, el primero de estos contempla dos etapas, la pirólisis y una posterior reacción al pirolizado con una atmosfera con gases oxidantes como vapor de agua, dióxido de carbono o una mezcla de ambos a temperaturas de entre 800 y 1000

°C; para así extraer átomos de carbono de la estructura (1) (2) favoreciendo así la formación de poros en el material carbonoso.



La activación química solo involucra una etapa ya que se usan sustancias químicas como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2CO_3 , $Ac-Mg$ (MgO) (véase sección 2.2.1) ⁹ que modifican el proceso de carbonización. Para este proceso se impregna la biomasa con dichas sustancias y posteriormente se carboniza a temperaturas que van desde los 400 a 900°C. Estos métodos son los que generan un mayor grado de porosidad con respecto a los métodos físicos; como consecuencia de promover reacciones de oxidación o deshidratación en el precursor celulósico; aunque los mecanismos para la formación de poros no son claros ⁸. Cuando se tiene particular interés de aplicar el CA a la adsorción de especies ácidas; la activación química suele ser llevada a cabo mediante la incorporación de óxidos de metales alcalinos (NaO), alcalinotérreos (MgO) y de transición (ZnO) debido a que se comportan como agentes básicos ⁹.

2.4 Adsorción.

2.4.1 Definición de adsorción.

Si agitamos un sólido dividido de forma fina en una solución diluida de un componente, observamos como la concentración presente en solución decae como consecuencia de que fue adsorbido en la superficie del sólido. La magnitud del efecto depende de la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida (el adsorbato), la naturaleza y tamaño de partícula del adsorbente (sólido dividido finamente) y la concentración. Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente (Fig. 14 ¹⁵) depende solo de las fuerzas de Van der Waals, se trata de una *adsorción física*, donde las moléculas están ligadas de manera débil a la superficie y los calores de adsorción son bajos (unos pocos kilojoules); comparables al calor de vaporización del adsorbato generando que el aumento de temperatura disminuya considerablemente la adsorción. Por otra parte, si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie el fenómeno se denomina *adsorción química* o *quimisorción* dado que se rompen y forman enlaces, el calor de adsorción tiene valores que oscilan desde unos pocos hasta 400 kilojoules.

La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie, por esta razón como se verá más adelante la isoterma de Langmuir es la más adecuada para interpretar este fenómeno.

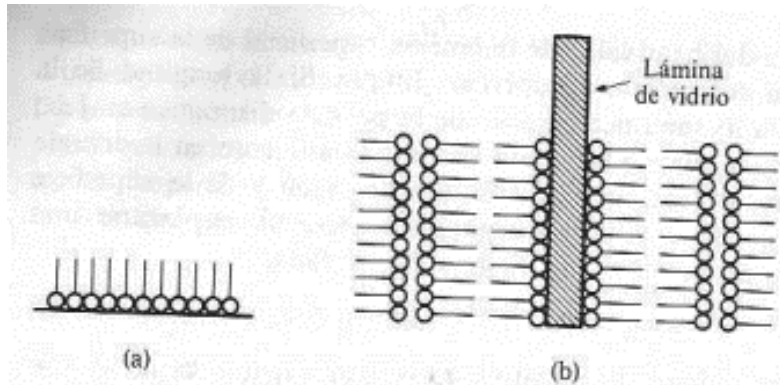


Fig. 14: Fenómeno de adsorción en una superficie sólida.

2.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones que se propuso para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración de material en la solución. Este modelo falla si la concentración del adsorbato es muy elevada.

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}} \dots ec. (1)$$

Donde:

q : Potencial de adsorción en el equilibrio (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente).

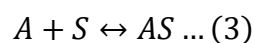
K_F : Constante de Freundlich (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente)*(concentración)ⁿ.

C : Concentración del adsorbato en el equilibrio (cantidad de adsorbato/cantidad de solución).

n : Orden inverso de Freundlich.

2.4.3 Isoterma de Langmuir

El proceso de adsorción se puede representar mediante una ecuación química. Si el adsorbato es un compuesto en solución, se puede expresar el equilibrio de la siguiente forma.



Donde A es el adsorbato en solución, S es un sitio desocupado sobre la superficie y AS representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie representando la constante de equilibrio de adsorción.

$$K_L = \frac{X_{AS}}{X_S C} \dots ec. (2)$$

Donde:

X_{AS} o θ : Fracción mol de sitios ocupados en la superficie.

X_S : Fracción mol de sitios libres en la superficie.

C : Concentración del adsorbato en el equilibrio (cantidad de adsorbato/cantidad de solución).

Por lo que:

$$X_S = 1 - \theta \dots ec. (3)$$

Dando lugar a la isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \dots ec. (4)$$

Donde:

θ : Fracción mol de sitios ocupados en la superficie.

q : Potencial de adsorción en el equilibrio (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente).

q_m : Potencial de adsorción con la monocapa llena (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente).

K_L : Constante de Langmuir (concentración)⁻¹.

C : Concentración del adsorbato en el equilibrio (cantidad de adsorbato/cantidad de solución).

La isoterma de Langmuir en la forma de la ec. (4) es en general más acertada para la interpretación de los datos con respecto a la isoterma de Freundlich, siempre que se forme una monocapa. A concentraciones bajas $K_L \ll 1$ y $\theta = K_L C$ de modo que θ aumenta linealmente con la concentración. A concentraciones bajas $K_L \gg 1$ y $\theta \approx 1$ de modo que θ aumenta linealmente con la concentración. A concentraciones altas la superficie ésta cubierta con una capa

monomolecular y como consecuencia los cambios de concentración producen poca variación en la cantidad adsorbida ¹⁵. La isoterma de Langmuir introduce R_L un parámetro que permite saber si la adsorción es favorable o no, y se calcula de la siguiente manera.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{op}} \dots ec. (5)$$

Donde:

R_L : Relación de Langmuir.

K_L : Constante de Langmuir (concentración)⁻¹.

C_{op} : Concentración promedio del adsorbato en el equilibrio (cantidad de adsorbato/cantidad de solución).

Para valores que entren en el intervalo de $0 \leq R_L \leq 1$ significa que la adsorción es favorable, mientras que si se sale de ese intervalo significa que la adsorción no es favorable ¹⁸.

2.4.4 Isotherma de Temkin.

Por otra parte, tenemos la isoterma de Temkin que se destaca por una distribución uniforme de energía de unión, hasta un máximo de energía de unión. Introduce las constantes cuyos valores se relacionan con el calor de adsorción inicial, la interacción adsorbente–adsorbato ¹⁶ y supone una disminución lineal del calor de adsorción; con respecto al grado de recubrimiento, expresándose de la siguiente manera ¹⁷.

$$q = B_T \ln(K_T C) \dots ec. (6)$$

Donde:

q : Potencial de adsorción en el equilibrio (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente).

B_T : Constante adimensional de Temkin.

K_T : Constante de unión en equilibrio.

C : Concentración del adsorbato en el equilibrio (cantidad de adsorbato / cantidad de solución).

La constante B_T viene definida por la ecuación ²⁴:

$$B_T = \frac{RT}{a_T} \dots ec. (7)$$

Donde:

a_T : Constante de Temkin (energía/masa).

R : Constante universal de los gases (energía/(masa*temperatura)).

T : Temperatura de absoluta de operación (K o ° R).

2.4.5 Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

También, se tiene la isoterma de Dubinin-Radushkevich el cual supone que el CA es proporcional al tamaño del microporo; relacionando el equilibrio de adsorción con el potencial de adsorción expresado en términos de la temperatura. El modelo de Dubinin-Radushkevich se puede aplicar con éxito para sistemas heterogéneos incluyendo líquidos y sólidos. Encontrando múltiples aplicaciones para la estimación de propiedades de adsorción, ya sean físicas o químicas. La constante E obtenida corresponde a la energía característica del proceso ¹⁹ cuyos valores inferiores a 8 KJ/mol dan una adsorción de tipo física; mientras que para valores de entre 8 y 16 KJ/mol reflejan una adsorción de tipo química. Generalmente un CA que posee un grupo funcional activo en su superficie tiende a una adsorción física en lugar de una química, sobre todo si lo que se adsorbe corresponde a un adsorbato orgánico compuesto a través de enlaces por puentes de hidrógeno. La isoterma de Dubinin-Radushkevich se expresa de la siguiente manera ¹⁸.

$$q = q_m e^{-\left(\frac{0.5}{E^2}\right)\left(RT \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right)^2\right)} \dots ec. (8)$$

Donde:

q : Potencial de adsorción en el equilibrio (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente).

E : Es la energía característica del proceso de adsorción (energía/masa) teniendo una íntima relación con la heterogeneidad superficial para cada sistema adsorbato-adsorbente ¹⁹.

R : Constante universal de los gases (energía/(masa*temperatura)).

T : Temperatura absoluta de operación (K o ° R).

q_m : Potencial de adsorción con la monocapa llena (cantidad adsorbida/cantidad de adsorbente).

C : Concentración del adsorbato en el equilibrio (cantidad de adsorbato/cantidad de solución).

2.5 Fundamentos de las caracterizaciones para los materiales MgO(X)-CA.

2.5.1 Número o índice de yodo (N_{I_2}).

El número o índice de yodo (N_{I_2}), es una medición que se utiliza tanto en el ámbito de las grasas y aceites, como en la producción de CA para la purificación de azúcar en los ingenios ²⁹. En ambos casos, la técnica consiste en cuantificar los dobles y triples enlaces carbono – carbono, presentes en el material analizado ²⁷. Para la fabricación de CA tiene la ventaja de que el valor del N_{I_2} , numéricamente, es muy cercano al valor de área superficial ($\text{mg } I_{2 \text{ ads.}}/\text{g}_{\text{CA}} \approx \text{m}^2/\text{g}_{\text{CA}}$) ³⁰, he ahí su importancia en la industria dado que se puede estimar el valor de área superficial a través de una simple titulación, sin necesidad de un sofisticado equipo con un mayor costo. A pesar de que el índice de yodo es sólo una aproximación otorga una luz verde o no, sobre la calidad del CA que se esté produciendo. La calidad dependerá del área superficial esperada y del proceso para el cual el material vaya a ser utilizado, entendiendo que a mayor área mejor calidad ²⁷.

2.5.2 Método de Boehm para cuantificación de sitios ácidos y básicos (SA y SB).

El Nitrógeno, Hidrógeno y Oxígeno son los heteroátomos más comunes en la superficie de los carbones. De estos tres, el oxígeno se presenta con mayor frecuencia formando terminales muy parecidas a los grupos funcionales conocidos en la química orgánica. Estos grupos pueden conferir características ácidas, neutras o básicas a la superficie de un carbón. El comportamiento ácido de estos grupos se debe a la presencia de grupos carboxilo (RCOOH), anhídrido carboxílico ($(\text{RCO})_2\text{O}$), lactona (RCOOR), hidroxilo (ROH) de carácter fenólico o grupos carbonilos reactivos (RCO). Algunos autores atribuyen a grupos tipo pirona ($\text{ROC}(\text{CO})\text{R}$), cromeno ($\text{RO}(\text{CR})\text{R}$) y electrones π deslocalizados el carácter básico en la superficie de los carbones activados ³¹. Para cuantificar estas familias de compuestos, el método propuesto por Boehm consiste en titulaciones ácido-base para detectar la totalidad de grupos básicos y ácidos respectivamente. El método de Boehm cuantifica únicamente cerca del 50% del contenido total de grupos con oxígeno en materiales carbonosos y se encuentra limitado a los grupos, fenol,

lactonas y carboxílicos. Este método se fundamenta en la neutralización de los grupos ácidos o básicos presentes en la superficie mediante el uso de soluciones básicas o ácidas (NaOH y HCl) ²⁷ respectivamente. Se emplean soluciones de diferente fuerza, debido a que los grupos ácidos sobre la superficie tienen diferentes valores de pKa, el cual depende de su localización con respecto a la localización de los grupos no ácidos, que pueden ejercer un efecto inductivo sobre los otros ³². A pesar de que esta técnica provee información útil también es conveniente aclarar que no toma en consideración otros grupos superficiales oxigenados como ésteres y éteres ²⁷.

2.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de caracterización que somete un material (en este caso endocarpio de coco) a diferentes condiciones de temperatura. El endocarpio de coco posee componentes volátiles y las temperaturas de síntesis van desde los 700 a 800°C haciendo necesario estimar un aproximado del porcentaje de materia que se va a perder (g de endocarpio perdidos/g de endocarpio impregnado) o el rendimiento porcentual (g de adsorbente/g de endocarpio impregnado) durante el proceso de carbonización ²⁷.

