



**Obtención de Carbones Activados a partir del Residuo Sólido Producto de la Hidrólisis
de Pergamino de Café y Bagazo de Caña Panelera**

Katherine Fernández Pinto

Trabajo de Grado para Optar por el título de Ingeniero Químico

Director

Debora Alcida Nabarlatz

Ph.D. en Ingeniería Química

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga**

2019



Dedicatoria

A Dios, por permitirme alcanzar esta meta y ser mi fiel compañía de vida.

*A ti madre, por ser mi ejemplo de vida, darme el mejor regalo, la educación, enseñarme que
todo en la vida se alcanza con disciplina y esfuerzo, esto es por ti y para ti.*

*A mis abuelitos, por ser la fuente de amor y nobleza más pura, educarme, estar conmigo
siempre y ayudarme a ser la mujer que soy y seré.*

*A mis hermanos, por compartir mis sueños, ser los culpables de mis mayores alegrías y mejores
peleas.*

A mi familia por animarme y acompañarme en este camino.

*A todos mis amigos de vida quienes compartieron conmigo sus alegrías, tristezas y experiencias
vividas.*

Katherine Fernández Pinto



Agradecimientos

A mi directora Debora Nabarlatz por su confianza y acompañamiento para llevar a cabo este proyecto de investigación.

A Rolan, por su orientación, tiempo y experiencia, por enseñarme un poco de lo que es la investigación y pensar en solucionar de una forma independiente los problemas.

A todos los profesores que estuvieron en este largo camino, sin su conocimiento esto no habría sido posible.

A lo mejor que me dejó la universidad, mis amigos de vida, gracias por los momentos compartidos, por sus palabras de aliento en las adversidades y por hacer de esta etapa una de las mejores.

A todos los miembros del grupo de investigación INTERFASE por su colaboración y momentos compartidos en las largas jornadas en Guatiguará.

Al grupo de investigación CICTA y CICAT por su colaboración en el préstamo de equipos utilizados y análisis de datos durante la investigación.

A mí querida alma mater “UIS” por ser una gran institución educativa.

A la decanatura de la Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas por brindarme su apoyo económico en el Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC-3).



Tabla de Contenido

Introducción.....	13
1. Antecedentes	15
1.1 Biomasa Residual y Extracción de XOs	15
1.2 Activación.....	17
1.3 Adsorción de Compuestos con Carbones Activados	18
2. Objetivos	20
2.1 Objetivo General	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. Metodología	21
3.1 Materiales.....	21
3.2 Materia Prima	21
3.3 Activación.....	22
3.4 Caracterización de los Carbones Activados.....	23
3.4.1 Adsorción de azul de metileno.....	23
3.4.2 Isotermas de adsorción de N ₂	24
3.4.3 Punto cero de carga.....	24
3.5 Estudio de la Adsorción de Compuestos Fenólicos presentes en los Hidrolizados de Pergamino de Café.....	24
3.5.1 Cinética de adsorción.....	25
3.5.2 Isotermas de adsorción.....	25
4. Resultados y Discusión.....	26



4.1 Caracterización de la Materia Prima.....	26
4.2 Activación Química para la Producción de Carbones Activados	27
4.3 Capacidad de Adsorción de Azul de Metileno a un solo punto.....	29
4.4 Características Superficiales	30
4.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	30
4.4.2 Distribución de tamaño de poro	31
4.4.3 Área superficial específica BET	32
4.4.4 Punto cero de carga.....	33
4.5 Cinética de Adsorción.....	34
4.6 Isotermas de Adsorción	36
Conclusiones.....	38
Referencias Bibliográficas.....	40
Apéndices	48

Lista de Tablas

Tabla 1. Caracterización textural de las biomasas originales y los residuos sólidos luego de la autohidrólisis del pergamino de café y bagazo de caña panelera, así como de los carbones activados CAP500.3.60 y CAB500.3.60	32
Tabla 2. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para la adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café utilizando el CAP500.3.60 como adsorbente. Relación: 1 mg CA/mL de solución. Agitación: 600 rpm, Temperatura: 25°C. Concentración: 25mg/mL de hidrolizado en solución.	35
Tabla 3. Parámetros de las isothermas de adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café utilizando CAP500.3.60 como adsorbente. Agitación: 800 rpm, Temperatura: 25°C, Tiempo de contacto: 1 h.	37



Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de la metodología llevada a cabo en el presente estudio.	21
Figura 2. Curvas TGA y DTG del pergamino de café original (a) e hidrolizado (SHPC) (b)	26
Figura 3. Curvas TGA y DTG del bagazo de caña original (a) e hidrolizado (SHBC) (b).	27
Figura 4. Rendimiento de carbones activados obtenidos por activación química con H_3PO_4 del residuo hidrolizado de pergamino de café (a) y del residuo hidrolizado de bagazo de caña (b)..	28
Figura 5. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de AM de los carbones activados del residuo sólido hidrolizado de pergamino de café (a) y bagazo de caña (b). Concentración inicial de 620 ppm de AM, agitación constante de 800 rpm durante 30 min, pH: 7,28.	29
Figura 6. a) Isotermas de adsorción de N_2 del CAP500.3.60, b) Isotherma de adsorción de N_2 del CAB500.3.60. Temperatura: 500°C, relación de impregnación de 3g de H_3PO_4 /g precursor, 60 min de activación.	31
Figura 7. Cinética de adsorción de los compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café usando el CAP500.3.60 como adsorbente. Relación: 1 mg CA/mL de solución. Agitación: 600 rpm, Temperatura: 25°C. Concentración: 25mg/mL de hidrolizado en solución.	34
Figura 8. Isotermas de adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café durante la adsorción con CAP500.3.60. Agitación: 800 rpm, Temperatura: 25°C, Tiempo de contacto: 1 h.	36



Lista de Apéndices

Apéndice A. Estado del Arte para la Obtención de XO's por medio de Autohidrólisis.....	48
Apéndice B. Resultados Reportados en la Literatura de las Condiciones de Activación y las Características de Carbones Activados a partir de Bagazo de Caña y Pergamino de Café.....	49
Apéndice C. Modelos Cinéticos de Pseudo Primer y Segundo Orden	50
Apéndice D. Isotermas de Adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips	50
Apéndice E. Condiciones del proceso de autohidrólisis y caracterización de los sólidos obtenidos luego de la extracción.	51
Apéndice F. Protocolos de operación (Ramírez, 2013).....	52
Apéndice G. Curva de Calibración de AM.....	58
Apéndice H. Cuantificación de Polifenoles Totales usando el Reactivo de Folin-Ciocalteu.....	58
Apéndice I. Curva de Calibración para la Cuantificación de Compuestos Fenólicos Totales	60
Apéndice J. Isotermas de Adsorción-desorción de N ₂ de los Residuos Sólidos Hidrolizados de Pergamino de Café y Bagazo de Caña.....	61
Apéndice K. Distribución de Tamaño de Poro de los Carbones Activados	61
Apéndice L. Punto Cero de Carga del CAP500.3.60	62
Apéndice M. Porcentaje de Remoción de Compuestos Fenólicos Presentes en el Hidrolizado de Pergamino de Café con el CAP.500.3.60	62



RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DEL RESIDUO SÓLIDO PRODUCTO DE LA HIDRÓLISIS DE PERGAMINO DE CAFÉ Y BAGAZO DE CAÑA PANELERA

AUTOR: Katherine Fernández Pinto^{**}

PALABRAS CLAVE: Autohidrólisis, Pergamino de café, Bagazo de caña panelera, Activación química, Carbón activado, Azul de metileno, Compuestos fenólicos.

DESCRIPCIÓN: Se realizó un proceso de producción de carbones activados partir del residuo sólido producto de la autohidrólisis del pergamino de café y bagazo de caña panelera, mediante activación química con H_3PO_4 utilizando atmósfera inerte con N_2 . Las variables de activación estudiadas fueron el tiempo de activación y la relación de impregnación. Los carbones fueron caracterizados mediante adsorción de azul de metileno, isothermas de adsorción-desorción de N_2 y punto cero de carga. Los carbones obtenidos presentaron una capacidad de adsorción de 552 y 526 mg de AM/g de CA bajo las condiciones de proceso de 3 g H_3PO_4 /g precursor y 60 min de activación, así como un desarrollo del área superficial específica hasta 1197 y 940 m^2/g para el residuo hidrolizado de pergamino de café y bagazo de caña panelera, respectivamente.

El carbón activado con mejores características texturales fue utilizado como adsorbente en pruebas de adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café. Los datos experimentales se utilizaron para ajustar diferentes modelos de cinética e isothermas de adsorción, donde se evidenció que el carbón activado a partir de pergamino de café obtenido con un tiempo de activación de 60 min y una relación de impregnación de 3g H_3PO_4 /g precursor, presenta una capacidad máxima de adsorción en el equilibrio de 244,07 mg/g equivalente a un porcentaje de remoción de 21,7%p/p de compuestos fenólicos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.



ABSTRACT

TITLE: OBTAINING ACTIVATED CARBONS FROM SOLID WASTE PRODUCT OF THE HYDROLYSIS OF COFFEE PARCHMENT AND PANELA CANE BAGASSE.

AUTHOR: Katherine Fernández Pinto^{**}

KEYWORDS: Autohydrolysis, Coffee parchment, Cane bagasse, Chemical activation, Activated carbon, Methylene blue, Phenolic compounds.

DESCRIPTION: A production process of activated carbons was carried out from solid waste product of the autohydrolysis of coffee parchment and panela cane bagasse through chemical activation with H_3PO_4 using an inert atmosphere with N_2 . The activation variables studied were the activation time and the impregnation ratio. The carbons were characterized by adsorption of methylene blue, N_2 adsorption-desorption isotherms and zero charge point. The resulting carbons had an adsorption capacity of 552 and 526 mg of AM/g de CA under process conditions of 3 g H_3PO_4 /g precursor and 60 min of activation, as well as a development of the specific surface area up to 1197 and 940 m^2/g for the hydrolyzed coffee parchment and panela cane bagasse residue, respectively.

The activated carbon with better textural characteristics was used as an adsorbent in adsorption testing of phenolic compounds presented in the coffee parchment hydrolyzate. The experimental data were used to adjust different models of kinetics and adsorption isotherms; it was demonstrated that the activated carbon from coffee parchment obtained with an activation time of 60 min and an impregnation ratio 3g H_3PO_4 /g precursor showed a maximum adsorption capacity at the equilibrium of 244,07 mg/g equivalent to a removal percentage of 21.7% p/p of phenolic compounds.

* Bachelor thesis

** Facultad de Ingeniería Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Introducción

Colombia es una fuente importante de biomasa residual lignocelulósica, debido a que el 44,7% de las hectáreas de superficie continental del país, se destinan a la actividad agropecuaria (Escalante et al., 2010). Dentro del grupo de investigación INTERFASE se han realizado trabajos de investigación en torno a la utilización y valorización de residuos agroindustriales producidos en el Departamento de Santander, tales como el pergamino de café y el bagazo de caña, los cuales son generados durante la producción del café y la panela, alcanzando a nivel departamental 110,828 Ton/año y 1,135,870 Ton/año de residuos lignocelulósicos, respectivamente (Escalante et al., 2010). Los residuos lignocelulósicos son de interés a nivel mundial para su uso tecnológico como fuente renovable de alimentos y biocombustibles (Carvalho et al., 2013) debido a ser fuentes ricas en celulosa y hemicelulosa. En la actualidad han surgido estudios que aprovechan el xilano contenido en la hemicelulosa para la producción de xilooligosacáridos (XOs) para su aplicación como aditivos en la industria alimentaria como prebióticos (Surek & Buyukkileci, 2017).

La autohidrólisis es uno de los métodos preferidos para la extracción de la hemicelulosa, por su eficiencia y sencillez (Surek & Buyukkileci, 2017); sin embargo, producto de este tratamiento se solubiliza entre el 20-35%p/p de masa inicial, donde el 65-80%p/p de masa inicial restante permanece como residuo sólido (este porcentaje depende de la biomasa y condiciones de proceso) (Sandoval & Viviescas, 2017). Esta fase sólida residual tiene un alto contenido de celulosa y lignina, la cual puede ser utilizada para la producción de pulpa de celulosa y azúcares fermentables o combustible (Carvalho et al., 2013), bioetanol (Baêta et al., 2016), carbones activados (Juang, Wu, & Tseng, 2002), metano (Baêta et al., 2016), entre otros.

Por otro lado, en el licor generado luego de la autohidrólisis de biomasa residual se encuentran



productos indeseados generados por la descomposición de azúcares (como lo son el furfural, hidroximetilfurfural y el ácido acético), así como otros productos derivados de la degradación de la lignina y compuestos fenólicos procedentes de los pretratamientos (Nabarlatz, 2007). La presencia de estas impurezas actúan como inhibidores de la fermentación de los XO, lo cual se puede superar mediante la purificación del hidrolizado antes de la fermentación (Aachary & Prapulla, 2011). Adicionalmente, estas impurezas pueden inhibir sus características prebióticas en el cuerpo humano, tales como el crecimiento de bacterias probióticas beneficiosas, la mejora en la absorción de calcio, la producción de ácidos grasos de cadena corta, la reducción del riesgo de cáncer de colon y la disminución de lesiones de úlcera estomacal (Bian et al., 2013). Asimismo, los licores deben ser purificados para alcanzar el nivel de pureza requerido a nivel comercial, el cual está en el rango del 75-95% p/p seco (Gullón, Domínguez, & Parajó, 2006). Es por ello, que la adsorción con carbón activado surge como una alternativa para la eliminación de compuestos no deseados, debido a que se ha demostrado que el tratamiento con carbones activados es un proceso eficaz para eliminar impurezas de los productos de carbohidratos (Couteau & Mathaly, 1998), así como la decoloración de soluciones de azúcar y XO (Nabarlatz, 2007).

