

PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE DESECHOS DE
LLANTA POR ACTIVACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y SU APLICABILIDAD EN
ADSORCIÓN DE METRONIDAZOL EN FASE ACUOSA

LUIS ALFONSO QUINTERO ARANGO

LEIDY ANDREA VARGAS VERGARA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE DESECHOS DE
LLANTA POR ACTIVACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y SU APLICABILIDAD EN
ADSORCIÓN DE METRONIDAZOL EN FASE ACUOSA

LUIS ALFONSO QUINTERO ARANGO

LEIDY ANDREA VARGAS VERGARA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

PhD. DEBORA ALCIDA NABARLATZ

Codirector:

MSc. ROLANDO ANDRÉS ACOSTA FERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

Dedico este trabajo principalmente a DIOS por darme la vida y ser el principal guía en todo momento y más aún durante esta etapa de formación como persona y como profesional.

A toda mi familia, que siempre me han brindado su apoyo y han confiado en mí y especialmente lo dedico a mi madre Cenelia Arango Triana y a mi padre Omar Alberto Quintero Escobar, porque me han enseñado a buscar lo mejor para mi vida, desde la educación, como la mejor vía para alcanzar el éxito y también me han enseñado que siempre debo luchar por lo que quiero y nunca debo rendirme; a mis hermanos por su apoyo, a todos mis amigos y compañeros con quienes compartí y experimenté durante esta etapa y de alguna forma contribuyeron a la culminación de mis objetivos para alcanzar esta meta.

Luis Alfonso Quintero Arango

*Dedicado a,
A Dios por la vida, las oportunidades y los retos alcanzados, por brindarme salud, sabiduría y entendimiento, permitiéndome alcanzar los objetivos propuestos.*

A mis padres Edinson Alberto Vargas Nova y Blanca Vergara Fuentes por su apoyo constante e incondicional pues día a día me inculcaron valores de respeto, responsabilidad, honestidad y disciplina, por motivarme a seguir adelante y porque mi logro, es logro de ellos.

A mis familiares, especialmente a mi tía Mary Luz Leal Nova y mis hermanitos por su compañía, gratas experiencias y enseñanzas, encaminándome a ser excelente persona y profesional.

A mis amigos, especialmente a Leidy Trespalacios Arias, Aura Morales , Karen Silva Vargas, Camila Pineda, Yiseth Sánchez, Andrés Mendoza, Luis Quintero por ser partícipe de este sueño, por cada uno de los momentos vividos, por ser un apoyo en situaciones difíciles y llenar esta etapa de gratas experiencias y anécdotas inolvidables.

Leidy Andrea Vargas Vergara

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos sinceros agradecimientos,

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química y los docentes pertenecientes a ésta, por aportarnos sus conocimientos, disciplina y enseñanzas que ayudaron a nuestro crecimiento académico en busca de nuestra formación profesional.

A nuestra directora PhD. Débora Nabarlatz y codirector de proyecto Ing. Rolando Acosta por ser guías en el desarrollo del presente estudio y otorgarnos la oportunidad, confianza, tiempo y dedicación

Leidy Andrea Vargas Vergara y Luis Alfonso Quintero Arango

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	18
1.1. OBJETIVO GENERAL	18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. MARCO TEÓRICO	19
2.1. PRODUCCIÓN DE DESECHOS DE LLANTAS EN EL MUNDO	19
2.2. COMPOSICIÓN DE LA LLANTA	19
2.3. TRATAMIENTO DE LAS LLANTAS USADAS	20
2.3.1. Activación.	21
2.4. APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO	23
2.5. TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	23
2.5.2. Modelo cinético de pseudo primer orden	25
2.5.3. Modelo cinético de pseudo segundo orden.	26
2.6. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	26
2.6.1. Modelo de langmuir	26
2.6.2. Modelo de freundlich	26
2.6.3. Modelo de Sips	26
3. METODOLOGÍA	27
3.1. SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	27
3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL	28
3.3. ACTIVACIÓN DE LA LLANTA	28
3.3.1. Horno tubular.....	29
3.4. EVALUACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS	29
3.4.1. Pruebas de adsorción de azul de metileno.	29
3.4.2. Selección del mejor carbón activado.	30
3.4.3. Pruebas de adsorción con metronidazol.....	30
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1. PROCESO DE ACTIVACIÓN	32
4.2. PRUEBA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO	33
4.3. ADSORCIÓN DE METRONIDAZOL EN LOS CA.....	36
4.3.1. Cinética de adsorción de MNZ.....	36
4.3.2. Isotherma de adsorción de MNZ.....	38
5. CONCLUSIONES	40
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	41
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desarrollo experimental del proyecto de investigación	27
Figura 2. Espectro de Metronidazol	31
Figura 3. Rendimiento (R) de los carbones activados obtenidos en función de la relación de impregnación (RI) y la temperatura (T). $N_2=200$ ml/min; $t=60$ min; 1 atm.....	32
Figura 4. Capacidad de adsorción (q_e) de cada carbón activado en función de la relación de impregnación (RI) y la temperatura (T). Velocidad de agitación 170 rpm, tiempo 20 h, T: 25°C, 1 atm, pH: 6,5-7,5, $C_0(AM)$: 200 ppm, CA: 25 mg. .	33
Figura 5. Área superficial total (AT) en función de la relación de impregnación (RI) y temperatura (T).	35
Figura 6. Cinética de adsorción de MNZ sobre CA.3:1:850. Agitación 170 rpm, T: 25 °C.....	36
Figura 7. Capacidad de adsorción de metronidazol en fase acuosa sobre el CA.3:1.850 con respecto al tiempo de contacto. Agitación 170 rpm, T: 25°C, C_0 (MNZ):125 mg/L, t: 24 h.....	37
Figura 8. Isotherma de Adsorción de MNZ en fase acuosa sobre el CA.3:1:850. Agitación 170 rpm, T: 25°C, t: 24 h.	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición general de la llanta. Fuente: [12].....	20
Tabla 2. Condiciones de operación para la producción de carbones activados a partir del caucho de llantas usadas.....	22
Tabla 3. Caracterización de la materia prima. Fuente:[7]	28
Tabla 4. Condiciones para la activación del caucho de llanta usada.....	28
Tabla 5. Parámetros cinéticos de adsorción.....	37
Tabla 6. Parámetros de isothermas de adsorción.	39