2.5.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

La mayoría de las moléculas pueden absorber energía del rango de luz infrarrojo, la cual se convierte posteriormente en energía vibracional, siendo característica para cada uno de los enlaces en las moléculas que tienes. Utilizando un espectrómetro, esta absorción de luz infrarroja pasa a través del material de la muestra y se mide en función de la longitud de onda (típicamente como números de onda de 4000 a 600 cm⁻¹). El resultado es un espectro que proporciona una característica "huella digital molecular" con la que se puede examinar, escanear e identificar muchos componentes orgánicos e inorgánicos diferentes presentes en la muestra ³³. En el caso especial del FT-IR su principal característica consiste en que no es necesario analizar la luz sobre la muestra para un solo tipo de longitud de onda, una tras otra, se utiliza una fuente de luz continua con la capacidad de generar un amplio rango de longitudes de onda, que pasan por un divisor de haz de luz o espejo que ayuda para la medición de longitud de onda en función de su desplazamiento. Este instrumento genera una señal de intensidad de luz con respecto a su posición y al aplicar la Transformada de Fourier produce la conocida relación de intensidad contra número de onda (número de veces que vibra una onda por unidad de distancia). Para

caracterizar por FT-IR la muestra es preparada con KBr (transparente a la luz infrarroja) o con CCl_4 para el caso de los líquidos. Pero actualmente se utiliza la espectroscopía ATR (reflexión total atenuada), que permite analizar las muestras directamente y mostrando la totalidad de características específicas en la sustancia sin necesidad de prepararla, sólo teniendo el debido cuidado de que la muestra esté en contacto con el cristal portamuestra, además que utiliza la reflexión y no la transmisión del haz de luz a través de la muestra ³⁴.

2.5.5 Difracción de rayos X (DRX).

Una elevada energía y longitud de onda pequeña corresponden con las características principales de los rayos X; dicha longitud de onda coincide con los espacios interatómicos de la materia. Cuando un haz de rayos X impacta sobre una muestra, la luz puede salir reflejada en todas las direcciones, pero si existe una estructura ordenada en la muestra (no amorfa), se produce la difracción, el fenómeno a través del cual la luz se desvía al atravesar los espacios interatómicos. Si esto ocurre se cumple la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado y se expresa por medio de la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots ec. (8)$$

Dónde: n es un número entero; λ es la longitud de onda de los rayos X; d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Cuando la interferencia es constructiva obtenemos una respuesta, que se conoce con el nombre de difractograma, y que nos proporciona información para identificar los componentes presentes en los materiales, ya que cada componente tiene un patrón difractograma único, es decir, su huella dactilar característica ²⁷.

2.5.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para

iluminar la muestra, así como con diferentes detectores que recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de ella, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Al incidir el haz de electrones secundarios, retrodispersados, Auger y rayos X, sobre la muestra, interactúan con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que sea utilizado. Los electrones secundarios proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en el MEB. Los electrones retrodispersados se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La fuerza de rebote dependerá del átomo incidido por lo cual, esta técnica ayuda en el mapeo elemental. Lo mismo pasa con los electrones Auger, los cuales son subproductos de los electrones secundarios y al pasar de un lugar externo en la capa al lugar que liberó, el secundario al interior del átomo genera un exceso de energía que es utilizada para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra. Por último, los rayos X, se utilizan para balancear el sistema energéticamente. A diferencia de los electrones Auger, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra ³⁵.

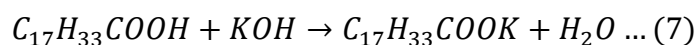
2.5.7 Espectroscopía de rayos X de emisión dispersiva (EDS).

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico), disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento. Como se ha indicado anteriormente, un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de núcleo y causar la emisión de rayos X. La información de composición, hasta un nivel atómico, se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónico. A medida que se explora la sonda de

electrones en la muestra, se emiten y miden rayos X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra. La calidad de los resultados depende de la intensidad de la señal y de la limpieza del espectro. La intensidad de la señal depende en gran medida de una buena relación señal-ruido, especialmente para la detección de elementos traza y la minimización de la dosis (lo que permite un registro más rápido y resultados sin artefactos). La limpieza afectará el número de picos falsos que se han visto; esto es una consecuencia de los materiales que componen la columna de electrones ³⁶.

2.5.8 Medición de la concentración de ácido oleico (AO) en una muestra.

La determinación de ácidos grasos libres (FFA's) en una grasa natural se basa en la reacción de neutralización de un ácido débil (AO) con una base fuerte (KOH) (7) en presencia de fenolftaleína como indicador. La composición de la grasa estudiada se reporta como mg AO/g solución ³⁷.



3. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos.

3.1.1 Síntesis de los adsorbentes MgO(X)-CA.

- **Precursores del MgO(X)-CA**

Cáscara de coco

Acetato de magnesio tetrahidratado (Ac-Mg), Marca: Golden Bell

- **Deslignificación**

Agua desionizada ($H_2O_{\text{destilada}}$), Marca: TYC

Hidróxido de sodio (NaOH), Marca: Meyer, Grado reactivo, Pureza: > 98 %

- **Lavado**

Agua desionizada ($H_2O_{\text{destilada}}$), Marca: TYC

3.1.2 Estudio de los materiales MgO(X)-CA.

- **Número de yodo (N_{I_2})**

Material MgO(X)-CA

Carbón activado comercial (CA_c), Marca: Meyer, Grado reactivo.

Solución de yodo (I_2), Marca: Meyer, Concentración: 0.1 N.

Ácido clorhídrico (HCl), Marca: Meyer, Pureza: 37.25 %.

Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$), Marca: Meyer, Concentración: 0.1 N.

Almidón (Alm), Marca: Meyer.

- **Sitios ácidos y básicos (SA y SB)**

Material MgO(X)-CA.

Carbón activado comercial (CA_c), Marca: Meyer, Grado reactivo.

Ácido clorhídrico (HCl), Marca: Meyer, Pureza: 37.25 %.

Hidróxido de sodio (NaOH), Marca: Meyer, Grado reactivo, Pureza: > 98 %.

Fenolftaleína (Fen), Marca: Meyer.

- **Adsorción de ácido oleico (AO) en materiales MgO(X)-CA**

Material MgO(X)-CA.

Carbón activado comercial (CA_c), Marca: Meyer, Grado reactivo.

Ácido oleico (AO), Marca: Meyer, Pureza: > 94 %.

Etanol (Et-OH), Marca: Meyer, Pureza: Absoluto.

Éter etílico ((CH₃CH₂)₂O), Marca: Meyer, Pureza: > 95 %.

Hidróxido de potasio (KOH), Marca: Meyer, Grado reactivo, Pureza: > 98 %.

Tricaprilato de glicerina (TRI), Marca: Sigma, Pureza: > 99 %.

Acetona (CH₃COCH₃), Marca: Meyer, Grado Técnico.

Fenolftaleína (Fen), Marca: Meyer.

3.2 Síntesis de los materiales MgO(X)-CA.

3.2.1 Pretratamiento en el endocarpio de coco (ENDO).

El desecho del fruto de coco se obtuvo en un local ubicado en Morelia, Michoacán (colonia Félix Ireta; calle Virrey de Mendoza #1731) proveniente de la costa michoacana. El desecho de coco se expuso al sol un día entero para eliminar cualquier resto de humedad que pudiera quedar retenido en el interior del mismo cuidando de que no lloviera y que los rayos del sol cubrieran la mayor parte del fruto. Después el endocarpio de coco se limpió de fibras y pulpa (mesocarpio y endoesperma), se dejó solo el cascarón que después pasó por un molino que lo molió produciéndose una especie de arena (Fig. 15). Posteriormente, se pasó a través de un tamiz el cual debe tener apertura de entre máxima de 180 micras, para obtener así un fino polvo de endocarpio de coco (Fig.16).



Fig. 15: Endocarpio de coco previamente a ser tamizado.



Fig. 16: Endocarpio de coco tamizado en una malla de 180 micras.

3.2.2 Deslignificación.

En un vaso de precipitado de 1000 ml se agregó 200 ml de $\text{H}_2\text{O}_{\text{destilada}}$ con agitación constante. Después, se agregó 15 g de endocarpio de coco tamizado (Fig. 17) y 20 g de NaOH en escamas. Para mejorar la agitación y homogenizar la mezcla fueron agregados otros 100 ml de $\text{H}_2\text{O}_{\text{destilada}}$ regulándose de forma adecuada el sistema de agitación. Posteriormente, se elevó la temperatura en un intervalo de entre 85 y 90°C durante 3 horas (Fig. 18), cuidando que no se quedará lodo estancado en las paredes del vaso. Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente con agitación continua durante 18 horas.

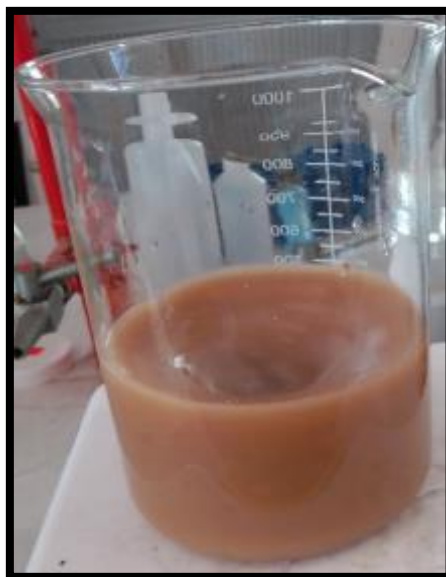


Fig. 17: Endocarpio de coco en solución antes del proceso de deslignificación.



Fig. 18: Deslignificación del endocarpio de coco.

3.2.3 Lavado.

El lodo resultante se distribuyó de forma equitativa en dos vasos de polipropileno para centrifuga y se le añadió $\text{H}_2\text{O}_{\text{destilada}}$ hasta que el peso total fue de 450 g en ambos recipientes (Fig. 19). Cabe mencionar, que la centrífuga tenía en total 4 recipientes y que todos debían pesar lo mismo (450 g) para evitar que el equipo se moviera durante la etapa de centrifugación. Los vasos que contienen lodo y $\text{H}_2\text{O}_{\text{destilada}}$ fueron agitados durante un par de minutos, para que se removiera el mayor contenido de NaOH posible. Los recipientes fueron colocados en una centrífuga crmglobe centrificient IV 2016071509 (Fig. 19) programada para un ciclo de 15 minutos a 3500 RPM en el rotor 1. Se midió el pH de la solución residual con tiras tornasol y finalmente se tiró en un bidón para residuos. El procedimiento se repitió hasta lograr que la solución residual tuviera un valor de 7. Una vez que se alcanzó el pH de 7, se repitió el procedimiento una o dos veces más que aseguró al residuo de NaOH sobrante prácticamente nulo. Finalmente, con ayuda de $\text{H}_2\text{O}_{\text{destilada}}$ se retiró el lodo contenido en los vasos de propileno, moviéndose a un vaso de precipitado de 1000 ml, donde fue secado a una temperatura de entre 85 y 90°C con agitación constante.



Fig. 19: Elementos básicos en el proceso de lavado.

3.2.4 Impregnación.

En un vaso de precipitado de 1000 ml, se agregó 300 ml de $H_2O_{\text{destilada}}$ en agitación. Posteriormente, se añadió la cantidad deseada de Ac-Mg dependiendo el valor de (X) y 10 g de endocarpio de coco deslignificado (Fig. 20). Se elevó la temperatura en un rango de entre 85 y 90°C, hasta que el endocarpio de coco quedará lo más seco posible y finalmente se pasó al mortero donde se molió (Fig.21).



Fig. 20: Endocarpio de coco deslignificado impregnándose en solución de Ac-Mg.



Fig. 21: Endocarpio de coco impregnado con Ac-Mg.

3.2.5 Carbonización.

El endocarpio de coco impregnado con Ac-Mg se colocó en un reactor tubular de acero inoxidable (Fig. 22). Fue colocado en una mufla Termo Scientific modelo F48015 (Fig. 23) a 700°C durante 4 horas. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente hasta la mañana siguiente. Se tomó lectura del peso que tiene el material MgO(X)-CA (Fig. 24) y se almacenó en un recipiente de plástico sellado con Parafilm.



Fig. 22: Reactor tubular de acero inoxidable para carbonización.



Fig. 23: Mufla usada para el proceso de carbonización.