Por lo anterior, en el presente trabajo de investigación se pretende producir y caracterizar carbones activados, a partir del residuo sólido hidrolizado de la autohidrólisis de pergamino de café y bagazo de caña panelera mediante activación química con H_3PO_4 , evaluando la aplicación de los mismos para la adsorción de compuestos no deseados presentes en el hidrolizado de pergamino de café.



1. Antecedentes

1.1 Biomasa Residual y Extracción de XOs

En Colombia se producen alrededor de 1.514.877 Ton/año de caña panelera y 942.327 Ton/año de café (Escalante et al., 2010). Como resultado de esta producción en el país se generan en promedio 4,8 toneladas de residuos lignocelulósicos por tonelada de producto principal (Escalante et al., 2010). El bagazo, las hojas secas y el cogollo son los residuos lignocelulósicos generados por la caña panelera, mientras que la pulpa, el pergamino de café y los tallos son originados por la agroindustria del café. En este sentido, anualmente en el país se generan 5.680.790 Ton de bagazo de caña panelera y 193.460 Ton de pergamino de café (Escalante et al., 2010). Estos residuos lignocelulósicos están compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa (Gullón et al., 2006).

La hemicelulosa está compuesta esencialmente por xilano, un polímero compuesto en su mayoría por monómeros de xilosa. Los XOs son oligómeros con su estructura central de xilosa, cuya incorporación como aditivos alimenticios añade propiedades fisiológicas benéficas para el cuerpo humano, incluyendo el mejoramiento de las funciones intestinales, la absorción de calcio y el metabolismo de los lípidos, protección contra enfermedades cardíacas y efectos positivos en la piel, la sangre y el sistema inmunológico (Carvalho et al., 2013). El xilano puede ser extraído de la biomasa por técnicas como explosión a vapor, hidrólisis ácida, hidrólisis básica, hidrólisis enzimática y autohidrólisis o tratamiento térmico, siendo esta última la más destacada (Vásquez et al., 2005). La autohidrólisis consiste en la despolimerización hidrolítica de la hemicelulosa a oligosacáridos de cadena larga para así fraccionarse en oligómeros de cadena corta, monosacáridos y productos de degradación como el furfural, por medio de reacciones sucesivas



sin afectar significativamente los polímeros de celulosa y lignina (Ligero, Johannes, Vega, & Jan, 2011). Al realizar el proceso hidrotérmico de autohidrólisis se encuentran en los hidrolizados de biomasa residual compuestos indeseados, que se pueden clasificar en cuatro grupos: compuestos derivados de azúcares (CDA), entre los que se destacan el furfural, hidroximetilfurfural (HMF) y el ácido acético, compuestos derivados de lignina (CDL) con presencia significativa de ácido gálico y vainillina, compuestos que contienen nitrógeno (CCN) siendo mayormente aminas y ácidos grasos (AG) (Garrote, Falqué, Domínguez, & Parajó, 2007).

De acuerdo al estudio realizado por *Gil Garrote, 2007* el proceso de autohidrólisis causa una solubilización sustancial de las materias primas (21 y 36,2%p/p de cáscaras de arroz y mazorca de maíz respectivamente), produciendo componentes volátiles (principalmente furfural y HMF) y componentes no volátiles (Garrote et al., 2007). Así mismo, en las cáscaras de arroz y mazorcas de maíz se obtuvo un 48,3 y 37,3%p/p de hidrolizado con presencia de CDL y CDA como el ácido acético y furfural (Parajó, Garrote, Cruz, & Domínguez, 2004). Igualmente, para el hidrolizado de grano gastado de la cervecería se ha reportado la presencia de CDA, entre los que se destacan el furfural, ácido acético y fórmico (Carvalho, Esteves, Parajó, Pereira, & Gírio, 2004; Kabel et al., 2002). En el caso del pergamino de café (PC) y bagazo de caña panelera (BC) se observa que el rango de material soluble está entre el 20-35%p/p respecto a la biomasa inicial (Sandoval & Viviescas, 2017), con presencia de compuestos indeseados como los monosacáridos y furfural. En el Apéndice A se complementa la información de algunos estudios reportados en la literatura.

La fracción soluble y la presencia de compuestos indeseados dependen de la naturaleza de la biomasa y las condiciones del proceso, debido a que en el proceso de hidrólisis se generan una serie de reacciones en serie cuyas variables más influyentes en la selectividad son el tiempo de



reacción y la temperatura (Kabel et al., 2002). El sólido remanente producto del tratamiento hidrotérmico tienen un alto contenido de celulosa y lignina, las cuales pueden separarse y ser aplicadas en la producción de pulpa de celulosa (Carvalho et al., 2013), azúcares fermentables o combustible (Carvalho et al., 2013), bioetanol y metano (Baêta et al., 2016), carbones activados (Juang et al., 2002), biosorbentes y mejorador de suelos (Namazi, Jia, & Allen, 2010), entre otros.

1.2 Activación

El residuo sólido producto de la hidrólisis rico en celulosa y lignina (Sandoval & Viviescas, 2017) puede ser usado como materia prima para la producción de carbones activados. Las propiedades físico-químicas y la textura porosa de los carbones activados (CAs) dependen de la naturaleza del precursor y del proceso de activación, el cual se puede llevar a cabo mediante activación química y activación física (Lov et al., 2017).

La activación física usualmente se lleva a cabo en dos etapas, la carbonización del precursor y la gasificación del carbonizado. En la etapa de carbonización se eliminan elementos como el hidrógeno y oxígeno del precursor en atmósfera inerte para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria (Torné, 2007). En la gasificación el carbonizado se expone a una atmósfera oxidante que elimina los productos volátiles, aumentando el volumen de poros y la superficie específica (Torné, 2007). Generalmente se trabajan temperaturas entre los 700 y los 1000°C, con el fin de incrementar la aparición de poros (Dizbay, Vaidya, & Lungu, 2017). Los agentes activantes habituales son el CO₂ (el cual genera microporosidad) y el vapor de agua (que contribuye a la formación de macro y mesoporos) (Torné, 2007).

La activación química consiste en impregnar el precursor con un agente químico causando degradación del material e induciendo a la formación de los primeros poros, los cuales van a



depender del grado de impregnación (proporción de la cantidad de agente activante con respecto al precursor) (Taylor et al., 2013). El hidróxido de sodio y potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc, sulfuro de potasio, hidróxido de tiocianato de potasio, carbonatos metálicos, cloruros de calcio y el ácido fosfórico, son algunos de los compuestos activantes usados; sin embargo, el ácido fosfórico causa menos impacto ambiental al no tener propiedades tóxicas (Yahya, Al-Qodah, & Ngah, 2015), a la vez que desarrolla la mesoporosidad y permite alcanzar volúmenes de mesoporos y tamaño de poro mayores (Donald, Ohtsuka, & Xu, 2011). Al finalizar la impregnación el sólido se trata térmicamente a temperaturas más bajas que la activación física (300 - 900 °C), bajo atmósfera inerte de N₂ o Ar, lo cual favorece el desarrollo de porosidad en el producto.

Algunos de los resultados reportados en la literatura, muestran que bajo las mismas condiciones de operación pero usando diferente agente activante, los carbones activados de bagazo de caña alcanzan áreas superficiales de 1611 y 2289 m²/g con H₃PO₄ y ZnCl₂ respectivamente, sin embargo, este último disminuye en 5,6%p/p su rendimiento (Liou, 2010). De igual forma, para el pergamino de café activado con KOH se obtiene un área superficial de 1058 m²/g (Giraldo & Moreno, 2012) y de 823 m²/g usando ZnCl₂ como agente activante (En el Apéndice B se complementan algunos de los resultados reportados en la literatura). Lo anterior evidencia que el tipo de agente activante y las condiciones de activación influyen directamente en las características del carbón activado.

1.3 Adsorción de Compuestos con Carbones Activados

Las propiedades físicas y químicas de los CAs difieren debido a su proceso de producción, dado que se pueden controlar características como el tamaño, distribución de poro y química superficial dependiendo del agente activante y las condiciones experimentales usadas. Actualmente los CAs



tienen múltiples usos, tanto en fase líquida como gaseosa; los CAs mesoporosos se han usado en el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con metales pesados (Helleur, Popovic, Ikura, & Stanciulescu, 2001), adsorción de colorantes (Liou, 2010), compuestos orgánicos no iónicos, entre otros. Por otra parte los CAs microporosos son usados para el tratamiento de efluentes, la eliminación de contaminantes, así como el almacenamiento de gases (Namazi et al., 2010). De igual forma, se han realizado estudios que usan CA en la purificación de hidrolizados de biomasa residual lignocelulósica (Guerrero, 2018; Montané et al, 2006), mediante la eliminación de compuestos indeseados que causan la inhibición del metabolismo microbiano (Vallejos et al., 2016), dado que el tratamiento con CA no presenta una disminución considerable de XO_s, pero si es determinante en la extracción de furfural y compuestos fenólicos (Guerrero, 2018).

Para determinar qué tan rápida es la adsorción y el tiempo aproximado que el sistema necesita para alcanzar el equilibrio, el proceso de adsorción con carbones activados se evalúa analizando la cinética (Driss, 2010). Los modelos cinéticos empleados son el modelo cinético de pseudo primer orden y el modelo cinético de pseudo segundo orden, cuyas ecuaciones y suposiciones se especifican en el Apéndice C. Adicionalmente se evalúa la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente, frente a la concentración del adsorbato en el líquido en el equilibrio, mediante las isothermas de adsorción. El Apéndice D muestra los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips empleados en el análisis de las isothermas de adsorción.



2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Producción y caracterización de carbones activados, a partir del residuo sólido hidrolizado de pergamino de café y bagazo de caña de azúcar mediante activación química con H_3PO_4 .

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar la influencia de las variables más relevantes en el proceso de producción de carbones activados a partir del residuo sólido hidrolizado del pergamino de café y bagazo de caña, tales como relación de impregnación y tiempo de activación.
- ✓ Determinar el área superficial y rendimiento de los carbones activados mediante activación química con H_3PO_4 a través de su caracterización fisicoquímica.
- ✓ Evaluar el proceso de adsorción de impurezas contenidas en los xilo-oligosacáridos (XOs) obtenidos del proceso de autohidrólisis utilizando el carbón activado con mayor capacidad de adsorción (mayor área superficial).

3. Metodología

El desarrollo de la investigación se llevó a cabo en tres etapas principales las cuales se describen en la Figura 1.

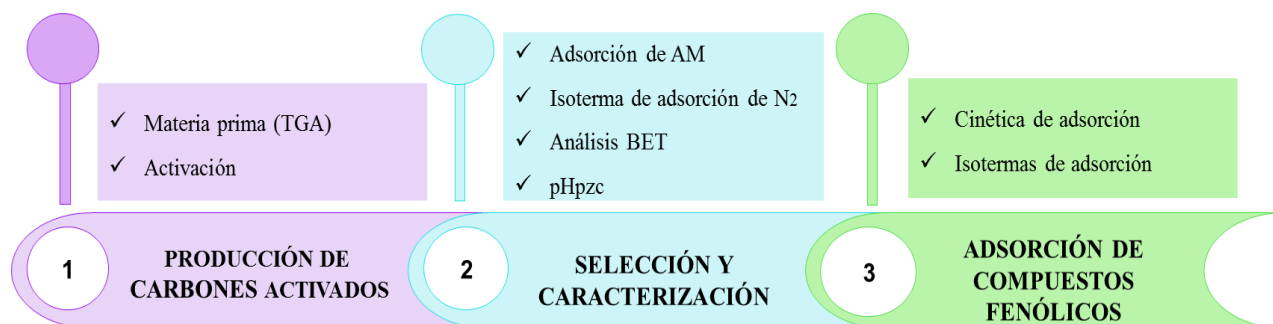


Figura 1. Esquema de la metodología llevada a cabo en el presente estudio.

3.1 Materiales

Se utilizó H₃PO₄ al 85% de pureza, NaOH entre el 98-100% de pureza y carbonato de sodio anhidro para análisis al 99,5% de pureza, provistos por la marca PanReac AppliChem ITW Reagents; azul de metileno marca R-A Chemicals al 82% de pureza, reactivo de fenol Folin ciocalteu, ácido gálico para síntesis y HCl al 37% de pureza, suministrados por la marca Merck.

3.2 Materia Prima

Los residuos sólidos hidrolizados de pergamino de café (SHPC) y bagazo de caña (SHBC) se obtuvieron de trabajos de investigación previos del grupo INTERFASE, en los cuales se optimizaron las condiciones de operación del proceso de autohidrólisis para la extracción de XO's y se caracterizó el subproducto sólido obtenido en términos de celulosa (extracción con NaClO₂ y CH₃COOH), hemicelulosa (extracción con NaOH), lignina (hidrólisis ácida) y otros (Sandoval & Viviescas, 2017). Los resultados fueron reportados en el Apéndice E. Los residuos se secaron en un horno a 100°C por 24 horas. Una vez secos se llevó a cabo el proceso de reducción de tamaño,



empleando en primera instancia un molino de cuchillas; luego, se utilizó un tamizador vibratorio W.S.Tyler, con el fin de obtener un rango de granulometría de 0,425 a 1,18 mm. El análisis próximo de todas las muestras se realizó en una balanza termogravimétrica ATG 5500 (American TA Instruments Cot, USA) siguiendo la norma ASTM D7582 y usando N₂ como gas de arrastre. A partir de los datos obtenidos, se determinaron las curvas de TGA y DTG mediante el programa TA Instruments Trios v4.3.1.39215.