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Rendimiento	51
ANEXO B. Prueba Adsorción de azul de metileno y área superficial	53
ANEXO C. Protocolo de adsorción de azul de metileno (AM) en un punto	55
ANEXO D. Cinética de adsorción	56
ANEXO E. Isotermas de adsorción.....	57

NOMENCLATURA

- i. (CA) Carbón Activado
- ii. (AM) Azul de metileno
- iii. (T) Temperatura (°C)
- iv. (t) Tiempo de activación [min]
- v. (MNZ) Metronidazol
- vi. (PR) Precursor

RESUMEN

TITULO: PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE DESECHOS DE LLANTA POR ACTIVACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y SU APLICABILIDAD EN ADSORCIÓN DE METRONIDAZOL EN FASE ACUOSA*

AUTORES: LUIS ALFONSO QUINTERO ARANGO, LEIDY ANDREA VARGAS VERGARA**

PALABRAS CLAVES: *Llantas usadas, carbones activados, metronidazol, remoción de antibióticos.*

DESCRIPCIÓN:

Carbones activados a partir del caucho de llantas usadas (CA) fueron preparados mediante la activación química de la materia prima con KOH. Para tal fin, se usaron relaciones de impregnación (*R*) en un rango de 2 a 5 g g⁻¹, y temperaturas de activación en un rango de 700 a 850°C. Un incremento en la RI permite un incremento en la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) en un solo punto, lo que puede asociarse al incremento de las áreas superficiales en la matriz carbonosa, con un valor teórico (AST) de 813 m² g⁻¹. El mejor CA, seleccionado por su AST y las condiciones de síntesis, fue utilizado para pruebas de adsorción de Metronidazol (MNZ) en fase acuosa y se desarrolló el respectivo análisis mediante cinética y equilibrio de adsorción. La cinética de adsorción fue descrita de mejor manera por el modelo de pseudo-segundo orden, alcanzando un equilibrio de adsorción luego de 24 h a temperatura ambiente. La aproximación de los modelos de adsorción de *Langmuir* y *Sips* describen una capacidad máxima de adsorción en equilibrio de 113,65 y 230,16 mg g⁻¹, lo que evidencia el potencial que pueden tener este tipo de carbones en la adsorción de contaminantes emergente.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: PhD. Debora Alcida Nabarlatz. Codirector: MSc. Rolando Andrés Acosta Fernández.

ABSTRACT

TITLE: PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM WASTE TYRE FOR PHYSICAL-CHEMICAL ACTIVATION AND APPLICABILITY IN ADSORPTION OF METRONIDAZOLE IN AQUEOUS PHASE *

AUTHORS: LUIS ALFONSO QUINTERO ARANGO, LEIDY ANDREA VARGAS VERGARA**

KEYWORDS: *Waste tyre, activated carbons, metronidazole, antibiotics removal.*

DESCRIPTION:

Activated carbons from waste tires (CA) were prepared by chemical activation of the raw material with KOH. KOH to waste tires weight ratios (RI) in a range of 2 to 5 g g⁻¹, and activation temperatures in a range of 700 to 850 °C, were used. An increase in RI allows an increase in the adsorption capacity of methylene blue (AM) at a single point, which may be associated with increased surface areas in the carbonaceous matrix, with a theoretical value (AST) of 813 m² g⁻¹. Better CA, selected for its AST and synthesis conditions, was used for Metronidazole (MNZ) adsorption tests in aqueous phase, kinetic and respective adsorption equilibrium analyses were carried out. Adsorption kinetics was well described by pseudo-second order model, reaching adsorption equilibrium after 24 h at room temperature. Langmuir and Sips adsorption models describe maximum adsorption capacity at equilibrium of 113.65 and 230.16 mg g⁻¹, which shows the potential that these carbons can have on the emerging pollutants adsorption.

* Bachelor degree Project

** Physicochemical Engineerings Faculty. Chemical Engineering School

Director: PhD. Debora Alcida Nabarlatz. Codirector: MSc. Rolando Andrés Acosta
Fernández

INTRODUCCIÓN

El continuo aumento de la población mundial y el avance en las tecnologías ha traído consigo un acelerado consumismo, que durante los últimos años está generando escasez de los recursos naturales y un aumento acelerado de residuos sólidos, por tal razón se han buscado implementar medidas de reducción en el consumo y mitigación de los daños que se generan en el medio ambiente; el control y manejo de los residuos sólidos cada vez es más difícil, principalmente por los grandes espacios que ocupan [1].