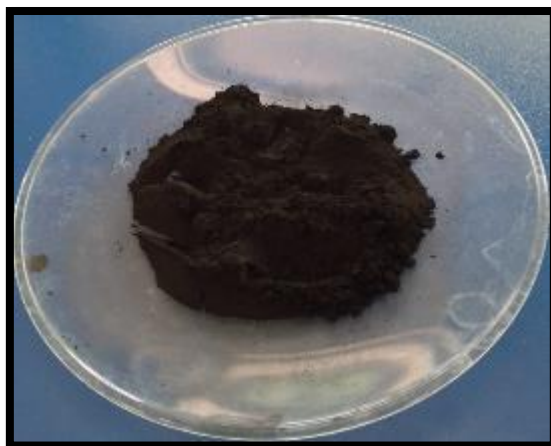


Fig. 24: Material MgO(X)-CA terminado.

3.3 Caracterización de los materiales MgO(X)-CA

3.3.1 Número o índice de yodo (N_{I_2})

Se determinó el área superficial aproximada de la muestra ³⁰ mediante el número de yodo (N_{I_2}). Se obtuvo, por medio de la titulación con $Na_2S_2O_3$. Para ello, a una muestra de 0.15 g fueron añadidas unas gotas de HCl concentrado, después se calentó hasta la ebullición, posteriormente se dejó enfriar. Ya frío, se le añadieron 15 ml de I_2 0.1 N, para inmediatamente ser agitada vigorosamente durante un tiempo de 20 s. La muestra se preparó añadiendo 3 gotas de almidón como indicador y posteriormente se tituló con una solución de $Na_2S_2O_3$ 0.01 N, hasta que llegó a un tono transparente (Fig.25). Se midió el volumen de $Na_2S_2O_3$ gastado. Se repitió el procedimiento 3 veces por cada material MgO(X)-CA analizado.



Fig. 25: Valoración del número de yodo en los materiales MgO(X)-CA.

3.3.2 Método de Boehm para cuantificación de sitios ácidos y básicos (SA y SB).

Las concentraciones de sitios ácidos y sitios básicos (SA y SB) fueron determinadas haciendo uso del método de Boehm ³⁸, el cual consistió en titulaciones ácido-base. Para la concentración de sitios ácidos, se tomó 0.2 g de una muestra que se dejó reposar en 8 ml de NaOH 1 N. Pasadas 18 h se tomó una alícuota con 2 ml de la solución reposada. Luego, se diluyó en 25 ml de H₂O_{destilada}. A la muestra, fueron añadidas 3 gotas de fenolftaleína como indicador (Fig. 26), después se tituló con HCl 0.1 N hasta obtenerse un tono ligeramente rosa. Se midió el volumen gastado de HCl. Para la concentración de sitios básicos, se tomó 0.2 g de una muestra que se dejó reposar en 8 ml de HCl 1 N. Pasadas 18 h se tomó una alícuota con 2 ml de la solución reposada. Luego, se diluyó en 25 ml de H₂O_{destilada}. A la muestra, fueron añadidas 3 gotas de fenolftaleína como indicador (Fig. 27), después se tituló con NaOH 0.1 N hasta obtenerse un tono ligeramente rosa. Se midió el volumen gastado de NaOH.



Fig. 26: Valoración de sitios ácidos para los materiales MgO(X)-CA.



Fig. 27: Valoración de sitios básicos para los materiales MgO(X)-CA.

3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Se realizó el estudio termogravimétrico (TGA) del endocarpio puro, y muestras ya sintetizadas ($\text{MgO}(2\ \%)$ -CA y $\text{MgO}(4\ \%)$ -CA), colocando las muestras separadamente en isopropanol. Posteriormente se recuperaron sobre una malla de carbono y se analizó en un equipo PerkinElmer STA 6000 (Fig. 28), con una rampa de 30 a 800 °C a 10 °C/min y un flujo de N_2 de 20 ml/min con el fin de diferenciar las principales etapas de degradación del material. El equipo se ubica en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en Morelia.



Fig. 28: Analizador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000.

3.3.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Los grupos funcionales de los materiales se identificaron por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, utilizando pastillas de 100 mg (97.5% de KBr y 2.5% de carbón). Por otra parte, previo al análisis la muestra se secó a 90°C durante media hora. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , con 32 barridos por espectro y resolución de 4 cm^{-1} en un espectrómetro Bruker Tensor 27 (Fig. 29). El equipo está ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en Morelia.



Fig. 29: Espectrofotómetro de infrarrojo por FT Bruker Tensor 27.

3.3.5 Difracción de rayos X (DRX)

Las especies cristalinas de los materiales se identificaron por medio de difracción de rayos X. la muestra fue secada previamente a 90°C durante media hora. Los difractogramas fueron obtenidos en un ángulo de difracción de 0 a 90°, en un sistema de difracción de rayos X D8 Advance Davinci (Fig. 30). El equipo se encuentra ubicado en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en Morelia.



Fig. 30: Difractómetro de rayos X D8 Advance Davinci.

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La morfología de los materiales se estudió en un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6400 (Fig. 31) en la modalidad de alto vacío y bajo voltaje (5 kV). La muestra se secó a 90°C durante media hora, posteriormente fueron recubiertas con cobre para su análisis en el microscopio. El análisis semicuantitativo de MgO contenido en los materiales MgO(X)-CA se realizó por medio de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) QUANTAX EDS (Fig. 32), acoplado al mismo microscopio. El equipo puede encontrarse en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en Morelia.



Fig. 31: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.



Fig. 32: Detector de rayos X QUANTAX EDS.

3.3.7 Estudio de la adsorción de ácido oleico (AO) en el adsorbente MgO(X)-CA.

Se estudió el efecto que tiene un adsorbente (MgO(X)-CA) en la remoción de ácidos grasos libres (FFA's), utilizándose una técnica similar al método de Boehm. Primero se secó el material a 200°C durante 2 horas, posteriormente se dejó reposar 3 g de solución de AO (concentración previamente medida), en una fracción adsorbente (g de adsorbente/g de solución) aproximada a 0.1 y una temperatura de 23.5°C con agitación constante durante 18 h (Fig. 33). Posteriormente la solución reposada se colocó en un tubo de ensayo limpio para centrifugación. Tuvo centrifugación por un lapso de 15 min (este paso se repitió otras 2 veces para dejar la solución lo más limpia posible). Se tomó una alícuota de 0.5 g de solución reposada para diluirla en 20 ml de solución (1:1) etanol neutro - (CH₃CH₂)O. Como indicador, fueron añadidas 3 gotas de

fenolftaleína y después se tituló con KOH 0.005 N hasta que se notó una coloración ligeramente rosada. Se tomó lectura del volumen gastado de KOH. Es importante resaltar que el etanol se neutralizó añadiendo 5 gotas de fenolftaleína por cada 50 ml de etanol. Después, se le añadió KOH 0.02 N por gotas hasta que se observó un ligero color rosa (Fig. 34) (el volumen gastado de KOH aquí no se midió). También es crucial que apenas se neutralizó el etanol, inmediatamente se utilizó como solvente en la valoración de AO ³⁹.

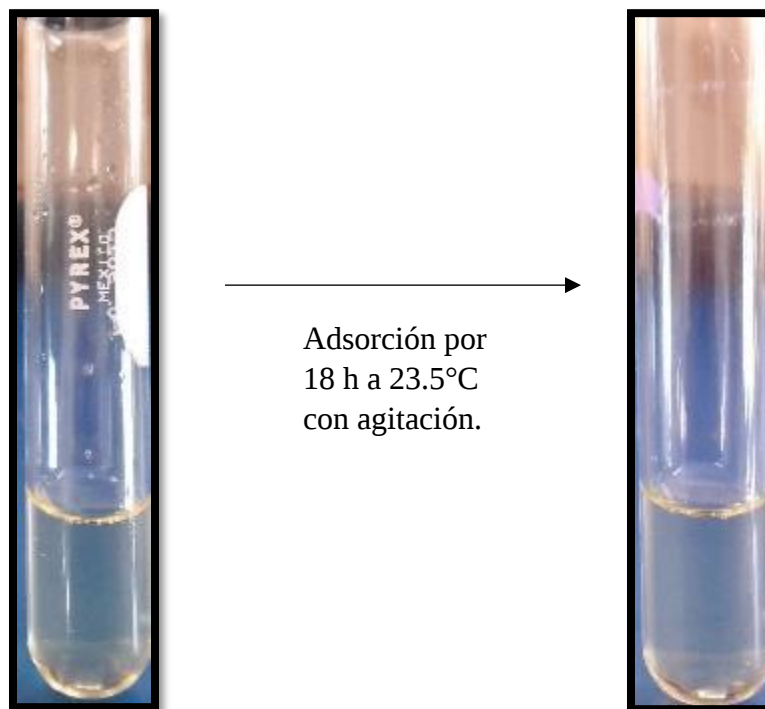


Fig. 33: Proceso de adsorción entre MgO(X)-CA y soluciones de AO.



Fig. 34: Cuantificación para el contenido de AO.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los resultados de caracterización por medio de difracción de rayos X (DRX) se presentan en las Fig. 35 y 36. Se aprecia la estructura cúbica cristalina del MgO en los patrones de los materiales MgO(X)-CA ²¹, con los valores 2θ de 36.8° , 42.9° , 62.3° y 78.5° correspondiente a los planos (111), (200), (220) y (222), respectivamente ²¹. Vale la pena señalar que estos 4 picos incrementaron su intensidad (altura) como consecuencia del aumento en el porcentaje en peso del MgO; mientras que, su anchura a media altura se redujo marginalmente a medida que aumentaba el contenido de MgO en los materiales MgO(X)-CA. Por otra parte, las difracciones propias del carbono (100 y 101) de los materiales MgO(X)-CA, se muestran en 2 picos anchos alrededor de 25° y 44° ²¹. Además, no se pudieron observar señales de difracción por impurezas las muestras con MgO, confirmando que cuando se lleva a cabo la carbonización a 700°C del endocarpio de coco impregnado con el acetato de magnesio (Ac-Mg) ocurre la formación de la matriz de carbono (CA) y el óxido de magnesio (MgO) componente de naturaleza básica. Sin embargo, si se pudieron observar señales de difracción por impurezas de sodio ⁴⁶ en el adsorbente MgO(0 %)-CA debido a los residuos de NaOH que sobraron después del lavado en el endocarpio de coco.

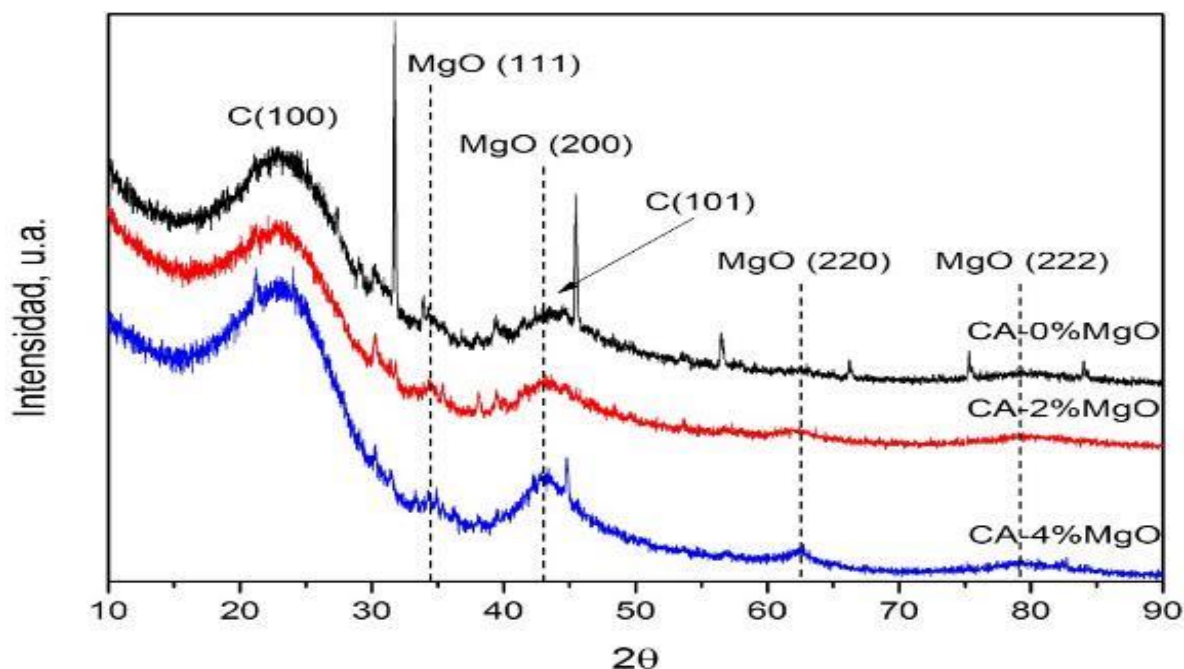


Fig. 35: Difractogramas de los materiales MgO(X)-CA.