3.3 Activación

El proceso de obtención de CAs se realizó mediante impregnación del residuo sólido hidrolizado con H₃PO₄ variando la relación de impregnación (0, 0,5, 1, 2 y 3 g H₃PO₄/ g precursor) y el tiempo de reacción (30 y 60 min), a temperatura constante de 500°C (Ramírez, 2013). Los experimentos se realizaron por duplicado. Se impregnaron 4 g del residuo SHPC y SHBC seco con el volumen correspondiente para cada relación de H₃PO₄ (concentración 0,85 mL ácido/mL disolución) durante una hora. Luego de impregnado el sólido, el mismo se activó en un horno tubular horizontal ThermolyneType 21100 con un controlador de temperatura Maxtherimo MC 5438. Dentro del horno se ubica el reactor tubular, el cual consta de un tubo de acero inoxidable de 39 cm de longitud y un diámetro interno de 7 cm; dentro del reactor se ubica la cápsula portamuestra la cual está hecha de acero inoxidable. En todos los experimentos se trabajó bajo atmósfera inerte de N₂ con un flujo de 100 mL/min y una rampa de calentamiento de 15°C/min. Después de cumplir el tiempo de reacción, los carbones se lavaron primero con una solución 0.1 N de NaOH hasta pH neutro, y posteriormente con agua destilada, para luego secarlo en estufa a 105°C durante 12 horas, ser pesado, y determinar el rendimiento luego de la activación con la ecuación 1.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{M_o - M_f}{M_o} * 100 \quad (1)$$



Donde, M_o : masa inicial de precursor (g) y M_f : masa final del carbón (g).

En el Apéndice F se encuentran los protocolos de impregnación utilizados en la producción de los CAs.

3.4 Caracterización de los Carbones Activados

La capacidad de adsorción de los CAs preparados se evaluó utilizando el Azul de metileno (AM) como molécula modelo. El carbón con mayor capacidad de adsorción de AM se escogió para determinar sus propiedades texturales (mediante isoterma de adsorción BET y punto cero de carga), y luego ser utilizado en la adsorción de compuestos fenólicos presentes en los hidrolizados de PC. Adicionalmente, los sólidos utilizados como materia prima (residuos lignocelulósicos originales y residuos sólidos luego de la hidrólisis) fueron evaluados con el fin de determinar las características superficiales de los mismos y evaluar la porosidad antes y después de la activación.

3.4.1 Adsorción de azul de metileno. Se preparó una solución de 620 ppm de AM. Los experimentos de adsorción se realizaron por duplicado mezclando 5 mg de CA con 5 mL de solución, permitiendo 30 min de contacto en agitación constante a 800 rpm. Posteriormente se filtró el sólido y se midió la absorbancia de la solución remanente por espectrofotometría UV/Vis con una microplaca de poliestireno a 620 nm (Ramírez, 2013) en un equipo Spectrophotometer Type 1510. La concentración de AM se determinó con base a la curva de calibración presentada en el Apéndice G, donde la capacidad de adsorción se calculó con la ecuación 2:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (2)$$

Donde, q_e : cantidad de AM adsorbido por masa de CA (mg AM/g CA); V: volumen de la solución de AM usada en la prueba (L); C_o : concentración inicial de AM (ppm); C_e : concentración en el equilibrio de AM (ppm); M: masa de CA usada en la prueba (g).



El porcentaje de remoción se calculó con la ecuación 3:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100 \quad (3)$$

Donde, C_o : Concentración inicial (mg AM/mL); C_f : Concentración final AM (mg/mL).

De igual forma, para los blancos se mezclaron 5 mg de CA con 5 mL de agua destilada, evaluando la absorbancia siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

3.4.2 Isotermas de adsorción de N_2 . Las isotermas se realizaron a -196°C en un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM, en un rango de presión relativa (P/P_o) desde 0,0025 hasta 0,99. El área superficial específica y las propiedades texturales se calcularon por el método BET, donde el volumen de mesoporos se determinó por el método BJH y el volumen de microporos se halló mediante el método t-plot (Acosta et al., 2016). El volumen total de poro se tomó como la medida del N_2 adsorbido a la presión relativa (P/P_o) de 0,995, mientras que la distribución de tamaño de poro se determinó usando el método NLDFT (Acosta et al., 2016).

3.4.3 Punto cero de carga. Se pusieron en contacto 0,2 g de CA con 10 mL de solución NaOH 0,1 M y HCl 0.1 M ajustando la solución a diferentes valores de pH (2-9). Las mezclas se agitaron a 250 rpm durante 1 h, transcurrido ese tiempo, la suspensión se filtró y se midió el pH final.

3.5 Estudio de la Adsorción de Compuestos Fenólicos presentes en los Hidrolizados de Pergamino de Café

El hidrolizado de PC se obtuvo en trabajos previos del grupo de investigación (Guerrero, 2018), posteriormente fue congelado y liofilizado para su preservación. El hidrolizado liofilizado de PC fue utilizado para la evaluación de la cinética e isotermas de adsorción de compuestos fenólicos, evaluados mediante el procedimiento de Folin-Ciocalteu (Apéndice H). Este método permite la detección de los compuestos fenólicos presentes en los hidrolizados por espectrofotometría a una



longitud de onda de 765 nm. La concentración de estos se determinó por medio de una curva de calibración con ácido gálico entre concentraciones de 0,05 y 1,2 g/L por duplicado, usando el agua como blanco (Apéndice I). Los modelos cinéticos e isotermas de adsorción se ajustaron mediante mínimos cuadrados utilizando la herramienta Solver de Microsoft Excel, maximizando el coeficiente R^2 y el test estadístico Chi-cuadrado X^2 , las cuales se calculan con la ecuación 4 y 5.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{tm} - q_{te})^2}{\sum (q_{te} - \bar{q}_{te})^2} \quad (4)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(q_{te} - q_{tm})^2}{q_{tm}} \quad (5)$$

Donde para un determinado tiempo q_{tm} es la capacidad de adsorción predicha por el modelo (mg g^{-1}) y q_{te} es la capacidad de adsorción experimental (mg g^{-1}), mientras $\bar{q}_{te}$ que es el promedio de las capacidades de adsorción experimentales (mg g^{-1}).

3.5.1 Cinética de adsorción. Se preparó una solución con una concentración de 25mg/mL de hidrolizado liofilizado de PC conteniendo 15 mg/mL de XO_s, y 1,17 mg/mL de compuestos fenólicos. Se utilizó una relación constante de 1 mg de CA/mL de solución, en tubos de ensayo con un volumen de 4 mL bajo agitación constante de 600 rpm a temperatura ambiente en modo batch. Una vez transcurridos 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 45 y 60 min de adsorción se retiraron las muestras de hidrolizado de PC, se centrifugaron a 6000 rpm con el fin de precipitar el carbón y retirar el sobrenadante para su respectivo análisis. Las pruebas se realizaron por duplicado.

3.5.2 Isotermas de adsorción. Se prepararon soluciones con concentraciones iniciales de 5, 10, 15, 20, 25, 42, 58 y 83 mg/mL de hidrolizado liofilizado de PC utilizando agua destilada como solvente. El proceso de adsorción se realizó en operación batch manteniendo una relación de 1 mg CA/mL de solución de PC durante 1 hora con agitación constante a 800 rpm a temperatura ambiente; transcurrido este tiempo se centrifugaron las muestras a 6000 rpm y se retiró el sobrenadante. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

4.Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de la Materia Prima

El análisis termogravimétrico permite identificar las temperaturas en las cuales se da el proceso de descomposición térmico en atmósfera inerte. En la Figura 2 se muestran las curvas de TGA y DTG del pergamino de café original e hidrolizado, y en la Figura 3 las del bagazo de caña original e hidrolizado. En ambos casos la remoción de humedad se da a temperaturas menores a los 100°C (Raveendran, Ganesh, & Khilar, 1996) obteniéndose un 11 y 6,1%p/p de humedad para el pergamino de café original e hidrolizado, respectivamente, mientras el bagazo de caña original e hidrolizado presenta un 5,8 y 5,2%p/p de humedad.

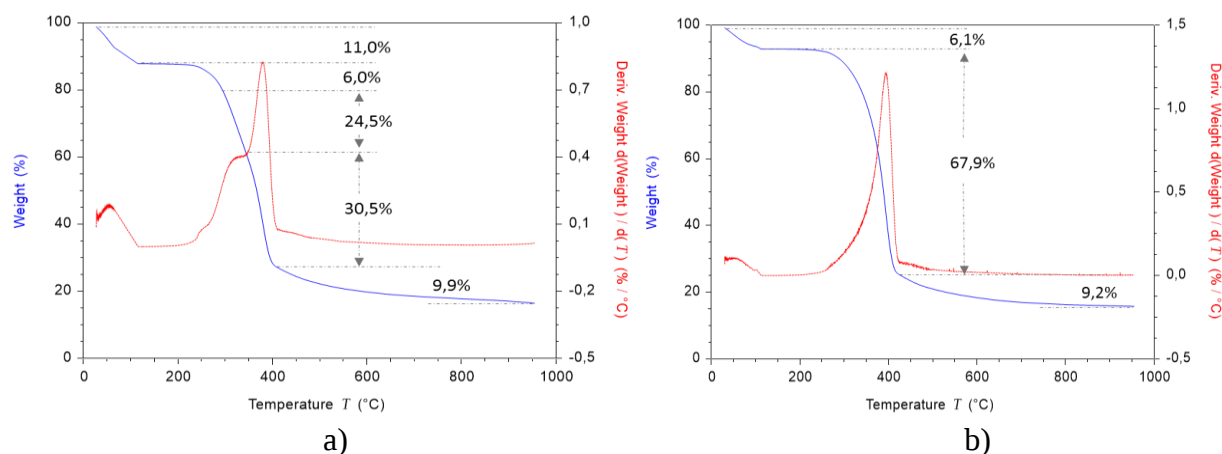


Figura 2. Curvas TGA y DTG del pergamino de café original (a) e hidrolizado (SHPC) (b)

La descomposición de extractivos y material volátil se da en el rango de 100 a 250°C, mientras que la descomposición de hemicelulosa se da en el rango de 250 a 350°C, la descomposición de celulosa y lignina en el rango entre los 350 a 500°C. A temperaturas mayores de 500°C, la pérdida de peso se atribuye principalmente a la descomposición de lignina, mientras que la presencia de material existente por encima de 900°C es considerado como cenizas o impurezas (Raveendran et al., 1996). En las biomásas residuales de pergamino de café y bagazo de caña originales se puede

identificar la presencia de hemicelulosa (24,5 y 25,3%p/p, respectivamente), celulosa y lignina (30,5 y 38%p/p cada uno). Sin embargo, una vez estas son sometidas al proceso de autohidrólisis se evidencia un porcentaje de celulosa y lignina del 67,9 y 74,3%p/p para el residuo SHPC y SHBC, respectivamente (pico atribuido entre los 350 y 400°C de las curvas de DTG), lo cual evidencia que en el proceso de autohidrólisis se logra remover la mayor cantidad de hemicelulosa y extractivos acuosos presentes en las materias primas originales.

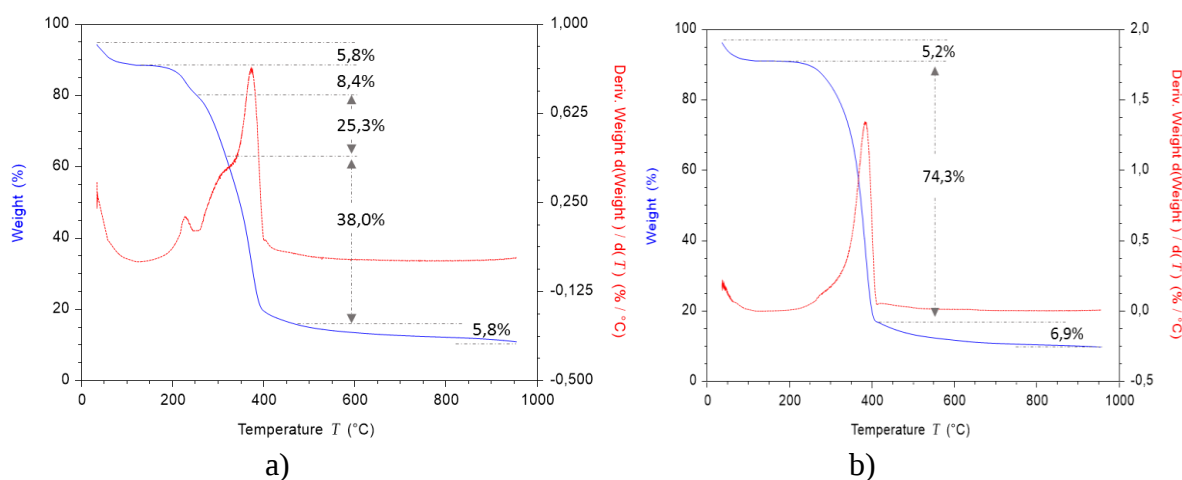


Figura 3. Curvas TGA y DTG del bagazo de caña original (a) e hidrolizado (SHBC) (b).

De igual forma, el contenido de cenizas en las biomásas lignocelulósicas y los residuos hidrolizados no supera el 10%p/p, por tanto, se consideran buenos precursores para la producción de CAs (Ramírez, 2013), debido a que la presencia de cenizas bloquea los poros y podría reducir significativamente el área superficial del poro, lo que reduce las propiedades de adsorción del CA, además, un alto contenido de cenizas puede causar hidrofiliidad y efectos catalíticos que conducen a un proceso de reestructuración durante la regeneración del CA (Dizbay et al., 2017).