Las llantas usadas son uno de los residuos que se generan en mayor cantidad en la industria automotriz. En Colombia 61.000 toneladas son generadas de acuerdo a estudios realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial sobre llantas en Colombia [2]. Las llantas, una vez terminan su vida útil, son almacenadas en depósitos o en lugares abiertos a la intemperie; como consecuencia se genera contaminación y problemas de sanidad al servir como madriguera para roedores y fuente de crecimiento para mosquitos portadores de virus. Otro de los graves problemas se presenta cuando se usan en la combustión no controlada lo cual genera mayor contaminación por la liberación de gases tóxicos a la atmósfera [3].

Para mitigar parte de nuestra crisis energética, y contribuir a evitar la degradación ambiental en Colombia, se hace necesario implementar tecnologías apropiadas para hacer posible la recuperación de recursos a partir de fuentes no convencionales, como residuos orgánicos, llantas, etc. [4]. En ese sentido, se han propuesto diversas alternativas para el aprovechamiento de los desechos de llantas. Hasta el momento, el reciclaje y la reutilización de los residuos de llanta se ha visto como una posible solución, sin embargo, debido a su alto contenido de carbono, las llantas se convierten en materia prima ideal para la producción de carbón activado (CA). La conversión de llantas usadas en carbón activado genera valor agregado a este material de desecho [5].

La activación con hidróxidos alcalinos como el KOH es reconocida como uno de los métodos más útiles para la obtención de carbones activados con elevada

área superficial, igualmente para el aprovechamiento y valorización del caucho de llantas usadas, obteniendo un alto porcentaje de material carbonoso [6]. La cantidad y el tamaño de los poros generados en el proceso de activación con KOH depende de muchos factores, los cuales están estrechamente ligados a la naturaleza del precursor, las condiciones de operación durante la activación, la cantidad de agente activante, tipo de activación, temperatura a la cual se realiza el proceso, tiempo de reacción, entre otros [6]. Además, el CA ha demostrado tener buenas capacidades para la adsorción de compuestos altamente contaminantes en fase acuosa [7].

Por otra parte, la contaminación producida en el agua por productos farmacéuticos ha sido reconocida como un gran problema medioambiental, ya que debido al crecimiento de la economía mundial y el desplazamiento de la población a las ciudades, se están creando nuevos hábitos de cuidado personal en nuestra sociedad de modo intensivo tales como el uso de cosméticos, productos de aseo personal y principalmente productos farmacéuticos [1,3]. Estos productos en su degradación están generando una serie de contaminantes emergentes, como lo son los nitroimidazoles, familia de compuestos generalmente utilizados como antibacterianos y antiparasitarios, los cuales tienen características mutagénicas y carcinogénicas. Estas características hacen de los nitroimidazoles compuestos potencialmente peligrosos, ya que se muestran persistentes en el medio acuático permitiendo su bioacumulación [4,5] y sobre los que no existe una regulación legal que determine las concentraciones máximas admisibles de los mismos en el medio ambiente [8]. El uso del CA es una de las tecnologías más antiguas aplicadas en el tratamiento de aguas destinadas al consumo humano y en la eliminación de contaminantes emergentes como lo son los Nitroimidazoles. El metronidazol (MNZ) es utilizado para el tratamiento de las infecciones provocadas por protozoarios y bacterias anaeróbicas; es el más representativo y utilizado de los Nitroimidazoles, siendo éste uno de los cien fármacos más recetados en EE.UU y uno de los diez medicamentos más recetados durante el embarazo. Además el MNZ es el único de los Nitroimidazoles que está incluido en la lista de medicamentos esenciales de la Organización Mundial de la Salud (OMS) [9].

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, la producción de carbón activado con KOH promete ser una buena alternativa para la reutilización de residuos de llantas usadas, y al mismo tiempo utilizándolo como posible adsorbente de contaminantes emergentes en fase acuosa. Por consiguiente, este trabajo de investigación propone utilizar el caucho de las llantas usadas como materia prima para la producción de carbón activado con KOH, con el fin de utilizarlo como adsorbente de compuestos farmacéuticos altamente contaminantes como lo es el Metronidazol.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Producir carbones activados a partir del caucho de llantas usadas y evaluar su capacidad para la adsorción del metronidazol en fase acuosa.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones de activación más favorables para la producción de carbón activado en una etapa variando la temperatura y la relación de impregnación.
- Estimar el área superficial específica de los carbones activados obtenidos por aproximación con adsorción de azul de metileno a un solo punto.
- Evaluar la capacidad de adsorción del mejor carbón activado mediante pruebas de cinética e isothermas de adsorción para la remoción de metronidazol en solución acuosa.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. PRODUCCIÓN DE DESECHOS DE LLANTAS EN EL MUNDO

El Consejo Empresarial Mundial para el Desarrollo Sostenible, reportó que para el año 2008 se produjeron cerca de 1000 millones de llantas de desecho, y cerca de 1500 millones más se producirán anualmente [10].