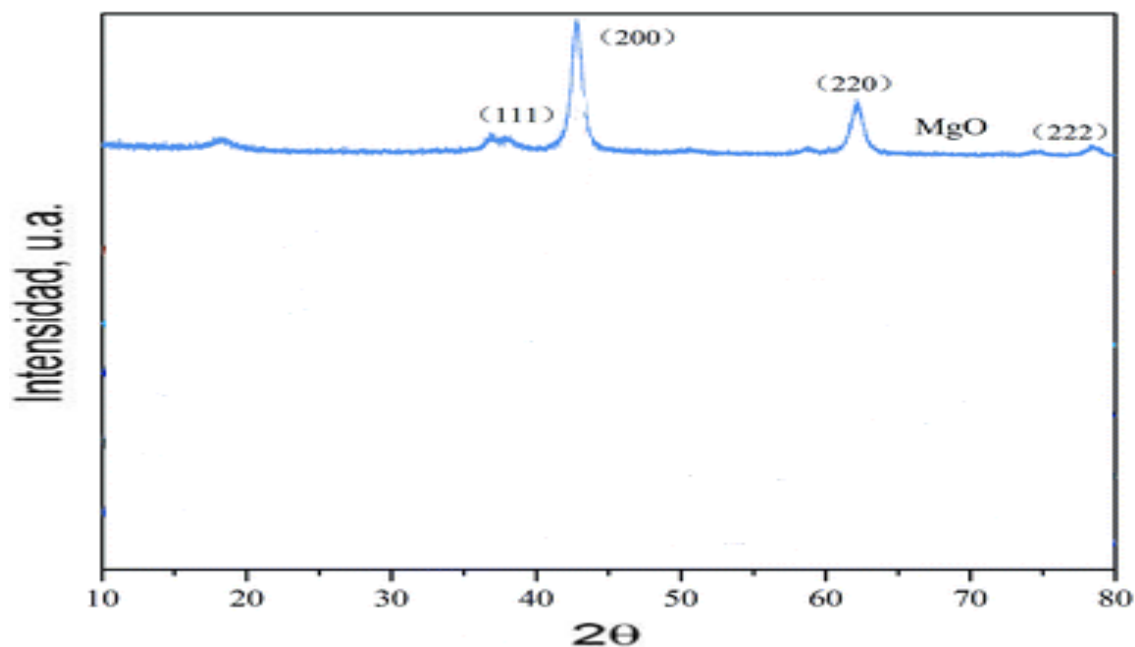


Fig. 36: Difractograma del MgO puro.

4.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) se presentan en la Fig. 37. Cuando empieza la carbonización en el endocarpio de coco, ocurre una pérdida inicial del 5% en el peso, debido a una evaporación de la humedad presente; posteriormente dicha pérdida se hace más notable entre los 200 y 300°C como consecuencia de la descomposición de compuestos orgánicos y pérdida de componentes volátiles presentes en el endocarpio de coco. Finalmente, pasando los 300°C podemos observar como el material comienza a carbonizar, perdiendo así una gran cantidad de oxígeno y carbono en forma de CO, CO₂ y H₂O para comenzar a formar las láminas sobrepuestas, una sobre la otra, de manera desordenada que caracteriza a los CA²⁷ (Fig. 37)¹⁴. Se observa que mientras mayor sea el contenido del MgO, menor será el porcentaje de peso perdido en el material, ya que la cantidad de componentes asociados al Mg perdido es muy pequeña con respecto a la materia orgánica que se pierde cuando se descompone, evapora y combustiona.

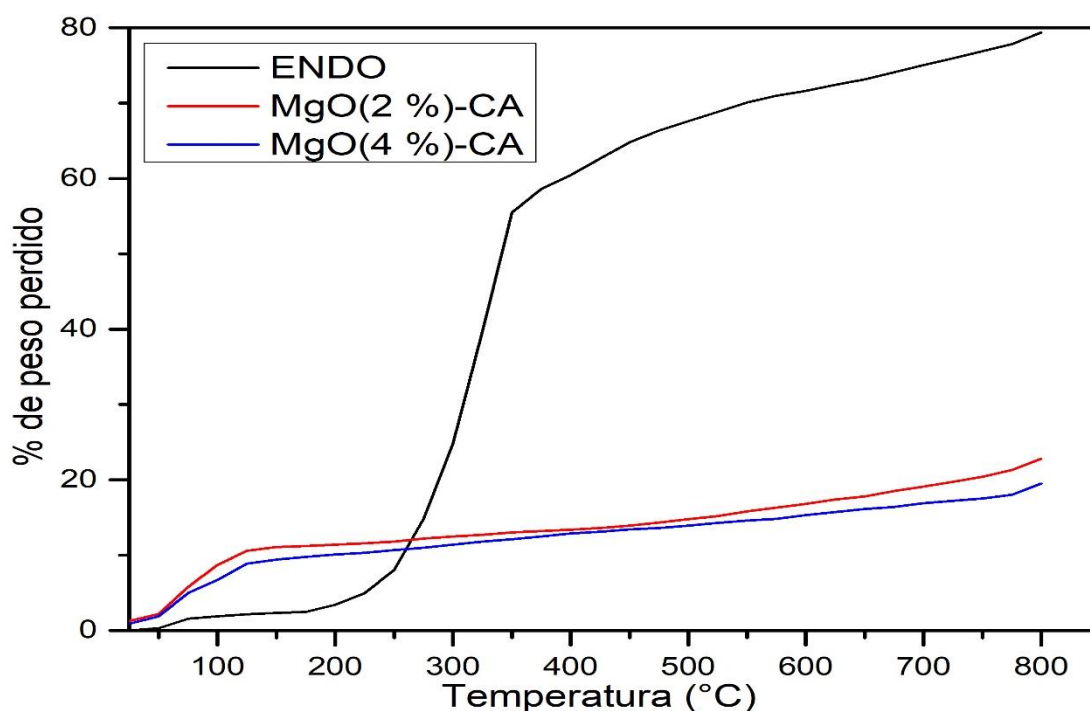


Fig. 37: Análisis termogravimétrico de las muestras: endocarpio de coco (ENDO) y los materiales MgO(2 %)-CA MgO(4 %)-CA.

4.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros FT-IR de los materiales MgO(X)-CA (Fig. 38), exhiben bandas alrededor de 3410 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H en las moléculas de agua adsorbida ⁴¹. Las bandas observadas entre 1444 cm^{-1} y 880 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de estiramiento del MgO ⁴¹. La banda observada en 880 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de tensión simétrica ⁴² del grupo alqueno C=C (correspondientes a electrones pi deslocalizados de anillos aromáticos ²⁷) ⁴³. La banda que se muestra alrededor de 1102 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de flexión ⁴² de alcoholes secundarios R-CH₂-OH-R y grupos cetónicos R-CO-R (pironas y quinonas) ²⁷. Finalmente, la banda que aparece a 1900 cm^{-1} tiene su origen en los enlaces de vibración ⁴⁴ provenientes de anhídridos (RCO)₂O presentes ²⁷ en el material. Se puede apreciar como los picos que definen la huella dactilar de los materiales MgO(X)-CA (entre 1444 cm^{-1} y 880 cm^{-1}) van bajando su intensidad conforme se incrementa la cantidad de MgO en el material, sin embargo, en la Fig. 38 se nota como la incorporación del MgO en el material mantiene los grupos funcionales originales del CA.

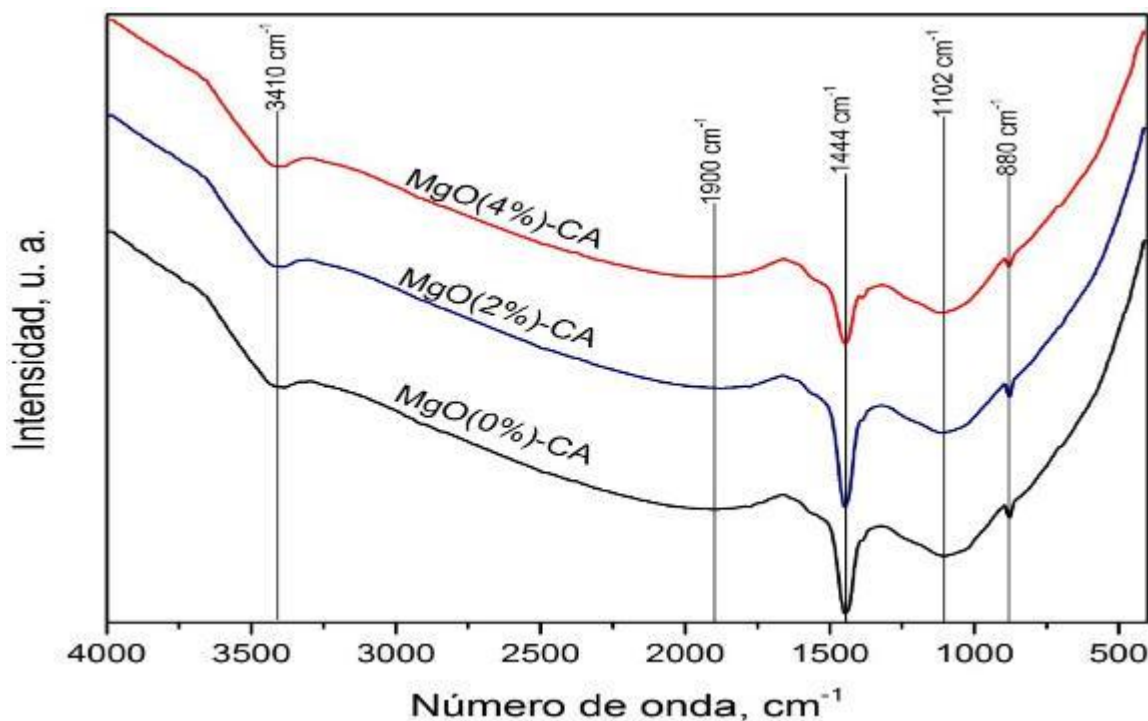


Fig. 38: Espectros FT-IR para los materiales MgO(X)-CA.

4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos x de energía dispersiva (EDS).

Las micrografías obtenidas del análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) (Fig. 39-41) muestran que los materiales MgO(X)-CA exhiben superficies tortuosas de morfología irregular, tipo roca, muy comunes en los materiales CA ¹⁴. Por su parte, el mapeo elemental semi-cuantitativo de EDS permite apreciar la distribución y abundancia que tienen el C y O en la superficie de los materiales MgO(X)-CA, lo cual, complementa la información obtenida por FT-IR (véase sección 4.3) reafirmando así la presencia de grupos cetónico, alcoholes secundarios, anhídridos y el grupo O-H en estos materiales. Cabe destacar que la incorporación del MgO mantiene los grupos funcionales mencionados anteriormente, conservando así gran parte de la esencia de un CA (un material rico en grupos funcionales conformados por C y O). Tal y como se observa, el principal efecto que tiene el contenido de MgO en los materiales MgO(X)-CA se da en la distribución del MgO través de toda la superficie carbonosa, siendo considerablemente menos homogénea en el material MgO(4%)-CA respecto al MgO(2%)-CA.

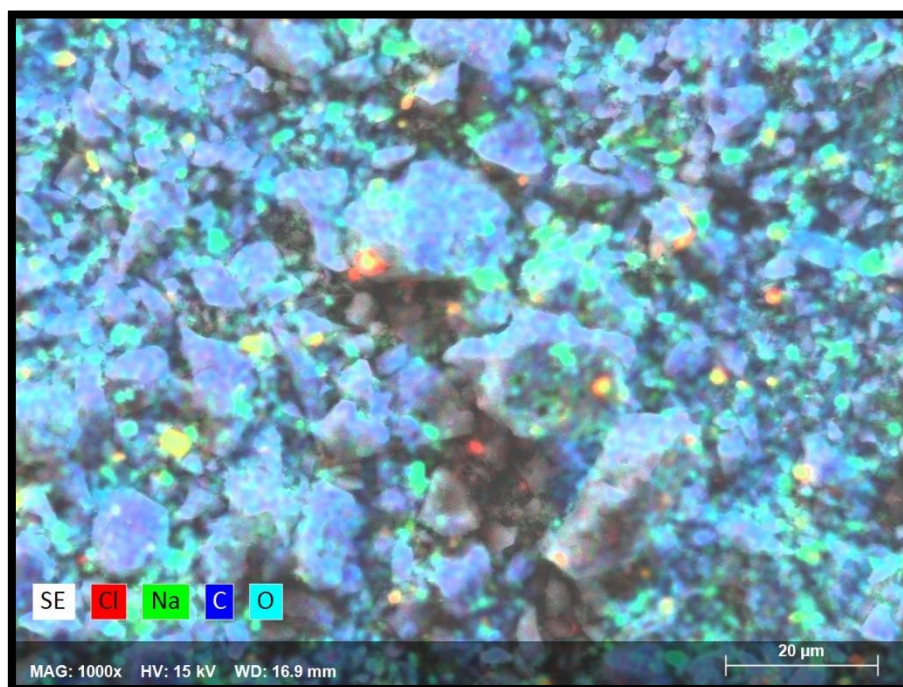


Fig. 39: Micrografía y mapeo elemental para el material MgO(0 %)-CA.