4.2 Activación Química para la Producción de Carbones Activados

Como puede observarse en la Figura 4, para la activación térmica (sin agente activante) del residuo SHPC se alcanza un 30% en el rendimiento, mientras que para el residuo SHBC se alcanza un

25% para los dos tiempos de activación, lo cual puede atribuirse al tipo de precursor y condiciones de proceso (Namazi et al., 2010). Por otro lado, los rendimientos de los CAs obtenidos para la activación variando la relación de impregnación fluctúan en un intervalo del 25 al 50%, donde el rendimiento aumenta a medida que aumenta la relación de impregnación. Para todos los casos se observa que a relaciones de impregnación superiores a 0,5 se presentan rendimientos relativamente constantes en un intervalo del 45 al 50% para los 30 y 60 min de activación, indicando que con la relación de 0,5 g H_3PO_4 /g precursor es suficiente y que el tiempo de activación no influye significativamente en la activación.

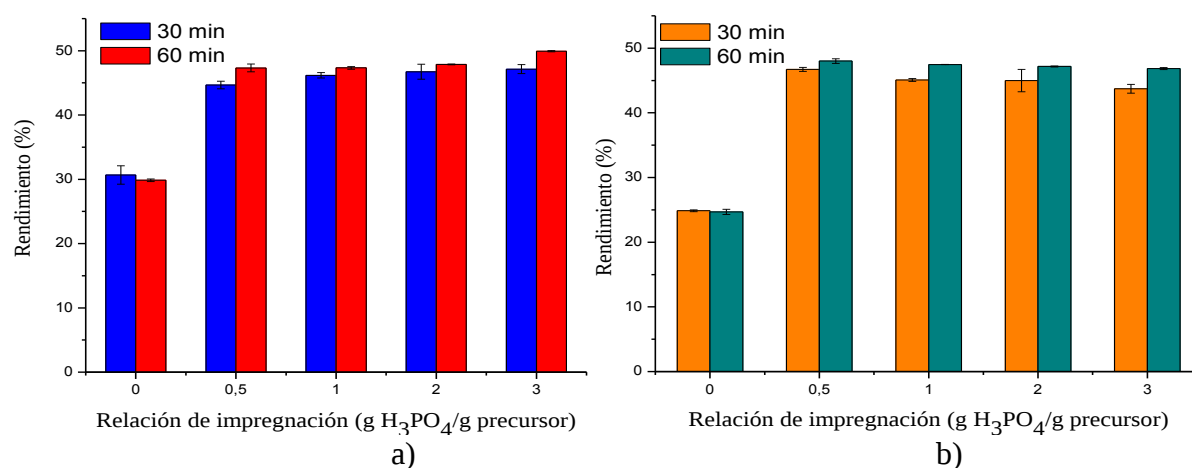


Figura 4. Rendimiento de carbones activados obtenidos por activación química con H_3PO_4 del residuo hidrolizado de pergamino de café (a) y del residuo hidrolizado de bagazo de caña (b).

Según la literatura a medida que aumenta la cantidad de agente deshidratante se espera que haya una disminución considerable en el rendimiento, contrario a la tendencia observada en los CAs producidos. Lo anterior puede atribuirse principalmente a que el lavado posiblemente fue insuficiente para eliminar el agente activante H_3PO_4 de los poros del carbón, además que el grupo fosfato puede generar metafosfatos los cuales quedan insertados en la estructura carbonosa, reflejando mayores rendimientos (Cantillo, et al., 2011).



4.3 Capacidad de Adsorción de azul de metileno a un solo punto

La capacidad de adsorción de los residuos hidrolizados y de los CAs obtenidos se evaluó utilizando AM como molécula modelo (ver, Figura 5). Como puede observarse la capacidad de adsorción está relacionada con el tiempo de activación y la relación de impregnación, donde a medida que se aumenta la cantidad de ácido y/o el tiempo de reacción, la capacidad de adsorción se incrementa. En el caso del residuo SHPC la capacidad de adsorción aumenta desde 132 mg AM/g de precursor hasta 545 y 552 mg de AM/g de precursor (para 30 y 60 min de activación, respectivamente). En el caso del residuo SHBC, aumenta desde 147 mg AM/g precursor hasta 498 y 526 mg de AM/mg de precursor (para 30 y 60 min de activación, respectivamente). Sin embargo, se observa en el caso de los CAs obtenidos a partir del residuo SHPC, que el tiempo no influye significativamente en la capacidad de adsorción, obteniendo valores casi constantes de la misma en ambos casos.

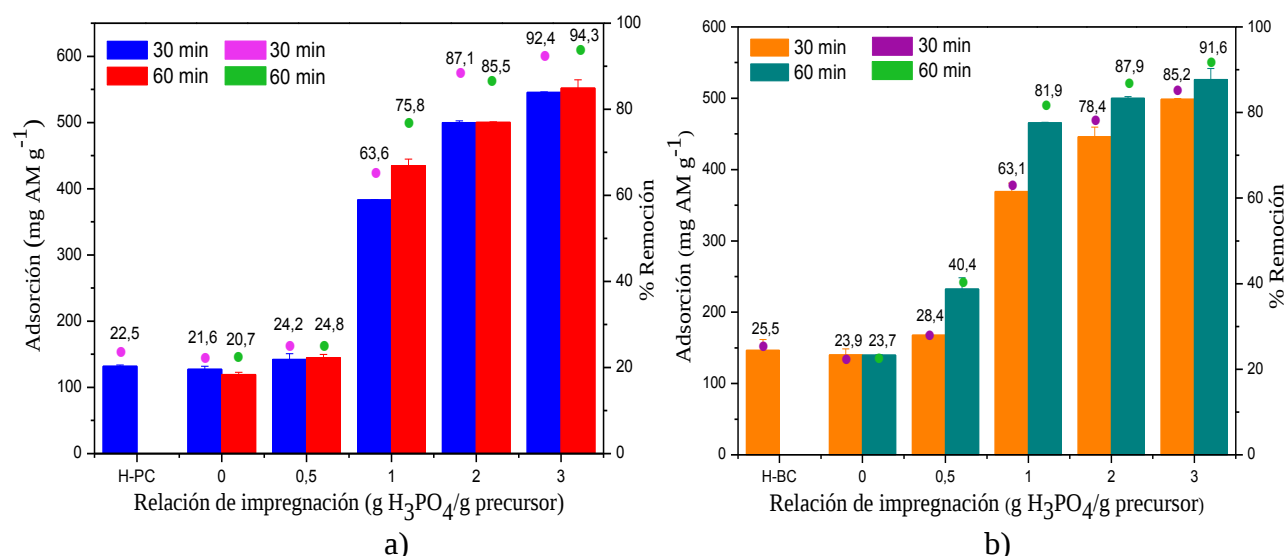


Figura 5. Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de AM de los carbones activados del residuo sólido hidrolizado de pergamino de café (a) y bagazo de caña (b). Concentración inicial de 620 ppm de AM, agitación constante de 800 rpm durante 30 min, pH: 7,28.



Estos resultados de adsorción son similares a los obtenidos por *Ramírez, 2013* quien alcanzó una capacidad de adsorción de 547,64 mg de AM/g CA (45 min de activación y relación 1 g H_3PO_4 /g precursor) usando una relación de 2mg de CA/mL de solución de AM 400 ppm; cabe resaltar que en este estudio se utilizó como materia prima para la producción de CAs el bagazo de caña sin ningún tipo de tratamiento. Los residuos sólidos hidrolizados usados como materia prima (sin activación) presentan capacidades de adsorción similares a las observadas para los CAs obtenidos a la menor relación de impregnación, alcanzando 132 y 147 mg de AM/g de precursor para el pergamino de café y bagazo de caña, respectivamente; esto se debe a que las biomásas por si solas son materiales bioadsorbentes (Namazi et al., 2010). La capacidad máxima de adsorción alcanzada fue de 552 mg de AM/g de CA para el carbón activado obtenido a partir del residuos hidrolizado de pergamino de café con un tiempo de reacción de 60 min y una relación de impregnación de 3 g H_3PO_4 /g precursor (CAP500.3.60), lo cual equivale a un porcentaje de remoción de AM del 94,3%. Por otro lado, el carbón activado obtenido a 60 min de reacción y 3 g H_3PO_4 /g precursor a partir del residuo hidrolizado de bagazo de caña (CAB500.3.60) presentó un 91,6% de adsorción de AM. Por estas razones, los carbones producidos a estas condiciones fueron los elegidos para determinar sus propiedades texturales.

4.4 Características Superficiales

Con el fin de conocer la evolución de la porosidad del sólido antes y después de la activación química, se determinaron las características superficiales de las biomásas originales, de los residuos sólidos producto de la autohidrólisis y de los carbones CAP500.3.60 y CAB500.3.60.

4.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 de las biomásas residuales y sus residuos sólidos hidrolizados muestran que son materiales no



porosos, exhibiendo isothermas de nitrógeno de tipo III, de acuerdo a la clasificación IUPAC (Sing, et al., 1984). En este tipo de isothermas las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso (Thommes et al., 2015), tal como se observa en el Apéndice J. Por otro lado, los CAs CAP500.3.60 y CAB500.3.60 muestran isothermas de tipo IV (ver Figura 6), de acuerdo con la clasificación IUPAC (Sing, et al., 1984), la cual presenta un bucle de histéresis, que se asocia con la condensación capilar que tiene lugar en sus mesoporos, y limita la absorción en un rango de alta presión (Da Silva, 2015). La parte inicial de la isoterma de Tipo IV se atribuye a la formación de múltiples capas de adsorción; la isoterma tipo IV se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos (Da Silva, 2015).

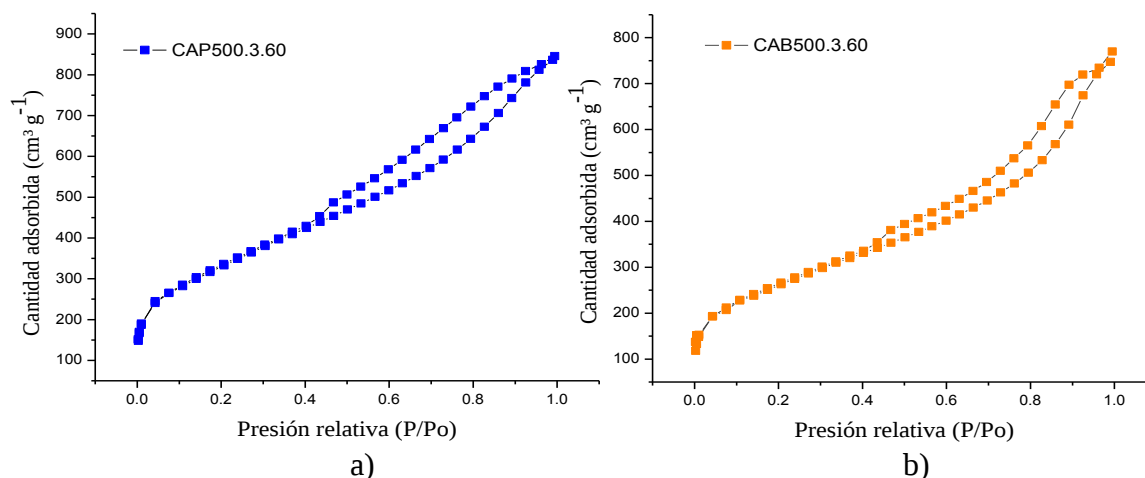


Figura 6. a) Isothermas de adsorción de N₂ del CAP500.3.60, b) Isotherma de adsorción de N₂ del CAB500.3.60. Temperatura: 500°C, relación de impregnación de 3g de H₃PO₄/g precursor, 60 min de activación.

4.4.2 Distribución de tamaño de poro. La distribución de tamaño de poro de los CAs evidencia la mesoporosidad tal como se observa en el Apéndice K. Para el caso del CAP500.3.60 se presenta una alta concentración de volumen de poros con diámetro entre 1 y 3 nm, mientras que



para el CAB500.3.60 los poros presentan un diámetro entre 2 y 12 nm aproximadamente. Estudios previos demuestran que la presencia de mesoporosidad y macroporosidad en un CA derivado de materiales lignocelulósicos dependen del precursor y del contenido celulósico de los mismos (Namazi et al., 2010), lo que explica la diferencia de distribución de tamaño de poro en cada material.

4.4.3 Área superficial específica BET. El área superficial específica BET, volumen de micro y mesoporo de los materiales estudiados se presentan en la Tabla 1. Se evidencia que las biomásas originales y luego de la autohidrólisis son materiales no porosos, presentando áreas superficiales equivalentes a 0,16 y 0,63 m²/g para el residuo de PC (antes y después de la autohidrólisis), mientras que fue de 0,88 y 2,18 m²/g para el BC original y luego de la autohidrólisis, respectivamente. Posterior a la activación química con H₃PO₄ se logró un desarrollo de la porosidad hasta 1197 y 940 m²/g para el CAP500.3.60 y CAB500.3.60, respectivamente. La fracción de mesoporosidad (calculada como V_{MES}/V_{TOT}) es igual al 89% para cada uno, por lo que se puede decir que los carbones activados obtenidos son mesoporosos.