Se estima que EE.UU es el mayor productor de llantas de desecho con un total de 291,8 millones de unidades, equivalentes a 4,4 millones de toneladas en el año 2009, mientras que en Europa se produjeron 2,7 millones de toneladas durante el año 2010 [10]. Según la resolución 1457 expedida el 29 de julio de 2010 por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial en Colombia se reportó una producción de 61.000 toneladas de llantas de desechos en el año 2008. Esta es una cifra alarmante ya que no se cuenta con adecuadas alternativas de tratamiento y en su mayoría de veces son almacenadas en depósitos clandestinos, espacios públicos y muchos otros sitios al aire libre, generando consigo gran impacto ambiental, sanitario y económico [2].

2.2. COMPOSICIÓN DE LA LLANTA

Las llantas de los automóviles están compuestas principalmente por caucho, siendo éste casi la mitad de su peso. Los elastómeros o cauchos son materiales poliméricos que presentan una forma definida, los cuales cuando se someten a esfuerzos sus dimensiones y estructura varían de acuerdo al tipo de esfuerzo que actúa sobre éste. La matriz de caucho más utilizada es el copolímero estireno-butadieno (SBR), que contiene una proporción aproximada de 25% en peso de estireno, o una mezcla de caucho natural con SBR [11]. La Tabla 1 presenta los datos de composición general de una llanta de automóvil.

Todos los tipos de cauchos poseen diferentes propiedades, pero al ser vulcanizados pasan de ser un material termoplástico a ser un elastómero termoestable, propiedad que les permite ser muy duraderos y resistentes a la degradación [11,12]. Los otros compuestos (aparte del caucho) sirven para agregarle diferentes propiedades a la llanta: por ejemplo el negro de humo

aumenta la tenacidad, la resistencia a la tracción, a la torsión y al desgaste. Los textiles, aceros, algodón, nylon y poliéster aportan resistencia al neumático. Los aceites minerales (aromáticos, nafténicos y parafínicos) y de tipo éster son plastificantes usados para el control de la viscosidad en la preparación y para reducir la fricción interna durante el procesado. El azufre se usa como vulcanizante para unir y entrelazar las cadenas de polímero en el caucho. Los compuestos órgano-sulfurados, benzotiazol, óxido de zinc y ácido esteárico, son usados como acelerantes. El N-nitroso difenil amina se utiliza como agente retardante y también se agregan otros compuestos como antioxidantes o antiozonizantes y adhesivos [11].

Tabla 1. Composición general de la llanta. Fuente: [12]

COMPONENTE	% p/p
SBR	62.1
Negro de humo	31
Aceite Extendedor	1.9
Óxido de zinc	1.9
Ácido Esteárico	1.2
Azufre	1.1
Aceleradores	0.7

2.3. TRATAMIENTO DE LAS LLANTAS USADAS

La acumulación de grandes cantidades de llantas usadas a nivel mundial llevó a los países industrializados a investigar para generar alternativas de tratamiento para estos materiales. Los principales tratamientos utilizados son la pirólisis, gasificación, combustión directa, y activación. La pirólisis y la activación se consideran como los mejores tratamientos, debido a que estos dos procesos permiten obtener un producto de alto valor agregado como el carbón activado y subproductos como combustibles provenientes de la condensación de materiales volátiles presentes en la llanta. Ambos procesos influyen en la producción de carbón activado, dado que la pirólisis permite una separación de los productos volátiles del carbón, tiene como ventaja convertir parte de la basura en combustible y facilitar el control de contaminación del aire; sin embargo, los

costos de capital en hornos pirolíticos es alto. La activación genera porosidad dentro del cuerpo del carbón lo que permite maximizar el área superficial y las demás características fisicoquímicas del material [13,14].

2.3.1. Activación. La activación consiste en la modificación de la estructura física y posibles propiedades químicas de un cuerpo carbonoso. La activación aumenta el área superficial en el material precursor y genera sitios activos que permiten usar el carbón activado como material adsorbente. Existen dos tipos de activación: física y química [14].

2.3.1.1. Activación física. Este proceso consiste en exponer el material carbonoso a una atmósfera reactiva con un gas oxidante, de los cuales los más usados son el vapor de agua y el CO₂. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas que varían entre 800 –1100°C. Experimentalmente se ha encontrado que el vapor de agua es más reactivo que el CO₂ [15], permitiendo trabajar a temperaturas más bajas y disminuyendo el consumo de energía durante el proceso de activación.

2.3.1.2. Activación química. La activación química consiste en la impregnación del material precursor con un agente químico, el cual puede ser un ácido o una base, donde la función de este agente es deshidratar al precursor para luego ser sometido a un tratamiento térmico; los compuestos más usados son: ácido fosfórico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, cloruro de zinc y ácido sulfúrico. Las variables que más afectan el proceso de activación química son: el tiempo de impregnación, el tiempo de activación, la temperatura y la relación en masa de impregnación de agente activante y precursor (RI) [16]. La relación de impregnación tiene gran incidencia en el desarrollo de la porosidad, principalmente, de la mesoporosidad. La distribución de tamaño de poros en el CA está fuertemente influenciada por RI, donde generalmente al aumentar RI aumenta el diámetro del poro del carbón [17]. En los CA activados con KOH el rendimiento disminuye con el aumento del área superficial, es decir, que una mayor porosidad produce una pérdida de masa mayor en el precursor [18]. Una vez que se realiza la impregnación, se realiza el proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire en un rango de

temperaturas entre 400 y 900°C. En esta etapa, la impregnación química deshidrata la materia prima y aromatiza el carbón creando una estructura porosa tridimensional rígida en el carbón activado. Posteriormente el producto pirolizado se enfría y se lava para eliminar el exceso de agente activante [17].