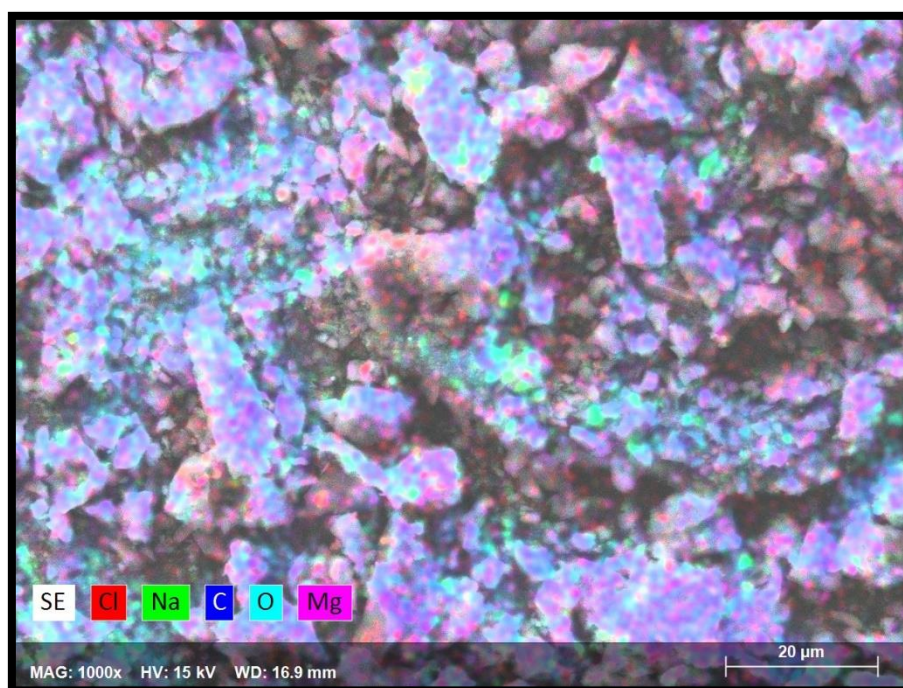


Fig. 40: Micrografía y mapeo elemental para el material MgO(2 %)-CA.

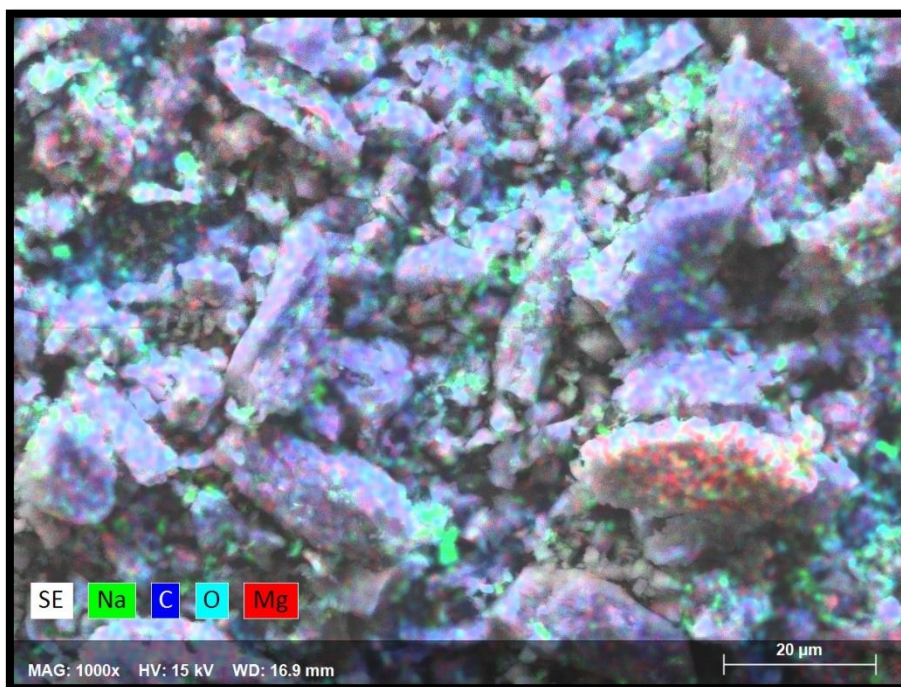


Fig. 41: Micrografía y mapeo elemental para el material MgO(4 %)-CA.

4.5 Propiedades Superficiales y Rendimiento de los Materiales MgO(X)-CA.

Los resultados que se presentan en la Tabla 1 muestran que a medida que se incrementa el porcentaje de MgO incorporado a los materiales MgO(X)-CA, se genera un aumento en las principales propiedades fisicoquímicas tales como, número de yodo (N_{I_2}) (aproximada al área superficial ³⁰), concentración de sitios básicos (SB), rendimiento (%RP) y concentración de sitios ácidos (SA). Se busca que los materiales MgO(X)-CA tengan esta tendencia en sus propiedades fisicoquímicas, además de un carácter básico para que se lleve a cabo exitosamente la adsorción del AO, sin embargo, si se llega a exceder el porcentaje de MgO provocará que la distribución de MgO no sea uniforme a través de su superficie (Fig.41) y que disminuya su capacidad para la remoción de AO (véase Tabla 3). En general, los materiales MgO(X)-CA sintetizados a partir de cáscara de coco son mejores para la adsorción de compuestos ácidos que el CA_c ya que a pesar de tener una menor área de adsorción su afinidad por las especies ácidas es mayor (Tabla 1) ²² siendo de especial interés en el presente trabajo.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los materiales MgO(X)-CA.

Material	MgO(0 %)-CA	MgO(2 %)-CA	MgO(4 %)-CA	CAc
N_{I2} (mg_{I2} ads./g_{CA})	53.53	59.70	65.73	151.88
SB (mmol básicos/g_{CA})	13.04	14.72	14.76	5.90
SA (mmol ácidos/g_{CA})	0.84	2.77	2.98	7.69
%RP	24.99	25.60	26.00	-
% MgO	0.00	1.14	2.88	0.00

4.6 Adsorción de ácido oleico (AO).

En esta sección, se presentan todos los resultados de la presente tesis relacionados con la adsorción de AO en los materiales MgO(X)-CA. Para establecer lo siguiente: cuidados que se debe tener con este experimento (secado), el adsorbente MgO(X)-CA (X= 0, 2 y 4 %) que brinde una mayor remoción de AO para obtener su isoterma de adsorción en AO y posteriormente obtener una simulación que muestre como sería la remoción de AO partiendo de concentraciones iniciales distintas del experimento. Es importante tener presente cuales fueron las ecuaciones que se utilizaron en el cálculo de la concentración del AO, su potencial de adsorción y el porcentaje de AO removido ³⁹. Este procedimiento consistió en medir los gramos de CA utilizados por gramo de solución de AO sin reposar (fracción adsorbente); además de medir la concentración de AO que tiene la solución sin reposar (concentración inicial). Una vez reposado, se tomó y pesó una alícuota de la muestra, la cual posteriormente fue solubilizada para su titulación. Finalmente se tituló con KOH de concentración conocida y se tomó registró del volumen de titulante gastado. Para el cálculo de la concentración de AO se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_{AO} \cdot \left(\frac{mg_{AO}}{g_{solución}} \right) = \frac{[282.46256][V_{KOH}(ml)][C_{KOH}(M)]}{m_m} \dots ec. (9)$$

Donde:

C_{AO} : Concentración medida de AO (mg AO/g solución).

V_{KOH} : Volumen gastado del titulante (KOH) (ml).

C_{KOH} : Concentración establecida para el titulante (KOH) (M).

m_m : Peso medido para la alícuota (g).

Para el potencial de adsorción:

$$q_{AO} \left(\frac{mg_{AO \text{ removido}}}{g_{CA}} \right) = \frac{[(C_0)_{AO} - (C_e)_{AO}] \left(\frac{mg}{g} \right)}{f} \dots ec. (10)$$

Donde:

q : Potencial de adsorción calculado (mg AO removido/g_{CA}).

$(C_0)_{AO}$: Concentración inicial de AO (mg AO/g solución).

$(C_e)_{AO}$: Concentración al equilibrio de AO (mg AO/g solución).

f : Fracción adsorbente (g_{CA}/g solución).

Para el porcentaje de AO removido.

$$\% (AO)_{\text{removido}} = \frac{[(C_0)_{AO} - (C_e)_{AO}] \left(\frac{mg}{g} \right)}{(C_0)_{AO} \left(\frac{mg}{g} \right)} * 100 \dots ec. (11)$$

Donde:

$\% (AO)_{\text{removido}}$: Porcentaje de AO removido.

$(C_0)_{AO}$: Concentración inicial de AO (mg/g).

$(C_e)_{AO}$: Concentración al equilibrio de AO (mg/g).

4.6.1 Efecto del secado en adsorbentes de naturaleza básica para la remoción de ácido oleico (AO).

En la Tabla 2 se muestra la importancia de secar un adsorbente, previo a un proceso de adsorción, para quitar cualquier contaminante adsorbido en la superficie del material que pueda limitar la adsorción de AO. Al momento de secar a 200°C los contaminantes retenidos en el adsorbente son desorbidos ¹⁵ de tal forma que hay una mayor cantidad de superficie disponible; además de que el $Mg(OH)_2$ que se forma con la humedad ambiental se revierte a MgO ²⁷ produciéndose un aumento en la cantidad de AO removido.

Tabla 2: Importancia del secado en un adsorbente previo a una prueba de adsorción.

Material	ZnO(6 %)-CA	ZnAl-Ce(0.06)	ZnO(6 %)-CA	ZnAl-Ce(0.06)
(Co)AO (mg/g)	110.62	110.62	109.91	109.91
f (g CA/g solución)	0.10	0.10	0.10	0.10
Secado	NO	NO	SÍ	SÍ
(% AO)removido	21.62	25.26	24.55	26.52

4.6.2 Efecto del porcentaje en peso de MgO en la adsorción de ácido oleico (AO).

En la Tabla 3 se observa el efecto que tiene el aumento en el porcentaje de MgO para los materiales $MgO(X)$ -CA sobre la remoción de AO. A mayor porcentaje de MgO en el material, comienzan a obstruirse sus poros ²² como resultado de la aglomeración de MgO (véase Fig. 42) y en consecuencia disminuye la cantidad de AO removida. De los materiales estudiados el $MgO(2\ %)$ -CA mostró una mayor remoción del contenido de AO.

Tabla 3: Efecto del contenido de MgO en el CA sobre la adsorción de AO.

Material	MgO(0 %)-CA	MgO(2 %)-CA	MgO(4 %)-CA
(Co)AO (mg/g)	110.52	109.91	110.52
f (g CA/g solución)	0.11	0.10	0.10
¿SE SECO?	SÍ	SÍ	SÍ
(% AO)removido	3.60	18.87	12.10

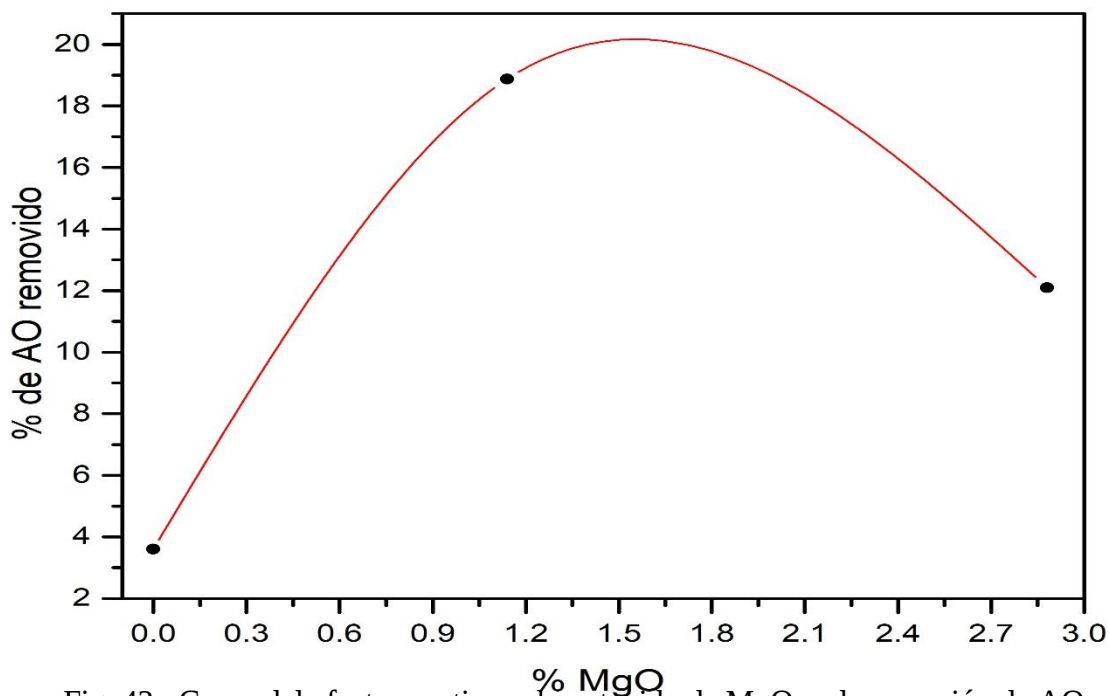


Fig. 42: Curva del efecto que tiene el contenido de MgO en la remoción de AO.