Tabla 1. Caracterización textural de las biomásas originales y los residuos sólidos luego de la autohidrólisis del pergamino de café y bagazo de caña panelera, así como de los carbones activados CAP500.3.60 y CAB500.3.60

Muestra	A_{BET} [m ² /g]	V_{MIC} [cm ³ /g]	V_{MES} [cm ³ /g]	V_{TOT} [cm ³ /g]
PC	0,16	0,0001	-	0,0012
HPC	0,63	0,0005	0,0010	0,0033
CAP500.3.60	1197	0,0010	1,1640	1,3006
BC	0,88	-	-	0,0069
HBC	2,18	-	0,0097	0,0114
CAB500.3.60	940	0,0203	1,0354	1,1577

V_{MIC} = Volumen de microporo; V_{MES} = Volumen de mesoporo; V_{TOT} = Volumen total



El área superficial presentada por ambos carbones es mayor a las obtenidas por *Adinaveen et al.*, 2013, quien con una relación de impregnación de 5 g H_3PO_4 /g precursor y una temperatura de activación de 600°C alcanzó un área superficial de $676,95 \text{ m}^2/\text{g}$. De igual forma son comparables con los resultados de *Liou*, 2010, quien con una relación de 4 g H_3PO_4 /g precursor y un rendimiento 20% menor, obtuvo un área de $1611 \text{ m}^2/\text{g}$. Igualmente, estos resultados son similares a los obtenidos por *Giraldo & Moreno*, 2012 quien obtuvo un área de 1058 y $823 \text{ m}^2/\text{g}$, utilizando una relación de 3 g KOH/g precursor y 3 g ZnCl_2/g precursor, respectivamente (*Giraldo & Moreno*, 2012). Con base al rendimiento, la capacidad de adsorción y área superficial alcanzada se selecciona al carbón activado CAP500.3.60 como el mejor, por lo cual éste se emplea para la adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café.

4.4.4 Punto cero de carga. El valor del punto cero de carga (pH_{pzc}) refleja la carga superficial del material, la cual puede influir fuertemente en la capacidad de adsorción del carbón, teniendo en cuenta, que la carga superficial de éste cambia con el pH de la solución a adsorber. Eso quiere decir, que, si se utiliza una solución con pH inferior al pH_{pzc} la carga superficial total será en promedio positiva, mientras cuando se utiliza una solución con pH mayor al pH_{pzc} , la carga superficial total será en promedio negativa (*Nieto & Rangel*, 2011).

El CAP500.3.60 muestra propiedades ácidas, obteniendo un valor de punto cero de carga de 3,54, tal como se observa en el Apéndice L. Esto se debe a la formación de grupos ácidos en la superficie del carbón resultado de la activación con H_3PO_4 , por lo tanto se espera que este material sea buen adsorbente de cationes en solución acuosa (*Nieto & Rangel*, 2011); este comportamiento es similar al encontrado por *Nieto*, 2011 para CAs con H_3PO_4 a partir de bagazo de caña con un valor de pH_{pzc} de 2,24.

4.5 Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción de los compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de PC utilizando el CAP500.3.60, muestra que luego de una hora de contacto, éste se satura alcanzando su capacidad máxima de adsorción a las condiciones trabajadas. En la Figura 7 y la Tabla 2 se presenta el ajuste a los modelos cinéticos de primer y segundo orden, así como el valor de sus respectivos parámetros. Al comparar las capacidades de adsorción en el equilibrio se observa que el modelo de pseudo segundo orden supera en un 14,3% la capacidad de adsorción del modelo de pseudo primer orden, sin embargo, en los dos casos el R^2 no presenta una diferencia significativa ($R^2=0,99$), por lo cual se escoge al X^2 como el factor decisivo (Hossain, Ngo, Guo, & Nguyen, 2012). Con base a esto, se determina que el modelo de pseudo primer presenta un mejor ajuste a los datos experimentales con un R^2 de 0,99 y un X^2 de 0,87. Lo anterior implica que la adsorción de compuestos fenólicos en el carbón activado se limita por la difusión a través de la capa de fluido que rodea la superficie del sólido (Ofomaja, 2008), además, de una adsorción más rápida, al presentar un valor de velocidad de adsorción mayor ($0,15 \text{ min}^{-1}$).

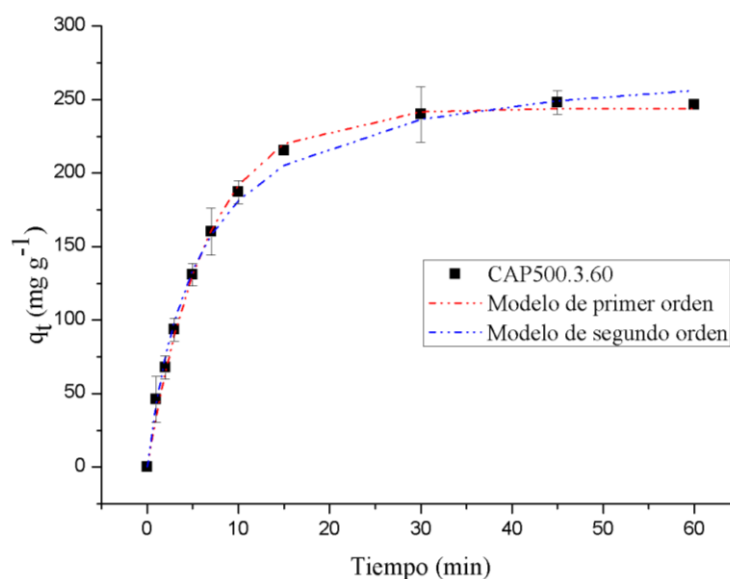


Figura 7. Cinética de adsorción de los compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de



pergamino de café usando el CAP500.3.60 como adsorbente. Relación: 1 mg CA/mL de solución.

Agitación: 600 rpm, Temperatura: 25°C. Concentración: 25mg/mL de hidrolizado en solución.

Como puede observarse, mediante la adsorción con el CAP500.3.60 se alcanza una remoción de 244,05 mg polifenoles/g CA, representado el 21,7% de los polifenoles totales presentes en el hidrolizado de PC (Apéndice M). Este valor es similar al obtenido en el estudio de remoción de polifenoles presentes en las aguas residuales de aceite de oliva utilizando un carbón comercial con un área superficial de 920,3 m²/g, logrando una remoción del 37,8% con una relación de 1 mg CA/ mL de solución acuosa (Aliakbarian et al., 2015). Así mismo, *Vallejos et al., 2016* disminuyó el contenido total de polifenoles de 4,90 a 0,13 g eq, vanilina L⁻¹ (97.3% de remoción), utilizando un tratamiento con 3%p/v de CA durante 60 min para eliminar compuestos inhibidores presentes en el hidrolizado de BC (Vallejos et al., 2016). De igual forma, *Guerrero, 2018* eliminó el 83,3%p/p de los compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de PC utilizando un carbón analítico Merck Ref. 1.02186.1000 a una relación de 20 g CA/L hidrolizado.

Tabla 2. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para la adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café utilizando el CAP500.3.60 como adsorbente. Relación: 1 mg CA/mL de solución. Agitación: 600 rpm, Temperatura: 25°C. Concentración: 25mg/mL de hidrolizado en solución.

Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden				
q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	X ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	X ²
244,05	0,15	0,99	0,87	279,09	0,001	77,89	0,99	0,78

Sin embargo, al momento de comparar el porcentaje de remoción de AM alcanzado con respecto al de polifenoles totales presentes en el hidrolizado, se observa que se alcanzó un valor

de 94,3% para la remoción de AM, mientras que se removió el 21,7% de los polifenoles totales. Esta diferencia se atribuye principalmente al pH de las soluciones a adsorber y el pH_{pzc} del CAP500.3.60. En este sentido, el azul de metileno en medios acuosos está en forma de iones cargados positivamente (carga +1) (Ramos, 2010), mientras que el pH de la solución de AM utilizada es de 7,28 (mayor al pH_{pzc} del carbón), por tanto la superficie del carbón en promedio es negativa favoreciendo el proceso de adsorción. Por otro lado, los polifenoles en solución tienen carga negativa (Kusuda, Hatano, & Yoshida, 2006), mientras que el pH de la solución de XO es de 4,5 (mayor al pH_{pzc} del carbón), por lo tanto la superficie del carbón es negativa, lo cual no favorece el proceso de adsorción.

4.6 Isotermas de Adsorción

Con base en la cinética de adsorción se seleccionó un tiempo de 1 hora de contacto como el tiempo para alcanzar el equilibrio en las isotermas de adsorción. Los resultados se muestran en la Figura 8, y sus respectivos parámetros en la Tabla 3.

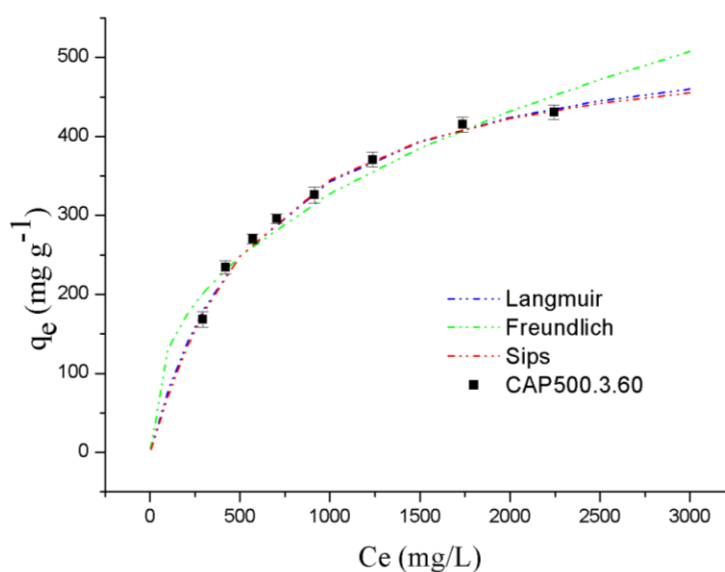


Figura 8. Isotermas de adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de



pergamino de café durante la adsorción con CAP500.3.60. Agitación: 800 rpm, Temperatura: 25°C, Tiempo de contacto: 1 h.

Los modelos matemáticos empleados para la evaluación de las isothermas de adsorción presentan un coeficiente R^2 cercano a la unidad en todos los casos; sin embargo, el mayor ajuste lo obtiene el modelo de Sips, puesto que tiene un valor mayor de coincidencia entre los datos experimentales y los del modelo ($X^2=0,89$). Este modelo describe superficies heterogéneas y combina los modelos de Langmuir y Freundlich (Hossain et al., 2012), debido a que a bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones puede predecir la capacidad de adsorción en la monocapa característica de la isoterma de Langmuir (Foo et al, 2010). Como puede observarse la capacidad máxima de adsorción alcanzada por el modelo de Sips es de 528,94 mg polifenoles/g CA. Este resultado es mayor al obtenido por *Aliakbarian, 2015*, quien manejando la misma relación sólido/líquido (1 mg CA/mL solución) obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 156,2 mg polifenoles/g CA mediante la isoterma de Langmuir, en el estudio de remoción de polifenoles totales presentes en las aguas residuales de aceite de oliva utilizando un carbón comercial.

Tabla 3. Parámetros de las isothermas de adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café utilizando CAP500.3.60 como adsorbente. Agitación: 800 rpm, Temperatura: 25°C, Tiempo de contacto: 1 h.

Langmuir				Freundlich				Sips				
$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	X^2	K_F (L g ⁻¹)	n_f	R^2	x^2	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_s (L mg ⁻¹)	n_s	R^2	X^2
554,93	0,002	0,99	0,88	21,00	2,51	0,96	0,18	528,94	0,001	0,92	0,99	0,89

De igual forma, la constante de Sips (K_s) relacionada con la energía adsorbente-adsorbato



presenta un valor más bajo (0,001 L/mg) que K_L y K_F (0,002 y 0,021 L/mg), al considerar la heterogeneidad energética de la superficie, lo cual indica que la adsorción solo se realiza sobre algunos sitios de la superficie del carbón activado (Hossain et al., 2012). Por otra parte, el coeficiente n_s es un parámetro empírico que representa la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato, que puede provenir del adsorbente, del adsorbato o de una combinación de estas (Carvajal, Gómez, Giraldo, & Moreno, 2018). La adsorción se considerada satisfactoria cuando n_s toma valores entre el rango de 1-10, cuando este parámetro se aproxima a 1 se puede sugerir que el sistema es energéticamente homogéneo, cuando es igual a 1 el modelo de Sips toma la forma del modelo de Langmuir, mientras que a medida que n_s se aleja de 1 el sistema adsorbente-adsorbato es energéticamente heterogéneo (Carvajal et al., 2018). Por tanto, al obtener un n_s de 0,92, se puede sugerir que el sistema es energéticamente homogéneo y que la adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café mediante el CAP500.3.60 no es favorable, puesto que el valor de n_s no se encuentra en el rango requerido.

Conclusiones

- ✓ Los residuos sólidos obtenidos como producto de la autohidrólisis de biomasa, tales como el bagazo de caña y el pergamino de café, pueden ser usados para la producción de carbones activados donde la relación de impregnación es la variable que influye de manera más significativa sobre el rendimiento.
- ✓ Los carbones activados obtenidos a partir del residuo sólido hidrolizado de pergamino de café y bagazo de caña panelera alcanzan una capacidad máxima de adsorción de 552 y 526 mg AM g⁻¹ CA, respectivamente. Además, presentan áreas superficiales de 1197 y 940 m² g⁻¹ para el



CAP500.3.60 y el CAB500.3.60, respectivamente, siendo en su mayoría mesoporosos.

- ✓ La aplicación del CAP500.3.60 para la adsorción de compuestos fenólicos presentes en el hidrolizado de pergamino de café está limitada por la difusión de los compuestos presentes en la solución, alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 244,05 mg polifenoles g^{-1} CA, equivalente a un 21,7% de remoción, debido principalmente a ser muestras poli-dispersas y los posibles grupos funcionales presentes.