Diversos autores han estudiado la activación química de carbones utilizando como precursor caucho de llantas usadas. La Tabla 2 presenta un comparativo de datos de operación y características del carbón activado preparado bajo diferentes condiciones.

Tabla 2. Condiciones de operación para la producción de carbones activados a partir del caucho de llantas usadas.

Referencia	Precursor	Agente Activante	T (°C)	t _{rp} (min)	Relación de impregnación	Área superficial
[19]	CA	ZnCl ₂	500	----	680 (mL/min)	240
[19]	CA	CO ₂	900	180	-----	414
[20]	Llanta	Vapor	850	180	600 (mL/min)	755
[20]	Llanta	KOH	500	----	4:1	996
[21]	CA	Vapor + N ₂	900	180	-----	-----
[21]	Carbón pirolítico	H ₂ SO ₄	950	480	400 (mL/min)	-----

El uso de diferentes tipos de activación favorece ciertas propiedades del producto final adecuándolo para una determinada aplicación. En el caso particular de los procesos de activación física con pre o pos tratamiento químico, se favorece el desarrollo del área superficial, debido al desarrollo selectivo de microporosidad. Por otra parte, la activación física favorece el desarrollo de la mesoporosidad, por lo tanto la posible aplicación de estos carbones depende del método utilizado para su producción [15,20,21].

En general, para la producción de carbón activado en los trabajos previos (citados en la Tabla 2) generalmente se han centrado en desarrollar el proceso en dos etapas, donde el objetivo de la etapa inicial es retirar el contenido volátil del material precursor mediante un proceso de pirólisis, seguido de una etapa de activación química que favorece el desarrollo de macroporos y microporos en el

material aumentando el área superficial del carbón activado. En el presente trabajo se plantea desarrollar el proceso de activación del carbón en una etapa, reduciendo el consumo de energía utilizada debido a las altas temperaturas y prolongados tiempo de reacción.

2.4. APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado tiene aplicaciones en numerosos campos industriales, tales como en alimentos, farmacéutica, química, nuclear, petrolífera, tratamiento de aguas de consumo, depuración y tratamiento de gases, entre muchos otros. Los casos más generales de aplicación de los carbones activados se presentan en sistemas de fluidos, como tratamiento de aguas potables y de uso doméstico, la purificación de antibióticos, vitaminas y otros productos farmacéuticos, en la industria alimenticia para la decoloración de azúcares y en la mejora de las propiedades de color, olor y sabor de bebidas y aceites comestibles [17].

Tal como se mencionó anteriormente, dependiendo del tipo de activación el carbón tendrá ciertas propiedades; por ejemplo los carbones mesoporosos se utilizan en el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con metales pesados y colorantes [22,23,24], mientras que los microporosos se utilizan para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos, para eliminación de contaminantes y/o almacenamiento de gases [17,25].

2.5. TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES.

En los últimos años, se han analizado diferentes tratamientos existentes para la eliminación de antibióticos de las aguas, entre ellos especialmente el metronidazol (MNZ). Entre los diferentes tratamientos se encuentran el método avanzado de oxidación para la eliminación de fármacos (PAO), método avanzado de ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), ozonización catalítica y adsorción en carbón activado (CA)

El método de oxidación PAO, ha demostrado ser muy eficiente en la oxidación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los estudios realizados sobre la oxidación de antibióticos como el MNZ y diclofenaco,

mediante los sistemas de O_3 y O_3/H_2O_2 , muestran un rendimiento en la eliminación de estos fármacos con un grado de remoción del 32% [27].

Por otro lado, el método avanzado de ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), es utilizado como agente bactericida debido a las ventajas de su uso en las plantas de tratamientos para la eliminación de algas, bacterias y virus, oxidación de contaminantes inorgánicos y aumento en el rendimiento de los procesos de adsorción. La molécula de ozono es algo más soluble en agua que el oxígeno, donde su vida media a pH= 7 y a 20°C es del orden de 20-30 min; se trata de una especie de gran poder oxidante ($E^\circ = +2.08V$) bastante inestable. Ese gran poder oxidante es la razón por la que es cada vez más utilizado como desinfectante en las plantas de tratamiento de aguas [9].

El método de ozonización catalítica se basa en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente metales, que aumenten la efectividad del ozono como agente activante. Estas sustancias, denominadas catalizadores, participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas en el proceso. En general, la actividad catalítica del catalizador se basa en la generación de especies radicales como el radical hidroxilo. La eficiencia de la catálisis en la descomposición del ozono viene influenciada por las características de la disolución (pH, temperatura, fuerza iónica). Por otro lado, el uso de ozono con carbón activado se ha aplicado para la eliminación de contaminantes emergentes en las aguas, comprobando que la ozonización simple no es capaz de eliminarlos ya que son refractarios al ozono eliminando 40% en 120 min; sin embargo, se ha comprobado que la ozonización en presencia del carbón activado mejora claramente la eliminación de estos contaminantes alrededor del 90% en 120 min [9] [27].