4.6.3 Isotermas de adsorción para el sistema ácido oleico (AO)– MgO(2%)-CA (Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin-Radushkevich).

Con el objeto de encontrar la isoterma que mejor explique el fenómeno de adsorción para este sistema; los datos experimentales se compararon con 4 diferentes modelos termodinámicos de adsorción (Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin-Radushkevich). Los datos necesarios para la construcción de las isotermas; empezaron con el cálculo de 5 concentraciones iniciales diferentes (véase sección 4.6); que posteriormente se dejaron reposar en una cierta masa de adsorbente hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente, se calculó concentración al equilibrio y potencial de adsorción (mg de AO adsorbidos sobre gramo de CA) (véase sección 4.6) para cada una de las concentraciones iniciales. A continuación, se presentan los gráficos de los datos experimentales contra el ajuste por mínimos cuadrados para cada modelo termodinámico (Fig. 43); analizándose con mayor profundidad el más apropiado para explicar el proceso de adsorción.

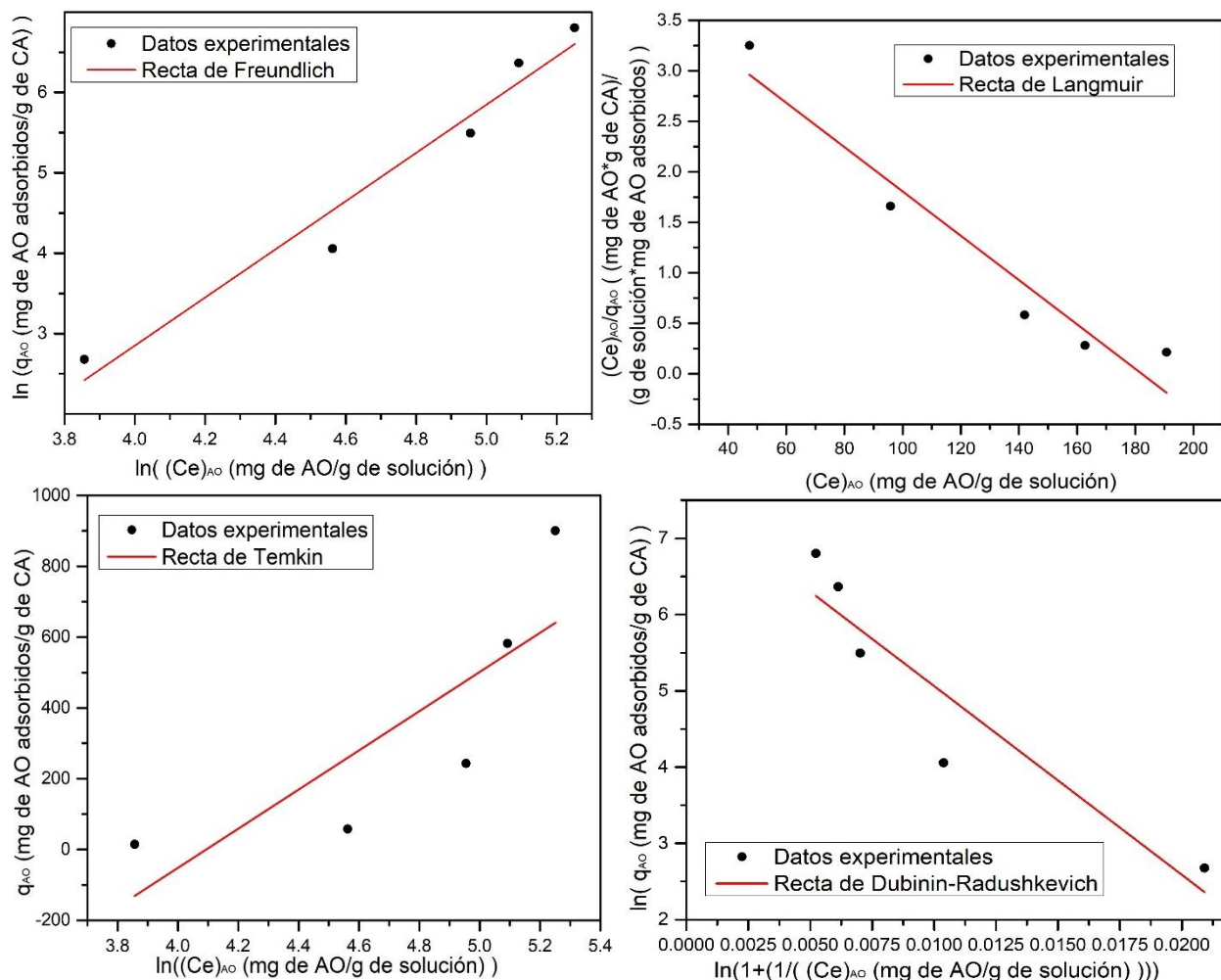


Fig. 43: Datos experimentales y ajuste con diferentes isothermas de adsorción.

Además, el ajuste por mínimos cuadrados también proporcionó las constantes propias (Tabla 4) para cada isoterma de adsorción, así como, su factor de correlación que establece matemáticamente la calidad del ajuste.

Tabla. 4: Constantes de las isotermas de adsorción en el sistema AO - MgO(2 %)-CA.

Modelo de isoterma	Constantes y sus unidades	Valor de la constante
Freundlich	$K_F (mg/g_{CA})(g/mg)^{1/n} =$	0.0001
	$n =$	0.33
	$R^2 =$	0.96
Langmuir	$q_m (mg/g_{CA}) =$	-45.53
	$K_L (g/mg) =$	-0.0055
	$R_L =$	7.23
	$R^2 =$	0.94
Temkin	$B_T =$	553.44
	$K_T (g / mg) =$	0.02
	$R^2 =$	0.67
Dubinin-Radushkevich	$q_m (mg / g_{CA}) =$	1877.03
	$E (KJ / mol) =$	0.10
	$R^2 =$	0.87

En la Fig. 43 se tiene el ajuste por mínimos cuadrados de la isoterma de Freundlich contra los datos experimentales. Y se observa como el modelo de tercer orden de Freundlich (Tabla 4); es válido para estimar la adsorción del AO en MgO(2 %)-CA mientras las moléculas de AO no ocupen todos los sitios libres en la superficie de MgO(2 %)-CA ¹⁵. Además, el exponente en la ecuación de Freundlich es entero y mientras más grande sea la concentración de equilibrio; mayor será el potencial de adsorción. Por otra parte, también se comparan los datos experimentales contra el ajuste por mínimos cuadrados de la isoterma de Langmuir (Fig. 43). Se aprecia como el modelo de Langmuir también se puede utilizar en este sistema, dado que hay similitud de los datos experimentales con la isoterma de Langmuir (véase Tabla 4), sin embargo, a concentraciones de equilibrio mayores de 165 mg/g, los datos experimentales comienzan a presentar una desviación mayor, como consecuencia, de la formación de multicapas de AO en la superficie del adsorbente ¹⁵. En la Tabla 4 se presentan las constantes del modelo de Langmuir para la adsorción de AO en MgO(2 %)-CA obteniendo valores negativos que carecen de significado físico, sin embargo, matemáticamente la recta formada a través de las constantes de Langmuir, tiene similitud con los datos experimentales (véase Fig. 43). Como se puede observar el valor de $R_L > 0$ indica que el potencial de adsorción aumenta conforme se incrementa la concentración al equilibrio ¹⁸; coincidiendo en este punto con la isoterma de Freundlich. A diferencia de los modelos de Freundlich y Langmuir, si se compara el ajuste por mínimos cuadrados del modelo de Temkin contra los datos experimentales (Fig. 43); se observa que no tienen similitud; por lo que la isoterma de Temkin se descarta inmediatamente para estimar la

adsorción de AO en MgO(2 %)-CA. Finalmente, los datos experimentales muestran mayor similitud a lo largo de toda la recta de Dubinin-Radushkevich (Fig. 43). Al tener concordancia con los datos experimentales, pueden utilizarse los valores de q_m y E (Tabla 4); ya que proporcionan información adicional acerca del proceso de adsorción entre el AO y MgO(2 %)-CA. El valor de la energía característica de este proceso (E) da a entender que se está llevando una adsorción de tipo físico¹⁸. Por otra parte, el potencial de adsorción cuando las moléculas de AO llenan totalmente los sitios libres en la superficie del MgO(2 %)-CA (q_m)¹⁹; significa que se forma una monocapa completa en un gramo de CA cuando se adsorben 1877.0342 mg de AO.

4.6.4 Elección del modelo para el sistema ácido oleico (AO) – MgO(2 %)-CA.

En las Fig. 44 se comparan los datos experimentales con cada isoterma de adsorción de forma simultánea. Como se vio anteriormente, se descarta la isoterma de Temkin ya que en la Fig. 44 se vuelve hacer evidente que no tiene similitud alguna con los datos experimentales. Por otra parte, el modelo de Langmuir ajusta satisfactoriamente cuando tenemos concentraciones iniciales menores a 195 mg / g a partir de ahí; el modelo comienza a presentar poca similitud con los datos experimentales mostrando valores negativos que son físicamente imposibles. Como se vio anteriormente, la isoterma de Langmuir está diseñada para sistemas de adsorción donde solo se forma una capa de moléculas (véase sección 2.4.1). Esto podría explicar porque se ven valores negativos (Fig. 44) ya que muestran como probablemente el sistema AO – MgO(2 %)-CA forme múltiples capas de moléculas de AO en la superficie del MgO(2 %)-CA. Por otra parte, se tiene el modelo de Dubinin-Radushkevich que muestra similitud con la experimentación, permitiendo obtener información adicional del proceso de adsorción, por ejemplo: el tipo de adsorción que se está llevando a cabo es física (Tabla 4) y posteriormente estimar un valor aproximado del máximo porcentaje de AO removido por el MgO(2 %)-CA. Finalmente, tenemos la isoterma de Freundlich siendo su modelo de tercer orden el que muestra mayor parecido con los datos experimentales a lo largo de toda la recta, por lo tanto, es la que mejor describe el fenómeno la adsorción de AO en MgO(2 %)-CA.

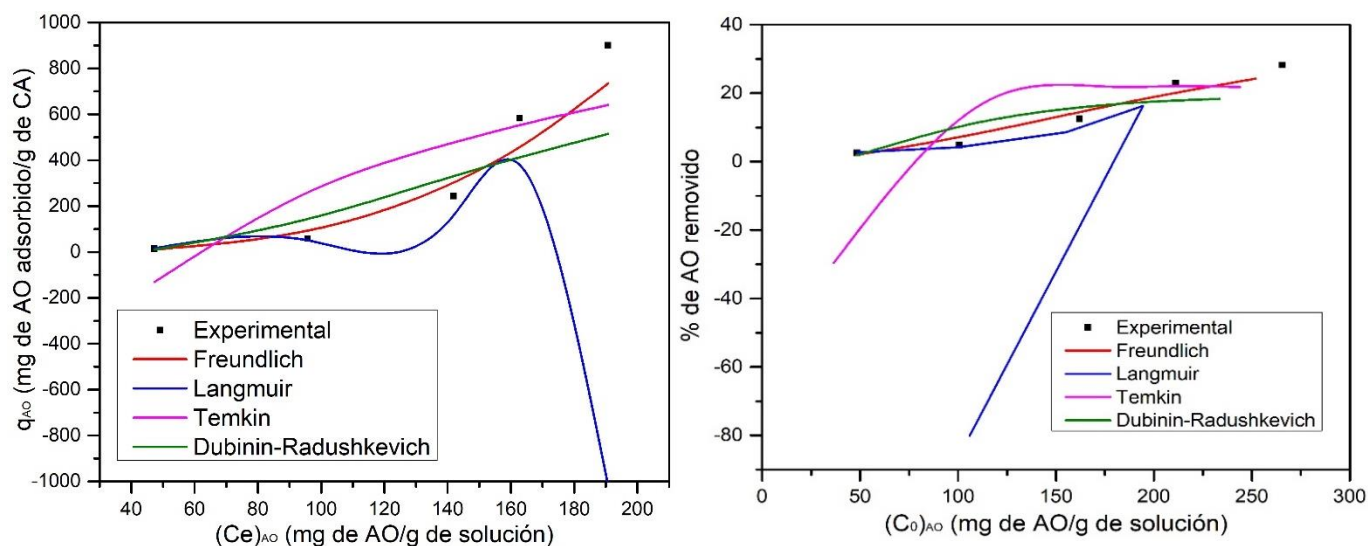


Fig. 44: Comparación en el ajuste de los diferentes modelos de adsorción a los datos experimentales.