Referencias Bibliográficas

- Ardila, A. (2018). Análisis de las variables del proceso de ultrafiltración en la separación de xilooligosacáridos (XOs) presentes en hidrolizados de pergamino de café (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Aachary, A. A., & Prapulla, S. G. (2011). Xylooligosaccharides (XOS) as an emerging prebiotic: Microbial synthesis, utilization, structural characterization, bioactive properties, and applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10(1), 2–16. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00135.x>
- Acosta, R., Fierro, V., Martinez de Yuso, A., Nabarlatz, D., & Celzard, A. (2016). Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere*, 149, 168–176. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.01.093>
- Adinaveen, T., Kennedy, L. J., Vijaya, J. J., & Sekaran, G. (2013). Studies on structural , morphological , electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1470–1476. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.010>
- Aliakbarian, B., Casazza, A. A., & Perego, P. (2015). Kinetic and isotherm modelling of the adsorption of phenolic compounds from olive mill wastewater onto activated carbon. *Chemical and Environmental Engineering*, 53(2), 207–214.
- Baêta, B., Sousa, D., Herrera, O., Vinícius, L., & Aquino, S. (2016). Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 200, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.003>



- Bian, J., Peng, F., Peng, X. P., Peng, P., Xu, F., & Sun, R. C. (2013). Structural features and antioxidant activity of xylooligosaccharides enzymatically produced from sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 127, 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.112>
- Cantillo, M., Castrillón, Giraldo, L., and Moreno, C. (2011). —Preparation of activated carbons from waste tire .,l *Rev. Colomb. Química*, 40(2), 269–282.
- Carvajal, A. M., Gómez, F., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2018). Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie: aplicación del Modelo de Sips. *Revista Colombiana de Química*, 47(1), 27–33.
- Carvalho, F., Esteves, M. P., Parajó, J. C., Pereira, H., & Gírio, F. M. (2004). Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain. *Bioresource Technology*, 91(1), 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00148-2)
- Carvalho, A. F. A., Neto, P. de O., da Silva, D. F., & Pastore, G. M. (2013). Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis. *Food Research International*, 51(1), 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.11.021>
- Couteau, D., & Mathaly, P. (1998). Fixed-bed purification of ferulic acid from sugar-beet pulp using activated carbon: Optimization studies. *Bioresource Technology*, 64(1), 17–25. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00152-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00152-1)
- Da Silva, V. (2015). Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos para la producción de biocombustibles y bioproductos. *Universidad Da Valladolid*, 219.



<https://doi.org/10.1174/021435502753511268>

Dizbay, M., Vaidya, U. K., & Lungu, C. T. (2017). Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. *Industrial Crops and Products*, 95, 583–590.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.016>

Donald, J., Ohtsuka, Y., & Xu, C. C. (2011). Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. *Materials Letters*, 65(4), 744–747. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.049>

Driss, S. (2010). Aprovechamiento de hueso de aceituna: Biosorción de iones metálicos (Tesis doctoral). Universidad de Granada, España.

Escalante, H., Orduz, J., Zapata, H., Cardona, M., y Duarte, M. Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Ediciones UIS.

Foo, K., and Hameed, k. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *J. Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10.

Garrote, G., Falqué, E., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2007). Autohydrolysis of agricultural residues : Study of reaction byproducts, 98, 1951–1957. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.049>

Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2012). Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. *E-J.Chem*, 9(2), 938–949.

Guerrero, J. (2018). Evaluación de metodologías para la purificación de hidrolizados de biomasa lignocelulósica residual de la agroindustria colombiana (Tesis de pregrado). Universidad



Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.ra

- Gullón, P., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2006). Advances in the manufacture , purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals. *Process Biochemistry*, 41, 1913–1923. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.011>
- Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., & Stanciulescu, M. (2001). Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 59, 813–824.
- Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T. V. (2012). Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater : Experiments and sorption models. *Bioresource Technology*, 113, 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.111>
- Juang, R. S., Wu, F. C., & Tseng, R. L. (2002). Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201(1–3), 191–199. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01004-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01004-4)
- Kabel, M. A., Carnevalheiro, F., Garrote, G., Avgerinos, E., Koukios, E., Parajó, J. C., Voragen, A. G. J. (2002). Hydrothermally treated xylan rich by-products yield different classes of xylo-oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 50(1), 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00045-0)
- Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., & Diamadopoulos, E. (2008). Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 99, 6809–6816.



<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.041>

- Kusuda, M. K., Hatano, T. H., & Yoshida, T. Y. (2006). Water-soluble complexes formed by natural polyphenols and bovine serum albumin: evidence from gel electrophoresis. *Biotechnol*, 70(1), 152–160.
- Ligero, P., Johannes, C., Vega, A., & Jan, E. G. (2011). Production of xylo-oligosaccharides from miscanthus x giganteus by autohydrolysis. *Bioresources.Com*, 6, 4417–4429.
- Liou, T. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 129–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
- Lov, M., Dankov, Z., Zubrik, A., Matik, M., Hredz, S., & Brian, J. (2017). Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 143, 643–653. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.061>
- Montané, D., Nabarlatz, D., Martorell, A., Torné-Fernández, V., & Fierro, V. (2006). Removal of lignin and associated impurities from xylo-oligosaccharides by activated carbon adsorption. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 45, 2294–2302. <https://doi.org/10.1021/ie051051d>
- Nabarlatz, D. A. (2007). *Departament d' Enginyeria Química BY-PRODUCTS FOR THE PRODUCTION OF XYLO-OLIGOSACCHARIDES Dissertation presented by in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor by the Universitat Rovira i Virgili European PhD.*
- Namazi, A. B., Jia, C. Q., & Allen, D. G. (2010). Production and characterization of lignocellulosic biomass-derived activated carbon. *Water Science & Technology—WST*,



62.11, 2637–2646. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.981>

Nieto, C., & Rangel, J. R. (2011). Production of activated carbon from organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the response surface methodology. *Industrial Crops & Products*, 34(3), 1528–1537. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.05.014>

Ofomaja, A. E. (2008). Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochemical Engineering Journal*, 40(1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.028>

Parajó, J. C., Garrote, G., Cruz, J. M., & Dominguez, H. (2004). Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in Food Science and Technology*, 15(3–4), 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.09.009>

Ramos, M. (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café (Tesis de Maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K. C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8), 987–998. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00030-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00030-0)

Sandoval, M., & Viviescas, P. (2017). Autohidrólisis de residuos lignocelulósicos de la agroindustria colombiana: análisis del proceso para la producción de xilo-oligosacáridos (XOs) (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., (1984). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603e619.

Surek, E., & Buyukkileci, A. O. (2017). Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of



- hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell. *Carbohydrate Polymers*, 174, 565–571.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.109>
- Taylor, P., Rafatullah, M., Ahmad, T., & Ghazali, A. (2013). Critical reviews in environmental science and technology oil palm biomass as a precursor of activated carbons : A Review Oil Palm Biomass as a Precursor of Activated Carbons : A Review. *Environmental Science and Technology*, 43(May 2013), 37–41. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.627039>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torné, V. (2006). Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina Kraft (Tesis doctoral). Universidad Rovira I Virgili, Tarragona, España.
- Troca, C., Franco, M., Fernández, C., Alfaro, M., & Gómez, V. (2011). Development of adsorbents from used tire rubber Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, 92(2), 206–212.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.007>
- Valente, J. M., Nunes, P., Carrott, P. J. M., Ribeiro, M. M. L., García, A. M., & Díaz-díez, M. A. (2007). Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology*, 9, 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.11.030>
- Vallejos, M. E., Chade, M., Mereles, E. B., Bengoechea, D. I., Brizuela, J. G., Felissia, F. E., & Area, M. C. (2016). Strategies of detoxification and fermentation for biotechnological production of xylitol from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 91, 161–169.



<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.007>

Vásquez, M. J., Garrote, G., Alonso, J. L., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2005). Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides : evaluation of operational strategies. *Bioresource Technology*, 96, 889–896.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.08.013>

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>



Apéndices

Apéndice A. Estado del Arte para la Obtención de XOs por medio de Autohidrólisis

Tabla A1: Estudios realizados para la producción de XOs por medio de autohidrólisis y el porcentaje de sólido solubilizado obtenido bajo las condiciones trabajadas.

Biomasa	Condiciones de reacción	Hidrolizado (%p/p masa inicial)	Residuo sólido (%p/p masa inicial)	Referencia
Cáscaras de arroz	8:1 kg líquido/kg sólido Rampa de calentamiento hasta 205°C	21	79	(Garrote et al., 2007)
	145-190 °C	48,3	51,7	(Parajó et al., 2004)
Mazorca de maíz	8:1 kg líquido/kg sólido Rampa hasta 202 °C	36,2	63,8	(Garrote et al., 2007)
	145-190 °C	37,1	62,9	(Parajó et al., 2004)
Grano gastado de la cervecería	8:1 kg líquido/kg sólido 190° C	23	77	(Carvalho et al., 2004)
Salvado de trigo	8:1 kg líquido/kg sólido 150° C 60 min	45	55	(Kabel et al., 2002)
Grano gastado de la cervecería		12	84	
Raquis de palma		28	72	
Pergamino de café	8:11 kg líquido/kg sólido 180° C 45 min	22	78	(Sandoval & Viviescas, 2017)
Bagazo de caña panelera		33	67	



Apéndice B. Resultados Reportados en la Literatura de las Condiciones de Activación y las Características de Carbones Activados a partir de Bagazo de Caña y Pergamino de Café

Tabla B1: Condiciones de proceso y características de carbones activados reportados en la literatura.

Referencia	Precursor	AA ¹	R ²	T ³ (°C)	t _a ⁴ (min)	BET (m ² /g)	Rendimiento (%p)	V _{Mic} (cm ³ /g)	V _{Mes} (cm ³ /g)
(Adinaveen, et al., 2013)			5	600	60	676,95	45,7	0,254	0,170
(Liou, 2010)		H ₃ PO ₄	4	500	60	1611	24,9	0,129	0,802
(Nieto & Rangel, 2011)	BC		0,8	400	25	795,3	-	0,279	0,051
(Kalderis, et al., 2008)			0,75	700	30	674	7,5	0,35	-
		ZnCl ₂							
(Liou, 2010)			4	500	60	2289	19,3	0,237	1,046
		KOH	3	700	120	1058	-	0,85	0,34
(Giraldo & Moreno, 2012)	PC								
		ZnCl ₂	3	720	120	823	-	0,68	0,22
(Valente et al., 2007)		CO ₂	-	700	120	919	45	0,49	0,47

¹Agente activante; ²Relación de impregnación (g AA/g precursor); ³Temperatura de activación; ⁴Tiempo de activación; BC: bagazo de caña; PC: pergamino de café



Apéndice C. Modelos Cinéticos de Pseudo Primer y Segundo Orden

Tabla C1: Ecuaciones y suposiciones de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden.

Modelo	Ecuación
Pseudo primer orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \rightarrow q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ k_1: constante de velocidad de pseudo primer orden (h^{-1}) q_e y q_t: capacidad de adsorción en el equilibrio y en el tiempo (mg/g) <i>Suposición:</i> La etapa limitante en el proceso es la difusión a través de la capa de fluido que rodea la superficie del sólido (Ofomaja, 2008).
Pseudo segundo orden	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \rightarrow q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \quad h = k_2 q_e^2$ k_2: constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg min) h: velocidad inicial de adsorción (mg/g min) <i>Suposición:</i> La etapa limitante en el proceso es la quimisorción, en la cual el adsorbente y el adsorbato comparten o intercambian electrones (Ofomaja, 2008).

Apéndice D. Isotermas de Adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips

Tabla D1: Ecuaciones y suposiciones de las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips.

Isoterma	Ecuación	Suposiciones
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ C_e: Concentración en el equilibrio del soluto en la solución (mg/l) q_e: Capacidad de adsorción en el	-La adsorción tiene lugar en centros activos de la superficie del adsorbente (Driss, 2010). -El adsorbente tiene un número fijo de sitios activos, por lo que presenta una capacidad máxima de adsorción (Carreño, et



equilibrio (mg/g)

K_L : Constante de equilibrio de Langmuir (l/mg)

$q_{m\acute{a}x}$: Capacidad máxima de adsorción del adsorbente (mg/g)

al, 2012).

-Una vez que un ion ocupa un centro activo, no ocurre otra adsorción en ese mismo punto, formándose una monocapa sobre la superficie del adsorbente (Ofajoma, 2008).

-La superficie del adsorbente es completamente uniforme y energéticamente homogénea (Ofomaja, 2008).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

Freundlich K_F : Constante de equilibrio de Freundlich (l/g)

$1/n_F$: Factor de heterogeneidad (adimensional)

-Las moléculas adsorbidas interactúan entre sí y con los sitios vacantes adyacentes, por lo que no se forma una monocapa (Driss, 2010).

-La superficie del adsorbente es heterogénea ya que los puntos activos tienen distintas afinidades (Khaled et al., 2009).

-Bajos valores de K_F indican alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente (Hossain, et al., 2012)

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$$

Sips K_S : Tiene el mismo significado que K_L .

n_S : tiene el mismo significado que n_F

-Describe superficies heterogéneas y combina los modelos de Langmuir y Freundlich (Hossain, et al., 2012)

- A altas concentraciones de adsorbato la isoterma se reduce a la isoterma de Langmuir, mientras que a bajas se reduce a la de Freundlich (Driss, 2010)

Apéndice E. Condiciones del proceso de autohidrólisis y caracterización de los sólidos obtenidos luego de la extracción.

Tabla E1: Condiciones del proceso de autohidrólisis y caracterización de los sólidos obtenidos luego de la extracción.

Biomasa	Condiciones Autohidrólisis			Composición subproducto sólido				
	Tempe- ratura (°C)	Tiempo (min)	Relación agua: biomasa (%p)	Rendimi- ento sólido (%p)	Hemicelulo -sa (%p)	Celulosa (%p)	Lignina (%p)	Otros (%p)
SHPC	180	30	8	82,25±1,52	16,06±0,70	32,20±1,49	23,14±0,47	28,41
SHBC				72,85±0,58	17,76±0,01	35,83±1,10	20,80±0,79	25,62

Nota: Adaptado de Sandoval & Viviescas, 2017.