En los estudios realizados sobre la adsorción sobre CA de fármacos, especialmente el MNZ en fase acuosa sobre columnas de carbón activado [28], se detectaron eficiencias muy altas de eliminación, la cual se encuentra alrededor del 90%, donde adicionalmente se obtuvieron remociones del 73-84% para el acetaminofén y 50% de remoción para el diclofenaco. El porcentaje de eliminación depende del antibiótico y las características del agua tratada, sobre

todo de la cantidad de materia orgánica presente en la misma, la cual compite por los sitios activos del carbón bloqueando su porosidad. La utilización del carbón activado en el tratamiento de aguas se ha extendido como el método más eficiente para eliminar contaminantes emergentes, debido a que la principal ventaja es eliminarlos sin presentar algún problema sobre la generación de productos que puedan resultar tóxicos o farmacológicamente activos; en general los carbones activados presentan una elevada capacidad para adsorber una gran variedad de contaminantes emergentes [9].

2.5.1. Adsorción. Es una operación unitaria de transferencia de masa que consiste en la eliminación de algunos componentes en una fase fluida mediante un sólido que lo retiene. Es un fenómeno de superficie, es decir, las moléculas, átomos o iones adsorbidos están confinados en la superficie de los poros del sólido. La sustancia que se concentra en la superficie se llama adsorbato y la fase que retiene esta sustancia se llama adsorbente. La adsorción se aplica industrialmente en muchos casos: para secar corrientes de gas por adsorción de su humedad, para eliminar olores de una corriente líquida, para decolorar líquidos y recuperar disolventes [29,25]. Los carbones activados se analizan mediante pruebas de adsorción en función del tiempo de contacto del adsorbente con el adsorbato, y los datos se ajustan a los modelos cinéticos de adsorción.

2.5.2. Modelo cinético de pseudo primer orden. El modelo cinético de primer orden es también conocido como el modelo de *Lagergren* y es uno de los más extensamente usados para la adsorción de soluto de una solución acuosa [26,30]. Se puede representar con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Esta ecuación puede ser integrada usando las condiciones iniciales $q=0$ cuando $t=0$, obteniendo:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Donde k_1 es la constante cinética de la adsorción de primer orden (h^{-1}), y q_e y q_t (mg adsorbato/ g adsorbente) representan la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente

2.5.3. Modelo cinético de pseudo segundo orden. El modelo cinético de segundo orden puede ser representado por la ecuación diferencial siguiente [26,30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Usando la condición inicial $q=0$ cuando $t=0$ e integrando, la siguiente ecuación es obtenida:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (7)$$

Donde q_e y q_t tienen el mismo significado anterior, y k_2 es la correspondiente constante cinética (g/(mg h)) [30].

2.6. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Es la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbato en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada [31].

2.6.1. Modelo de langmuir

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Donde q_{max} es la máxima capacidad de adsorción, k_L constante de equilibrio de adsorción, y C_e la concentración en el equilibrio.

2.6.2. Modelo de freundlich

$$q_e = k_F C_e^{1/n_f} \quad (9)$$

Donde k_f y n_f son los parámetros característicos del adsorbente y adsorbato ($n > 1$), y C_e es la concentración en el equilibrio.

2.6.3. Modelo de Sips

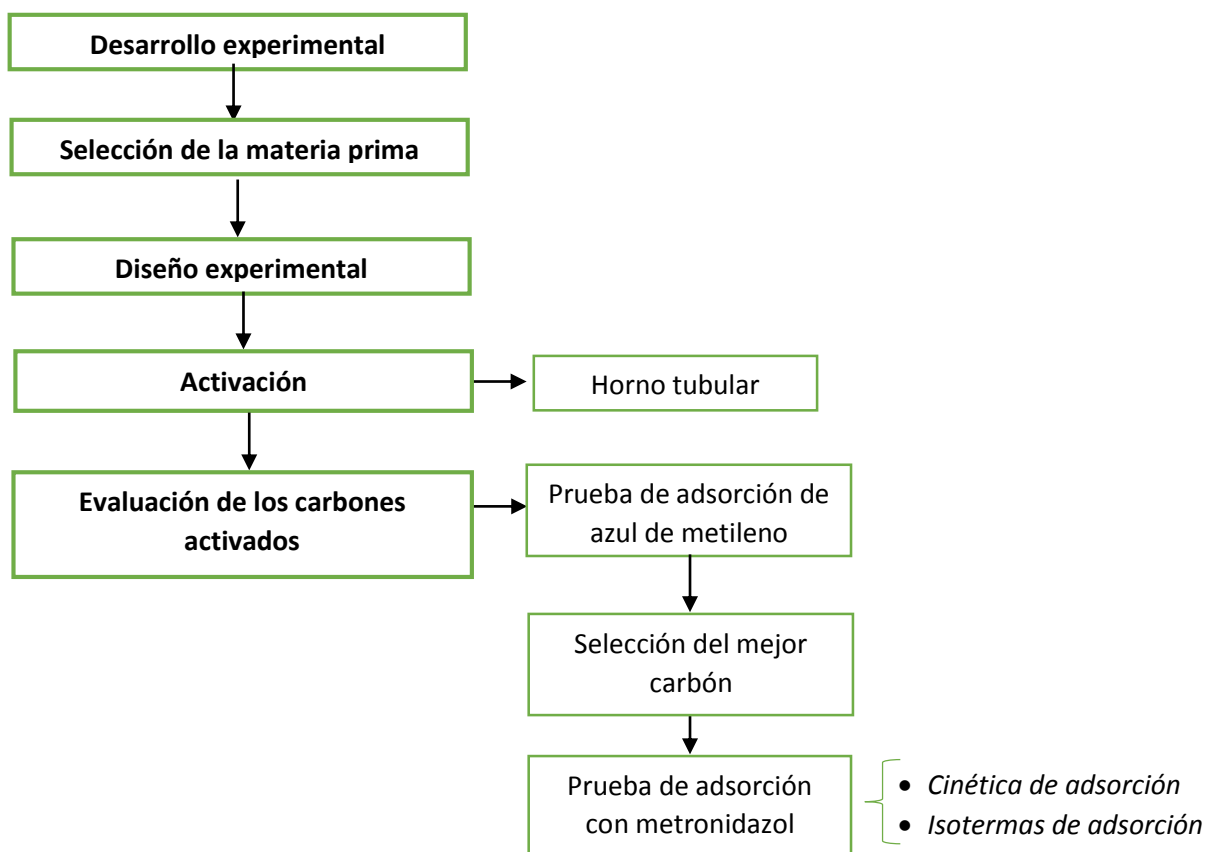
$$q_e = \frac{q_{max} k_s C_e^{1/n_s}}{1 + k_s C_e^{1/n_s}} \quad (10)$$