4.6.5 Estimación aproximada en el máximo porcentaje de ácido oleico (AO) removido y simulación del modelo termodinámico.

A partir del modelo de tercer orden de Freundlich, se generó una simulación que gráfica la concentración inicial de AO contra el porcentaje de AO removido (Fig. 45) mediante la ecs. (11-12).

$$C_0 = 0.0001fC_e^3 + C_e \dots ec. (12)$$

Complementado con la constante q_m de Dubinin-Radushkevich, se estimó un valor aproximado en la máxima remoción de AO correspondiente a un 37 % partiendo de una concentración inicial de 421.6 mg/g. Posterior a que se alcanza la máxima remoción de AO, se continua con la simulación (Fig. 45) mediante el uso de las ecs. (11 y 13).

$$C_0 = 1877.0342f + C_e \dots ec. (13)$$

Esto se establece bajo algunas suposiciones que se verán a continuación. Cuando una solución de AO (diluida en tricaprilato de glicerina) tiene concentración inicial mayor o igual a 421.6 mg/g, algunas de las moléculas de AO presentes en la solución van ocupar todos los sitios libres en la superficie del MgO(2 %)-CA, y si en otro experimento la concentración inicial de AO se incrementa y se mantienen constantes los gramos de adsorbente utilizados al principio, MgO(2 %)-CA va seguir removiendo los mismos gramos de AO por cada gramo de adsorbente. Como

consecuencia, el porcentaje de AO removido comenzará a decaer ya que mientras los gramos de AO removidos permanecen constantes (mientras se use exactamente el mismo adsorbente y la misma cantidad de adsorbente), los gramos de AO iniciales van a incrementarse (como consecuencia del aumento en la concentración inicial de AO).

Mediante la simulación se observó que el porcentaje de AO removido tiene una mayor sensibilidad a los cambios de concentración inicial antes de llegar al máximo. Se compara la experimentación con la simulación, observando que ambos se aproximan entre sí. Esto justifica con mayor seguridad al modelo de Freundlich de tercer orden como el más adecuado; con respecto a los que también fueron estudiados para la adsorción de AO en MgO(2 %)-CA.

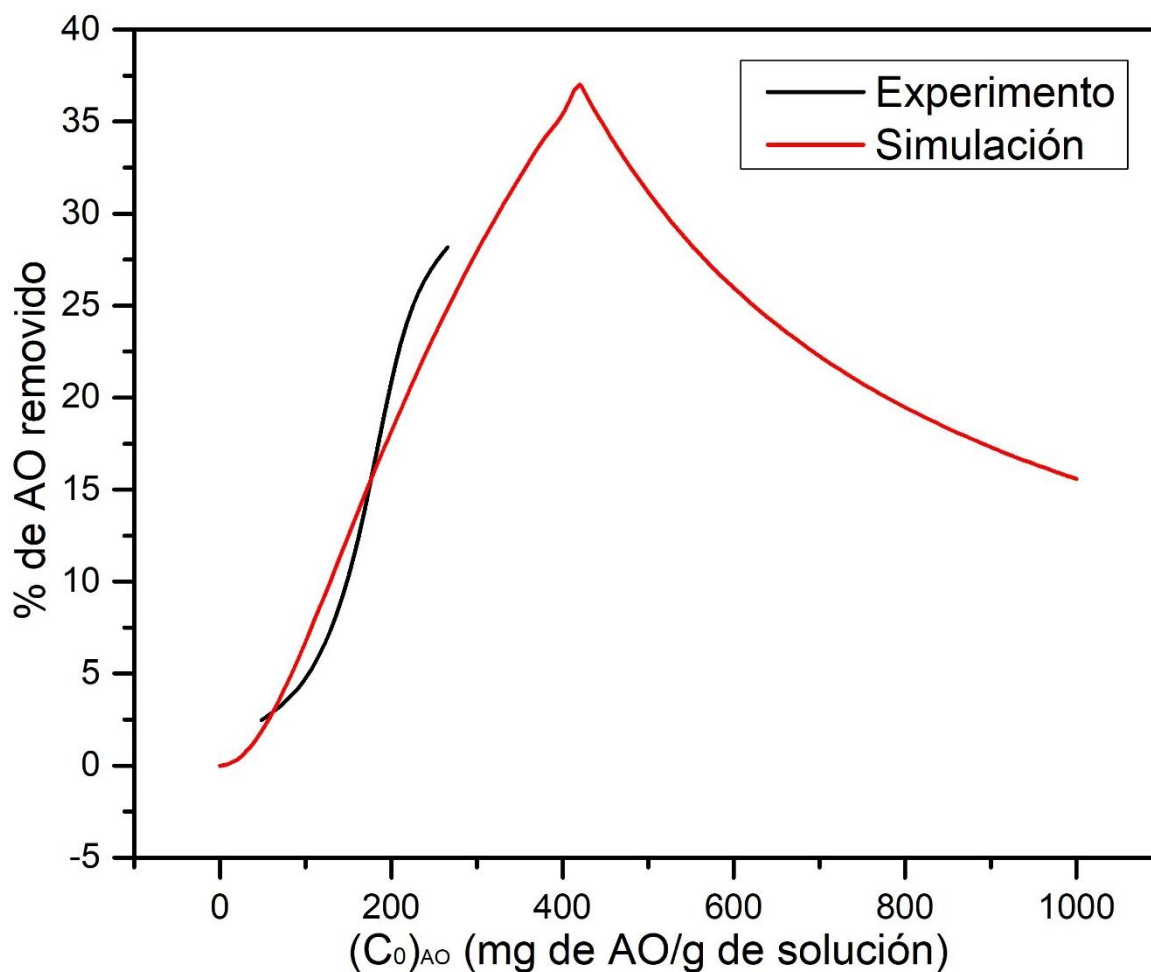


Fig. 45: Simulación del % de AO removido respecto la concentración inicial a 23.5°C.

4.7 Comparación con otros materiales para la adsorción de ácido oleico (AO).

En la Tabla. 5 se presenta una de las alternativas que se pueden considerar en la remoción de AO. Mostrando que las hidrotalcitas (ZnAl-Ce(0.06)) remueven una mayor cantidad de AO, sin embargo, su costo de producción es más elevado con respecto a los MgO(X)-CA. A pesar de que, las hidrotalcitas muestran remueven una mayor cantidad de AO; no es suficiente para que salga rentable. La producción de MgO(X)-CA es económicamente más rentable debido a que parte de desecho de coco (de nulo valor económico) y Ac-Mg (3.3 \$/g ⁴⁵).

Tabla. 5: Diferentes materiales usados en la adsorción de AO.

Material	ZnAl-Ce(0.06)	MgO(2 %)-CA
(Co)AO (mg /g)	109.9145	109.9145
(% AO)_{removido}	26.5183	18.8733

4.8 Discusión general de resultados

La síntesis de los adsorbentes MgO(X)-CA por el método de un sólo paso, propuesto en este trabajo, permitió obtener materiales con diferentes grupos funcionales básicos (Fig. 35, Fig. 38 y Tabla 1), en comparación con otros materiales reportados en la literatura sintetizados por métodos diferentes ^{27, 18, 8}. Estas propiedades básicas mejoradas de los materiales, permiten tener mayor afinidad por moléculas con carácter ácido, como lo son los ácidos grasos libres, usualmente presentes en los aceites vegetales o grasas animales que se usan como materia prima para la producción de biodiésel.

En diversos estudios anteriores se utilizaba un método de incorporación de óxidos metálicos llamado “post-síntesis” donde primero se sintetiza la matriz de CA y posteriormente, por impregnación, se incorpora el precursor del óxido metálico ²². Este método promueve la formación de especies aglomeradas del óxido metálico, lo cual afecta las propiedades de la matriz de CA. En esta tesis se propuso incorporar el óxido metálico en la matriz de CA en un sólo paso, impregnando primero el Ac-Mg en el endocarpio de coco deslignificado, seguido de la carbonización a 700°C. Este método de síntesis permite preservar en gran medida las propiedades de la matriz de CA (Fig. 35-38) ²². En los materiales MgO(X)-CA se identificó la presencia de especies de MgO en la matriz de CA (Fig. 35 y Fig. 38) confirmando que la

carbonización efectuada a 700°C permite obtener este adsorbente en una sola etapa de calcinación.

Durante la etapa de carbonización del endocarpio de coco, se presenta una pérdida de materia como consecuencia de la evaporación de H₂O, degradación de compuestos orgánicos, pérdida de volátiles y la carbonización (Fig. 37). Al momento de carbonizar a 700°C el endocarpio de coco impregnando con Ac-Mg, se obtienen rendimientos que van desde el 20 al 26% (Tabla 1) lo cual es muy aproximado al rendimiento esperado obtenido por TGA ²⁷.

En los adsorbentes MgO(X)-CA se confirmó por FT-IR la presencia de grupos funcionales tanto ácidos como básicos en su superficie. Predominando los de naturaleza básica (Tabla 1), asociados principalmente con MgO, enlaces dobles C=C (anillos aromáticos ²³), cetonas (quinonas y pironas ²⁷) y alcoholes secundarios (Fig. 13 y 38) ²³. Mientras que los grupos de naturaleza ácida se presentan en menor abundancia relacionados con la presencia de anhídridos (Fig. 13 y 38) ^{23, 27} (Tabla 1).

Los adsorbentes mantuvieron la morfología rocosa típica de los materiales CA (MEB) y permitieron una buena distribución del MgO en la matriz carbonosa (Fig. 39-41). Indicando que las condiciones implementadas para la síntesis de estos adsorbentes ofrecieron ventajas en comparación con otros materiales sintetizados mediante diferentes procesos; además de dar lugar a materiales adsorbentes porosos con propiedades típicas del CA ⁷ (Fig. 12 y 38).

Los adsorbentes MgO(X)-CA mostraron capacidad para la remoción de AO, lo cual se puede asociar con sus propiedades básicas mejoradas, en comparación con el CA. De los materiales MgO(X)-CA que se estudiaron en esta tesis, el que proporcionó una mayor remoción de AO fue el adsorbente MgO(2 %)-CA (Tabla 3 y Fig. 42). Debido a que proporciona la suficiente basicidad para remover una cierta cantidad AO sin afectar en gran medida las propiedades de la matriz de CA ²⁷.

Los resultados de los experimentos de adsorción llevados a cabo con el material MgO(2 %)-CA a diferentes concentraciones de AO, ajustaron satisfactoriamente a una isoterma de Freundlich de tercer orden (Fig. 43, Fig. 44 y Fig. 45) (Tabla 4). Siendo una adsorción de tipo física con un potencial de adsorción de 1877.0342 mg AO removido/g_{CA} (Tabla 4) con ayuda del modelo de Dubinin-Radushkevich. Mediante las ecuaciones de diseño (12-13) se obtuvo un valor

preliminar del máximo porcentaje de AO removido, que corresponde a un 37% con una concentración inicial de 421.6 mg/g (Fig. 45), a una temperatura de 23.5°C y una fracción adsorbente correspondiente a 0.0833. Esto es una excelente remoción para un pretratamiento de AO, la cual se puede incrementar si se baja la temperatura ¹⁵ y se incrementa la fracción adsorbente utilizada. Si bien la capacidad de remoción obtenida para el adsorbente MgO(2 %)-CA, bajo las mismas condiciones experimentales fue menor que el obtenido con el material tipo hidrotalcita ZnAl-Ce(0.06) (Tabla 5). Los precursores usados en la síntesis de las hidrotalcitas ²⁷ son más caros comparados con los materiales para la síntesis de los MgO(X)-CA usados en esta tesis.