Apéndice F. Protocolos de operación (Ramírez, 2013)

Protocolo de Impregnación

El protocolo de impregnación con H_3PO_4 contempla los siguientes pasos:

1. Pesar la cápsula porta-muestra (previamente lavada y seca) que se usará para la impregnación.
2. Pesar en la cápsula porta-muestra la cantidad de muestra a impregnar.
3. Calcular y medir el volumen de ácido necesario para impregnar la muestra haciendo uso de la siguiente expresión:

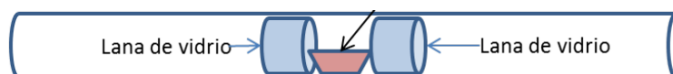
$$V_{H_3PO_4} = \frac{R * m_{m1}}{\rho_{H_3PO_4}} * \frac{1}{[H_3PO_4]}$$

Donde $V_{H_3PO_4}$ es el volumen de H_3PO_4 [mL], R es la relación de impregnación a usar en la prueba [$g_{H_3PO_4}/g_{muestra}$], m_{m1} es la cantidad de muestra a impregnar [g], $\rho_{H_3PO_4}$ es la densidad aparente de la muestra [$1,685g/cm^3$] y $[H_3PO_4]$ es la concentración de ácido fosfórico utilizado [0,85 mL ácido/mL disolución].

4. Diluir el ácido medido con agua destilada en un vaso de precipitados hasta completar un volumen de 10 mL, luego mezclar uniformemente esta solución con la muestra que se encuentra en la cápsula porta-muestra (se recomienda usar una espátula metálica). Finalmente tapar la cápsula porta-muestra con papel aluminio.

Protocolo de Carga del Reactor

1. Cargar el tubo de acero inoxidable con lana de vidrio y con la capsula porta-muestra teniendo en cuenta la siguiente figura:



Introducir de la manera más suave posible la cápsula y la última sección de lana de vidrio, teniendo especial cuidado en no perder muestra. Se aconseja usar madera de balsa para introducir la cápsula y la lana.

2. Montar el tubo de acero inoxidable en el horno de modo que la cápsula quede ubicada en la parte central del horno. Marcar el tubo con una referencia para conocer la posición horizontal de la muestra y sellar herméticamente los extremos con las tapas correspondientes a la salida y entrada del gas de arrastre.

Se recomienda evitar movimientos bruscos cuando se realice el sellado, ya que se puede derramar la muestra dentro del tubo.

Protocolo de Arranque y Parada del Reactor

Establecidas las condiciones de operación a las cuales se debe llevar a cabo la prueba: Temperatura de activación (T), tiempo de activación (t) y relación másica de impregnación (R), se procede de la siguiente manera:

1. Abrir completamente la válvula del cilindro de Nitrógeno.

2. Ajustar la presión de salida en 14,7 psi usando el regulador que posee el cilindro de Nitrógeno.
3. Estabilizar el flujo de N₂ en 100 mL/min apoyándose en el rotámetro previamente calibrado.
4. Realizar una prueba de fugas con agua-jabón a través de todas las uniones de la tubería observando con detalle la posible formación de burbujas. En caso de detectarse una fuga ajuste las uniones correspondientes y repita el paso.
5. Conectar el horno *Thermolyne Type 21100* a un toma corriente de 110V.
6. Encender el horno oprimiendo el interruptor Power. El interruptor se iluminará.

La siguiente figura muestra el panel de control Max Thermo que posee el equipo y enumera los pulsadores con el fin de facilitar el seguimiento del protocolo:



7. Una vez encendido el equipo, oprimir y sostener dos segundos el pulsador 1 hasta que aparezca la opción *user* en el display del controlador.
8. Oprimir el pulsador 2. La opción *user* titila.
9. Oprimir el pulsador 4. Se muestra la opción *program*.
10. Oprimir y sostener dos segundos el pulsador 1. Se ingresa al menú de programación; el primer elemento que emerge es *SEG* e indica el número de segmento o paso que está ocurriendo en el programa. Por ejemplo, el controlador puede manejar hasta 8 rampas o pasos, si nos encontramos en el paso 3 aparecerá el número 3 en esta sección; si no está



ejecutándose un programa aparecerá cero. (La opción *SEG* no se puede modificar, únicamente visualizar).

11. Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *time*, indica el tiempo que falta para que termine el paso que se está ejecutando. Los números a la izquierda del punto indican horas y los números a la derecha del punto indican minutos, por ejemplo, 1.05 significa que falta una hora y cinco minutos para finalizar el paso. (La opción *time* no se puede modificar).
12. Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *EndS*, indica el número de pasos que queremos programar. En este caso únicamente se usará un paso (una rampa) para la activación del biochar. Para modificar la opción *EndS* presionar el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 ubicar el número 1 en el display. Nuevamente se presiona el pulsador 1 para fijar la selección.
13. Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *SV1*, indica la temperatura que se quiere alcanzar en la rampa 1. En este caso la temperatura a la cual se llevará a cabo la activación. Para modificar la opción *SV1* presionar el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 ubicar la temperatura de activación (T) deseada en °C. Nuevamente presionar el pulsador 1 para fijar la selección.
14. Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *tp1*, indica el tiempo transcurrido en llegar a la temperatura de activación (T) desde la temperatura ambiente (t_o). Este tiempo depende de la rampa que se desee usar en la activación y se calcula con la siguiente expresión:

$$tp1 [min] = \frac{T[^\circ C] - t_o[^\circ C]}{Rampa\ de\ calentamiento\ \left[\frac{^\circ C}{min}\right]}$$

Una vez determinado *tp1* se aproxima a su minuto superior y ese valor se ingresa de la siguiente forma: Oprimir el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 introducir *tp1* recordando que los números

a la izquierda del punto son horas y a la derecha son minutos. Luego oprimir el pulsador 1 para fijar la selección.

15. Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *ts1*, indica el tiempo que se debe sostener la temperatura de activación. En este caso corresponde al tiempo de residencia (τ). Para modificar se debe presionar el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 ubicar el tiempo τ . Seguidamente oprimir el pulsador 1 para fijar la selección.
16. Una vez programadas las condiciones anteriores se procede a iniciar el programa presionando y sosteniendo durante tres segundos el pulsador 4. Un led color verde encenderá en el display del controlador indicando el arranque del programa.
17. Finalizado el programa, en el display parpadeará el mensaje *EndP*. Para regresar al menú principal del controlador oprimir y sostener el pulsador 3 seguido del pulsador.
18. Dejar que la temperatura descienda hasta alcanzar los 70°C y cerrar el paso de N₂.
19. Apagar el horno presionando el interruptor *Power*.

Protocolo de Descarga del Reactor

Es prudente realizar la descarga del reactor cuando la temperatura del horno sea menor o igual a 80°C y se recomienda emplear guantes apropiados para esa temperatura. El protocolo de descarga contempla los siguientes pasos:

1. Retirar cuidadosamente las tapas de entrada y salida al tubo de acero inoxidable (usar máscara para gases).
2. Desmontar el tubo del soporte del horno en forma horizontal, procurar no inclinar el tubo para evitar pérdidas de carbón activado.



3. Retirar la lana de vidrio. Esta lana de vidrio estará contaminada y se deberá cambiar para el siguiente experimento.
4. Retirar cuidadosamente la cápsula porta-muestra, taparla con papel aluminio y permitir que alcance la temperatura ambiente en desecador.
5. Pesar la cápsula con el papel aluminio, luego retirar el papel aluminio y pesarlo.
6. Nuevamente cubrir la cápsula con papel aluminio para prevenir pérdidas mientras se preparan los materiales para el lavado.
7. Lavar profundamente el tubo de acero inoxidable con agua y jabón, secar con aire para el siguiente experimento y guardarlo.

Protocolo de lavado del Carbón Activado

1. Introducir todo el carbón activado y un agitador magnético en un vaso de precipitados de 250 mL, neutralizar con una solución 0,1 N de NaOH y posteriormente filtrar la mezcla.
2. Poner en contacto el carbón activado con aproximadamente 200 mL de agua destilada en un vaso de precipitado. Ubicar el vaso en una plancha de calentamiento a una temperatura aproximada de 55°C con una agitación de 300 rpm y dejar agitando por 20 minutos.
3. Retirar el vaso de la plancha, filtrar la mezcla y medir el pH del agua saliente. No olvidar disponer adecuadamente el agua filtrada en el contenedor de residuos.
4. Repetir los pasos 2) y 3) hasta que el agua de salida alcance un pH mayor 5,5.
5. Ubicar el carbón activado en una estufa de calentamiento a 105°C por un periodo no inferior a 4 horas. Se puede hacer colocando el filtro con el carbón dentro de un vaso de precipitados del tamaño adecuado.
6. Retirar el carbón de la estufa de calentamiento, guardarlo en una bolsa debidamente

marcada e introducirlo en un desecador.

Apéndice G. Curva de Calibración de AM

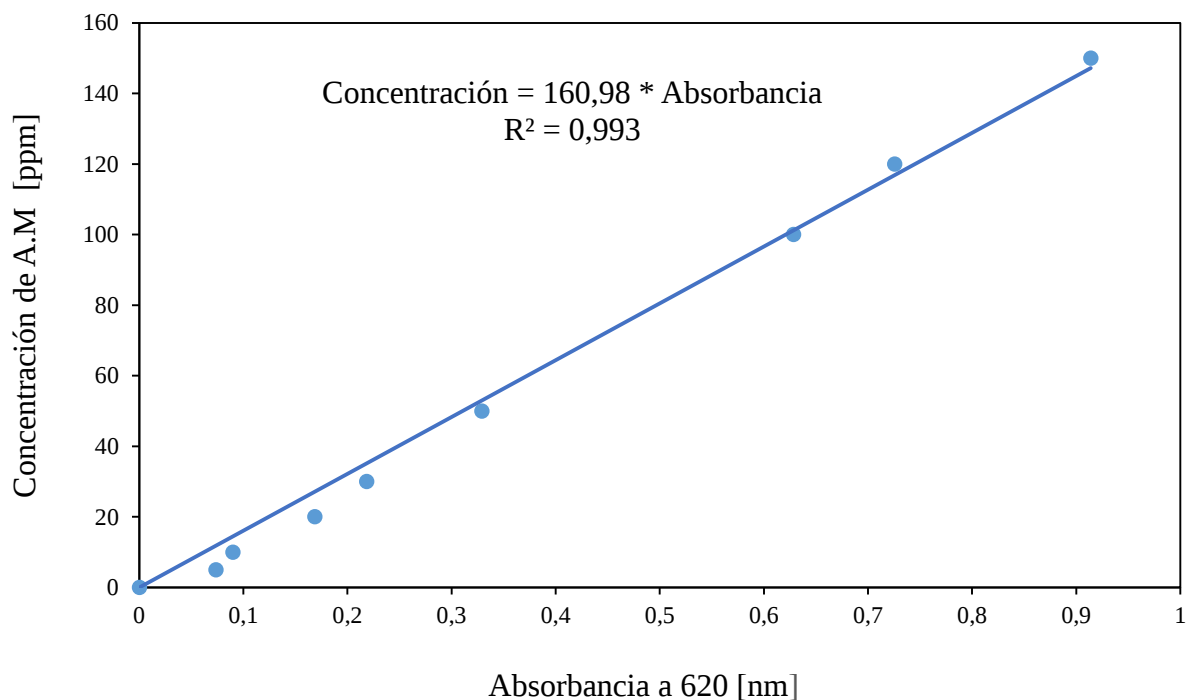


Figura G1: Concentración de Azul de Metileno vs Absorbancia, medido por espectrofotometría UV/Vis a 620 nm con una microplaca, en la cual se pone un volumen de 200 μ L para cada muestra.

Apéndice H. Cuantificación de Polifenoles Totales usando el Reactivo de Folin-Ciocalteu

Este método cuantitativo se utiliza para medir la cantidad de compuestos fenólicos presentes en los hidrolizados de biomasa. Su fundamento se basa en que los mismos reaccionan con el reactivo de Folin-Ciocalteu a pH básico, permitiendo una coloración azul detectable por espectrofotometría a 765 nm. El reactivo se compone principalmente de una mezcla de wolframato de sodio y molibdato de sodio en ácido fosfórico. El ácido fosfomolibdotúngstico, formado por las sales presentes en medio ácido (de color amarillo), se reduce por los grupos fenoles dando lugar a un complejo azul intenso. El mecanismo de reacción redox que genera el complejo azulado también

puede ser considerado como una medida de la actividad antioxidante total (García, Fernández, & Fuentes, 2015).

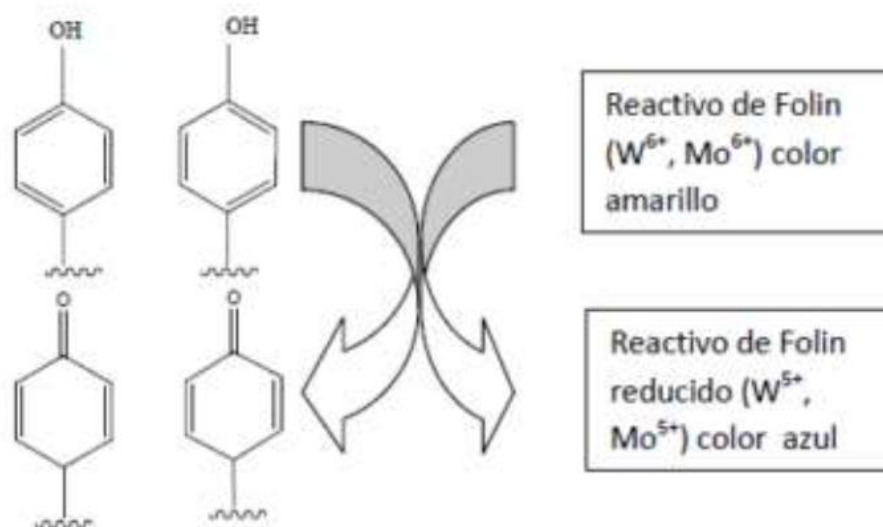


Figura H1: Mecanismo de reacción del reactivo Folin-Ciocalteu. Tomado de (García et al., 2015).