Donde q_{max} máxima capacidad de adsorción, k_s constante de equilibrio de adsorción, $1/n_s$ dependiente de la temperatura, C_e concentración en el equilibrio.

3. METODOLOGÍA

A continuación se describen las etapas para el desarrollo del proyecto de investigación partiendo del esquema representado en la Figura 1.

Figura 1. Desarrollo experimental del proyecto de investigación



3.1. SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima fue obtenida de llantas trituradas utilizadas para el mantenimiento de canchas sintéticas. Se han realizado estudios donde se confirma que el tamaño de partícula no afecta las características del carbón [32], por lo que se seleccionó un tamaño de partícula mayor a 1,7 mm, el cual fue el tamaño mayor obtenido luego de la trituración del caucho de llanta. El análisis próximo y análisis elemental se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de la materia prima. Fuente:[7]

	Llantas usadas
Volátiles* [%p]	66,2
Cenizas [%p]	6,2
Carbón fijo [%p]	27,6
N [%p]	1,7
C [%p]	86,0
H [%p]	7,5
S [%p]	1,6
O [%p]	3,2

*Base Seca

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se utilizó el diseño experimental factorial 2^n , el cual se realizó siguiendo lo reportado por varios autores en la literatura [33]. Se eligieron como variables del proceso la temperatura y la relación de impregnación utilizando como agente activante KOH en atmósfera inerte de N_2 . De acuerdo con lo anterior, los rangos utilizados para seleccionar los puntos experimentales de acuerdo con el diseño establecido se encuentran reportados en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones para la activación del caucho de llanta usada

	Rangos	Sigla
Temperatura [°C]	700-850	T
Relación de impregnación [g KOH /g CA]	2:1-5:1	R _i

Los experimentos realizados fueron llevados a cabo por duplicado. La activación se realizó con un flujo estandarizado de N_2 200 mL/min y condiciones de presión de 1 bar relativo, se usó un tiempo de reacción t_{rp} de 60 min, debido a que los tiempos de reacción superiores a 60 min representan pérdidas de porosidad [7, 15, 20].

3.3. ACTIVACIÓN DE LA LLANTA

Para cada experimento se utilizaron 6 g de llanta molida, variando las condiciones de temperatura y relación de impregnación de acuerdo a lo

establecido en el diseño experimental. Los puntos experimentales se encuentran reportados en el Anexo A .Tabla 1A. La impregnación se realizó mezclando la llanta con el agente activante KOH en un vaso de precipitados durante 16 h en la cámara de extracción para retirar la humedad y luego la muestra se activó en el horno tubular.

3.3.1. Horno tubular. La activación del carbón se realizó utilizando un horno tubular horizontal Thermolyne Type 21100 Tube furnace con sistema de control de temperatura. Todos los experimentos se realizaron utilizando una rampa de calentamiento de 20°C/min en atmósfera inerte de N₂ con un flujo estándar de 200 mL/min. Dentro del horno se ubica un reactor tubular que consiste en un tubo de acero inoxidable de 80 cm de longitud, diámetro externo de 3,1 cm y diámetro interno de 2,9 cm. Dentro de este tubo se introduce el recipiente de incineración sobre el cual se deposita la muestra, este recipiente es un prisma regular de 30 cm de largo y 2 cm de alto y de ancho. Los gases producidos por la reacción son arrastrados hacia una trampa elaborada con un Erlenmeyer rodeado con hielo el cual permitía la condensación de los aceites, mientras que los gases no condensables son arrastrados hacia la salida. Finalmente, los carbones activados obtenidos se neutralizaron con HCl 0,1 N, se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a 105°C por 16 h.