5. CONCLUSIONES

- El método de síntesis de un sólo paso propuesto en esta tesis, permite la obtención de materiales híbridos MgO(X)-CA con el MgO bien disperso en la matriz de carbono.
- Los materiales MgO(X)-CA presentan diversos tipos de grupos funcionales superficiales, en mayor proporción de tipo básico tales como, enlaces dobles C=C, cetonas y alcoholes secundarios. Estos grupos presentes en la superficie junto con las especies de MgO, proporcionan a los materiales un carácter primordialmente básico que lo hace apropiado en la adsorción de especies ácidas.
- De los materiales MgO(X)-CA que se estudiaron en esta tesis, el que proporcionó una mayor remoción de AO fue el adsorbente MgO(2 %)-CA debido a que proporciona la suficiente basicidad para remover una cierta cantidad AO sin afectar en gran medida las propiedades de la matriz de CA.
- El fenómeno de adsorción de AO sobre el adsorbente MgO(2 %)-CA puede ser explicado por una isoterma de Freundlich de tercer orden y una constante de adsorción de $0.0001 \text{ (mg de AO removido/g}_{CA}\text{)(g de solución/mg de AO)}^3$ a 23.5°C.
- Mediante una combinación entre el modelo de Dubinin-Radushkevich con Freundlich se pudo estimar que la adsorción es de tipo físico con una remoción máxima de AO del 37% a 23.5°C partiendo de una concentración inicial de 421.6 mg/g.
- Las hidrotalcitas son una opción atractiva para la remoción de AO vía adsorción, sin embargo, su costo de producción es mayor con respecto a los materiales MgO(X)-CA; debido a que estos últimos parten de desechos de coco renovables de prácticamente nulo valor económico.

6. RECOMENDACIONES

De acuerdo a lo analizado y discutido en los resultados, como recomendaciones para trabajos futuros se propone:

- Hacer experimentos con concentraciones iniciales de AO superiores a 260 mg/g para validar con mayor seguridad la simulación del modelo termodinámico y así comprobar si hay o no la existencia de una multicapa en la superficie de los CA cuando se llena la monocapa.
- Caracterizar los materiales MgO(X)-CA por fisisorción de N₂ para estimar de forma más precisa el área superficial y estimar el grado de error que tiene el número de yodo (N_{I2}) con respecto a la fisisorción de N₂.
- Estudiar la cinética de adsorción para la adsorción de AO en MgO(2 %)-CA para así estimar el tiempo aproximado que toma llegar al equilibrio.
- Caracterizar los materiales MgO(X)-CA por microscopía electrónica de transmisión (MET) para obtener información adicional sobre la morfología en los adsorbentes.
- Medir las concentraciones de AO mediante el uso de un espectrofotómetro para así tener un valor con un menor grado de incertidumbre.
- Experimentar con diferentes condiciones de experimentación (agitación, temperatura y fracción adsorbente) y correlacionar cada una de estas variables con la calidad final de la adsorción.
- Establecer una metodología para poder reutilizar los materiales MgO(X)-CA en la adsorción de AO.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Sytar, O., & Prasad M.N.V. (2016). Trace element contaminated lands in ukraine. En Bioremediation and Bioeconomy(p. 10). Ukraine : ELSEVIER.
2. Wade, L.G., & Simek J.W. (2017). Lípidos. En Química orgánica(pp. 1269-1270). Ciudad de México : Pearson .
3. Díaz, M.G., Hernández, J.G., & Tamayo, Y.M. (2013). Estudio de la obtención de biodiésel a partir de aceite comestible usado. Tecnología Química, 33, pp. 162-169.
4. Clowutimon, W., Kitchaiya, P., & Assawasaengrat, P. (2011). Adsorption of Free Fatty Acid from Crude Palm Oil on Magnesium Silicate Derived from Rice Husk. Engineering Journal, 15, pp. 15-26.
5. Morero, B., Gropelli, E. & Campanella E.A. (2010). Revisión de las principales tecnologías de purificación de biogás. Ciencia y Tecnología, 10, p. 191.
6. Sahota S., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Priyanka S., Vijay V., Sahay A., Vijay V.K. & Thakur I.S. (2018). Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. Bioresource Technology, 1, pp. 79-88.
7. Carriazo, J. G., Saavedra, M. J., & Molina, M. F. (2010). Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo. Educación Química, 21, p. 224.
8. Ospina, V.M., Buitrago R. & López D.P. (2014). Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. Tecno Lógicas, 17, p. 77.
9. Yang, J., Gu, F. N., Wang, H. J., Zhou, Y., Yang, J. Y., Wu, Z. Y., & Zhu, J. H. (2009). The metal-incorporated mesoporous carbon with high performance in capture and

- degradation of volatile nitrosamines. *Catalysis Today*, 148, pp.88-96.
10. Cortes, W. G. (2011). Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *TECNO ESUFA*, 16, pp. 41-46.
11. Chávez, M., & Domine, M.E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4, pp.15-46.
12. Faba, L., Díaz, E., & Ordoñez, S. (2014). Transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación. *Madera y bosques*, 20, pp.11-24.
13. Niño, L., Acosta, A., & Gelves, R. (2013). Evaluation of chemical pretreatments for enzymatic hidrolisis of lignocellulosic residues cassava (*Manihot esculenta* Crantz). *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 69, pp.317-326.
14. Grisales, A.L., & Rojas, W. (2016). Obtención de carbón activado a partir de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales. *Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira*.
15. Gilbert, W. (1987). *Fisicoquímica*. Maryland: Pearson.
16. Penedo, M., Michel, E., Vendrell, F., & Salas, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35, pp. 73-91.
17. Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Ingenierías Universidad de Medellín*, 14, pp.105-120.

18. Rengga, W.D.P., Seubsai, A., Roddecha, S., Yudistira, A., & Wiharto, A.D. (2008). Isotherm adsorption of free fatty acid in waste cooking oil used activated carbon of banana peel as bio-adsorbent. *Journal of Physics Conference Series*, 1918, pp.1-6.
19. Blanco, D.A., Giraldo, L., & Moreno, J.C. (2010). Aplicación de la ecuación Dubinin-Radushkevich-Kaganer en la adsorción de catecol, resorcinol e hidroquinona desde soluciones acuosas sobre carbón activado. *Revista Colombiana de Química*, 39, pp. 237-246.
20. Cabrera, D.A., González, H., & Gutiérrez, A. (2018). Diseño de catalizadores ZnAl-Zr tipo hidrotalcita para la transesterificación de aceite de soya. Morelia: División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH.
21. Shou, K., Li, L., Ma, X., Mo, Y., Chen, R., & Li, H. (2018). Activated carbons modified by magnesium oxide as highly efficient sorbents for acetone. *RSC Advances*, 8, pp. 2922-2932.
22. Altamirano, J.L., González, H., Chávez, M.C., Béjar, M.A., & Cuevas, R. (2018). Estudio de las Propiedades Fisicoquímicas y Capacidad de Adsorción de gases Ácidos de Materiales Híbridos ZnO-Carbón Activado. *Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales*, 14, pp.2448 -6892.
23. Saleh, M., Ashri, W.M., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, pp.143-151.
24. Hincapié, G., Cardona, S., & Ríos, L.A. (2018). Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azóico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso. *Ingeniería y Desarrollo*, 36, pp. 97-118.

25. Alcauter, J.A., González, H., & Tututi, E. (2022). Síntesis hidrotérmica, caracterización y actividad catalítica de materiales KIT-6 funcionalizados con grupos sulfónicos. Morelia, Michoacán: UMSNH.
26. Oi, L. E., Choo, M.-Y., Lee, H. V., Rahman, N. A., & Juan, J. C. (2019). Mesoporous and other types of catalysts for conversion of non-edible oil to biogasoline via deoxygenation. *Sustainable Bioenergy*, pp. 257-281.
27. Altamirano, J.L., Chavéz, M.C., & González, H. (2020). Síntesis y caracterización de un híbrido de carbón activado y óxido de zinc. Morelia, Michoacán: UMSNH.
28. Torres, C., González, F., & Criado, J.M. (1977). Descomposición térmica de formiatos y acetatos de metales alcalinotérreos: su relación con la actividad catalítica de los carbonatos de dichos metales en la reacción de descomposición de los ácidos fórmico y acético en fase vapor. Sevilla: Universidad de Sevilla.
29. SECOFI. (2011). Determinación del número de yodo en muestras de carbones activados empleados en la refinación de azúcar, Ciudad de México, DOF.
30. Mianowski, A., Owczarek, M., & Marecka, A. (2007). Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number. *Energy Source Part A*, 9, pp. 839-850.
31. Rodríguez, P., Giraldo, L., & Moreno, J.C. (2013). Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni(II) adsorption from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 286, pp. 29-172.
32. Burg, P., & Cagniant, D. (2008). Characterization of Carbon Surface Chemistry. *Chemistry and Physics of carbon*, pp.29-172.
33. BRUKER. (2020). FT-IR Principios. 30 08 2020, de BRUKER Sitio web: <https://www.bruker.com/es/products/infrared-near-infrared-and-raman->

[spectroscopy/ftir-basics.html#:~:text=FT%2DIR%20FAQ-,Acerca%20de%20la%20espectroscop%C3%ADa%20FT%2DIR%3A,se%20convierte%20en%20vibraci%C3%B3n%20molecular.](#)

34. METTLER TOLEDO. (2020). Reflectancia total atenuada (ATR). 15 07 2020 , de METTLER TOLEDO Sitio web: https://www.mt.com/mx/es/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html.
35. SCAI. (2016). Microscopía Electrónica de Barrido. 15 07 2020, de SCAI Sitio web: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>.
36. ThermoFisher Scientific. (2020). Espectroscopía de Energía Dispersiva . 28 03 2020 , de ThermoFisher Scientific Sitio web: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html#:~:text=La%20espectroscopia%20de%20rayos%20X,qu%C3%ADmica%20Fan%C3%A1lisis%20elemental%20de%20materiales>.
37. García, L. (2018). Determinación de ácidos grasos libres en una grasa natural. En Manual de Prácticas para el Laboratorio de Química Analítica(pp. 35-38). Morelia, Michoacán: UMSNH.
38. Boehm, H.P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon, 40, pp. 145-149.
39. Ilgen, O. (2014). Adsorption of oleic acid from sunflower oil on Amberlyst A26 (OH). ELSEVIER, 118, pp. 69-74.
40. Industrias Peñoles . (2022). Óxido de Magnesio. 06 02 2022, de Industrias Peñoles Sitio web: <https://www.penoles.com.mx/productos/oxido-de-magnesio>.

41. Ghalehkhondabi, V., Fazlali, A., & Ketabi, K. (Enero 2021). Synthesis and characterization of modified activated carbon (MgO/AC) for methylene blue adsorption: optimization, equilibrium isotherm and kinetic studies. Water Science & Technology, 83, pp.1548-1565.
42. Grupo ImaCris. (2006). Espectroscopía Infrarroja. septiembre 28, 2006, de Grupo ImaCris Sitio web: <https://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm#:~:text=Pueden%20distinguirse%20dos%20categor%C3%ADas%20b%C3%A1sicas,%C3%A1ngulo%20que%20forman%20dos%20enlaces>.
43. Huo, E., Lei, H., Liu, C., Zhang, Y., Xin, L., Zhao, Y., Qian, M., Zhang, Q., Lin, X., Wang, C., Mateo, W., Villota, E.M., & Ruan, R. (2020, julio 26). Jet fuel and hydrogen produced from waste plastics catalytic pyrolysis with activated carbon and MgO. Science of The Total Environment, 727, pp.1-11.
44. Cortez, P.M.M. (2020). Análisis de los espectros de infrarrojo. enero 10,2020, de Cortez, P.M.M Sitio web: <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1023/743/1/Cap%206%20Análisis%20de%20los%20espectros%20de%20infrarrojo.pdf>
45. Mercado libre. (2022). Acetato de Magnesio. 2022, de Mercado libre Sitio web: https://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-656786524-acetato-de-magnesio-r-a-de-500-g-fagalab-JM?matt_tool=47634512&matt_word=&matt_source=google&matt_campaign_id=15700894058&matt_ad_group_id=145960969852&matt_match_type=&matt_network=g&matt_device=c&matt_creative=619538684828&matt_keyword=&matt_ad_position=&matt_ad_type=pla&matt_merchant_id=143840195&matt_product_id=MLM656786524&matt_product_partition_id=1730485668402&matt_target_id=pla-1730485668402&gclid=Cj0KCQjwj7CZBhDHARIsAPPWv3dUlf7x51aYB6mpG1oI9M8xDyCVCSdLiMdCdeY_793TdeeMC_o4KwgaAieZEALw_wcB

46. Prías, J.J., Echeverry, N.A., & Ariza, H . (2015, diciembre). Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en electrónica. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas , Físicas y Naturales*, 39, pp.444-449.