Procedimiento (Facilitado por el Grupo de investigación CICTA)

1. Preparar una solución patrón de ácido gálico [2 mg/ml] en un balón de 50 ml.
2. A partir de la solución patrón, preparar disoluciones entre 0,2 y 1,8 mg/ml en tubos de ensayo de 5 ml. Cada punto de la curva se debe realizar por duplicado.
3. En tubos de ensayo de 5 ml, protegidos de la luz, adicionar 50 μ l de la solución patrón o del extracto fenólico. El blanco consiste en reemplazar el patrón y/o la muestra por 50 μ l de agua destilada.
4. Adicionar 1,5 ml de la solución de Folin-Ciocalteu a los tubos de ensayo que contienen las sustancias a analizar (blanco, estándar y muestras). Tapar y agitar 10 s en agitador vortex.
5. Dejar transcurrir 5 min, y después de este tiempo añadir a todos los tubos 1,5 ml de

solución de Na_2CO_3 7,5% p/v, tapar y agitar en vortex por 10 s. Se deben registrar los tiempos de adición del reactivo de Folin-Ciocalteu y del carbonato para cada muestra.

6. Almacenar durante 1 hora los tubos en condiciones de oscuridad.

7. Leer la absorbancia de cada sustancia bajo estudio (muestras, patrón y blanco) en un espectrofotómetro a 765 nm. Ajustar el cero de absorbancia con el blanco.

8. Con la ecuación de calibración presente en el Apéndice E, se remplaza el valor de la absorbancia y se determina la concentración de polifenoles totales, equivalente a la concentración de ácido gálico.

Apéndice I. Curva de Calibración para la Cuantificación de Compuestos Fenólicos Totales

El proceso de realización de la siguiente curva de calibrado fue descrito en el Apéndice G.

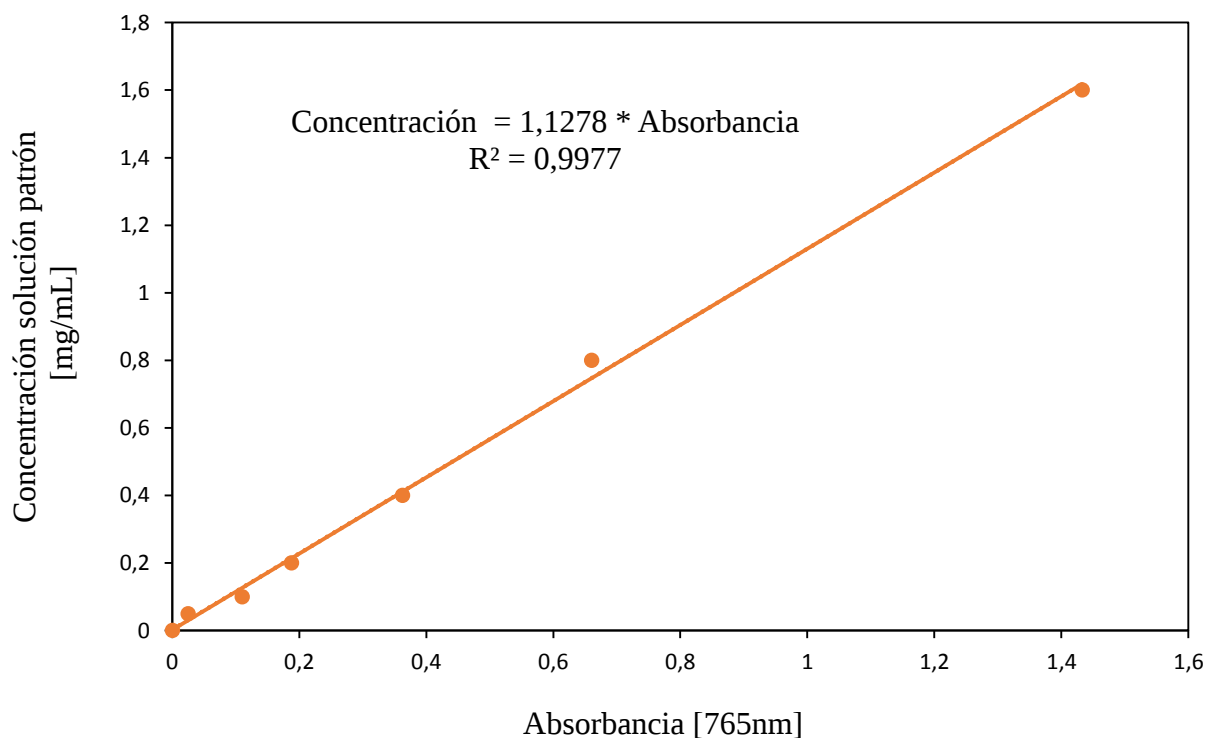


Figura I1: Concentración solución patrón vs Absorbancia, medido por espectrofotometría UV/Vis a 765 nm con una microplaca, en la cual se pone un volumen de 200 μL para cada muestra.

Apéndice J. Isotermas de Adsorción-desorción de N₂ de los Residuos Sólidos Hidrolizados de Pergamino de Café y Bagazo de Caña

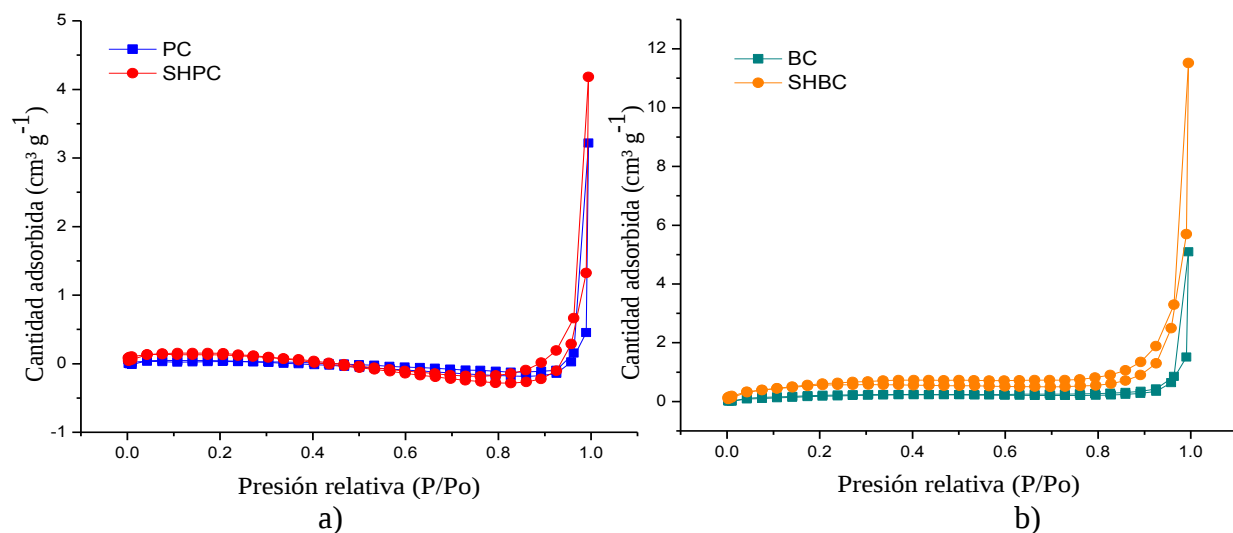


Figura J1: a) Isotermas de adsorción de N₂ de pergamino de café (PC) y su residuo sólido hidrolizado (SHPC), b) Isotermas de adsorción de N₂ de bagazo de caña (BC) y su residuo sólido hidrolizado (SHBC).

Apéndice K. Distribución de Tamaño de Poro de los Carbones Activados

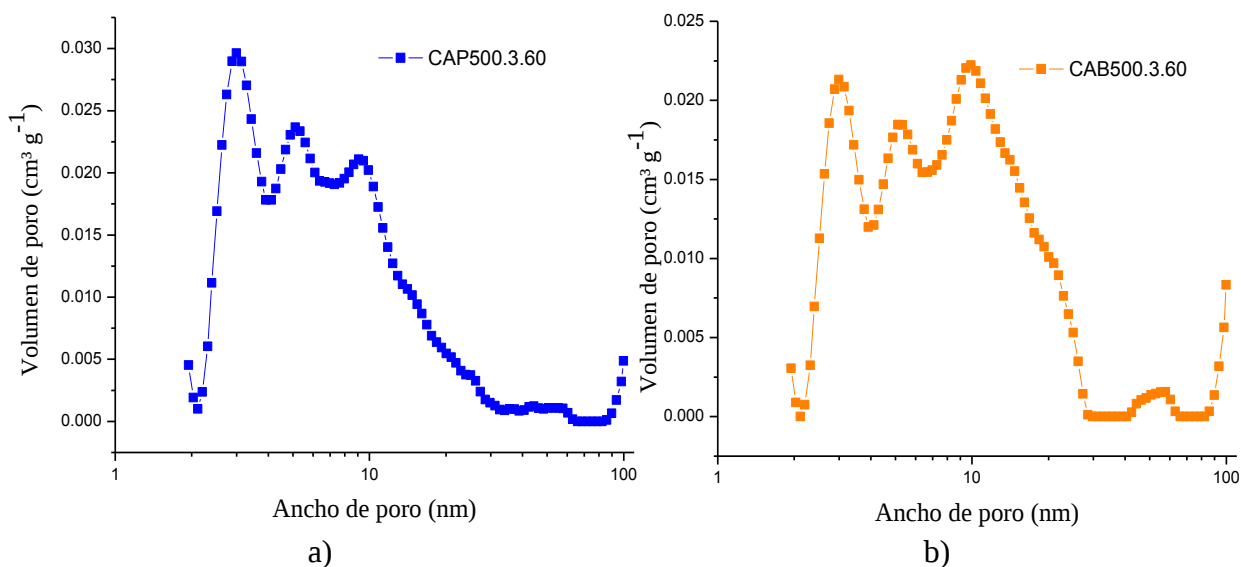


Figura K1: a) Distribución de tamaño de poro de los carbones activados CAP500.3.60 y b) CAB500.3.60

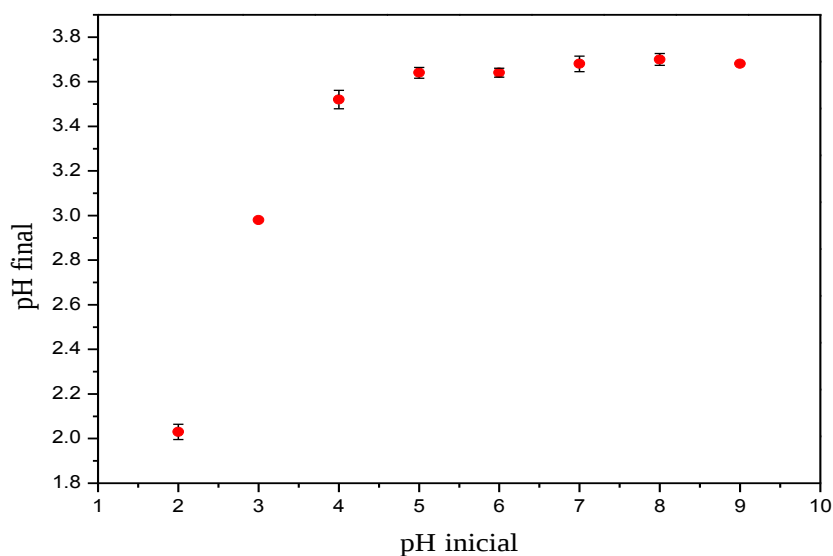
Apéndice L. Punto Cero de Carga del CAP500.3.60

Figura L1: Punto cero de carga del CAP500.3.60. Agitación: 250 rpm, relación: 0,02 g CA/mL solución.

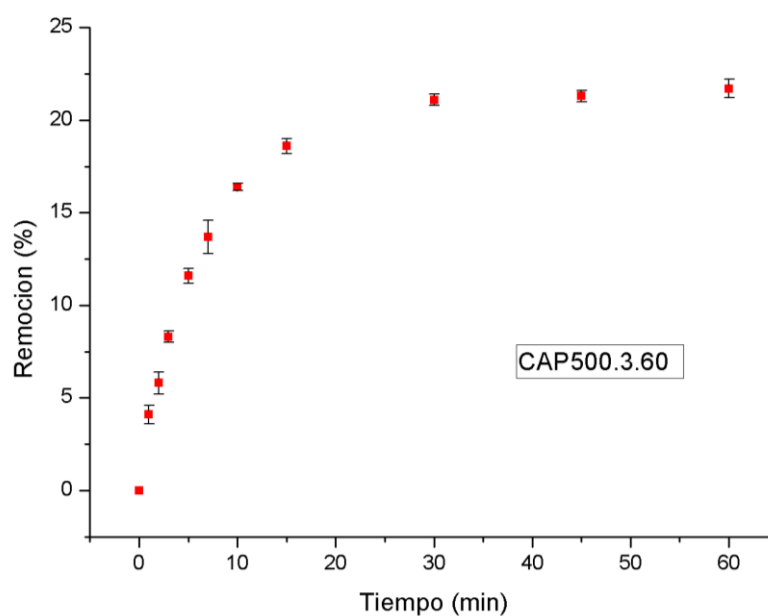
Apéndice M. Porcentaje de Remoción de Compuestos Fenólicos Presentes en el Hidrolizado de Pergamino de Café con el CAP.500.3.60

Figura M1: Porcentaje de remoción de compuestos fenólicos.