3.4. EVALUACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

La evaluación de cada uno de los carbones activados obtenidos se realizó en 3 etapas de la siguiente manera:

3.4.1. Pruebas de adsorción de azul de metileno. Los carbones activados obtenidos fueron caracterizados mediante adsorción de Azul de Metileno (AM) a un solo punto [34] siguiendo el protocolo que se encuentra reportado en el Anexo E. Para ello se prepararon soluciones en botellas ámbar con 50 mL de azul de metileno (R-A Chemicals, 82% p/p) a 200 ppm y se agregaron 25 mg de CA. La mezcla se agitó durante 20 horas a 170 rpm en un agitador orbital y se dejó sedimentar durante 20 min. La concentración de azul de metileno residual fue medida mediante espectrofotometría UV/Vis a 620 nm con una cubeta de vidrio en un equipo Spectroquant® pharo 300 Merck. La concentración se calculó con

la absorbancia de cada muestra utilizando la curva de calibración hecha a partir de soluciones con concentraciones de 10 a 100 ppm. La curva de calibración para la solución de AM se presenta en el anexo B (figura 1.B). Todas las pruebas de adsorción se realizaron por duplicado. La capacidad de adsorción se calcula mediante la ecuación 11 [35]:

$$q = \frac{v(C_0 - C_f)}{m} \quad (11)$$

Donde C_0 y C_f son la concentración inicial y final de azul de metileno (mg L^{-1}), v es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

El área superficial del carbón se determinó a partir de una ecuación que presenta una buena aproximación comparada con el método BET. Esta ecuación fue presentada por Giraldo *et al.* (2008) [36], donde:

$$S_{AM} = \frac{q_e \times a_{AM} \times N \times 10^{-20}}{M} \quad (12)$$

S_{AM} : es el área específica en $\text{m}^2/\text{g CA}$

q_e : es la capacidad de adsorción en $\text{mg AM}/\text{g CA}$

a_{AM} : es el área ocupada por una molécula de AM en la monocapa 130 \AA^2 [37]

N : es el número de Avogadro $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

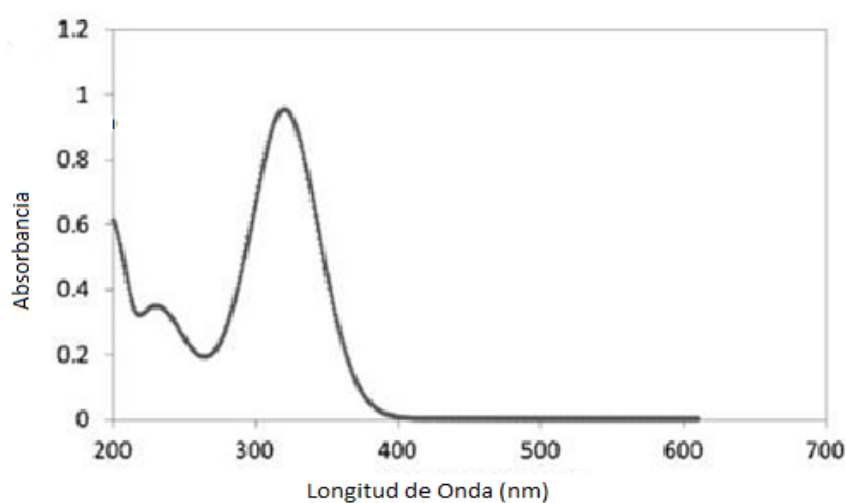
M : es el peso molecular del AM $373,9 \text{ g/mol}$

3.4.2. Selección del mejor carbón activado. De acuerdo con los resultados obtenidos se eligió el mejor carbón activado como aquel que tuviera la mayor capacidad de adsorción de AM, teniendo en cuenta también la influencia de las condiciones más favorables durante el proceso de activación, temperatura, relación de impregnación y rendimiento en la activación.

3.4.3. Pruebas de adsorción con metronidazol. Esta prueba se realizó utilizando el mejor carbón activado seleccionado en la prueba anterior. Con el fin de caracterizar y cuantificar la capacidad de adsorción de metronidazol (MNZ), se realizaron pruebas para evaluar la cinética e isoterma de adsorción de dichos compuestos. Para los dos casos se utilizó Metronidazol en pastillas (500 mg/unidad, Genfar). Las concentraciones iniciales y finales de las muestras fueron determinadas por espectrofotometría UV/Vis con una cubeta de cuarzo a

una longitud de onda de 320 nm, utilizando un equipo Spectroquant® Pharo 300 Merck ubicado en el Laboratorio de Biomasa de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. La curva de calibración se calculó midiendo la absorbancia de cada muestra a partir de soluciones con concentraciones conocida en un rango de 12,5 a 125 ppm. Todas las pruebas se realizaron por duplicado. En la Figura 2 se observa el espectro de absorción del metronidazol, con el cual se identificó que a 320 nm se da la mayor absorbancia dentro del rango de frecuencia especificado.

Figura 2. Espectro de Metronidazol



3.4.3.1. Cinética de adsorción. Para estas pruebas se prepararon 50 mL de solución de MNZ a una concentración de 125 mg/L y se registraron 11 puntos experimentales en un intervalo de tiempo de 72 h. A la solución inicial se le agregaron 25 mg de carbón activado y se mantuvo con agitación constante a 170 rpm. Los datos se encuentran detallados en el Anexo D. Todas las pruebas se realizaron por duplicado.

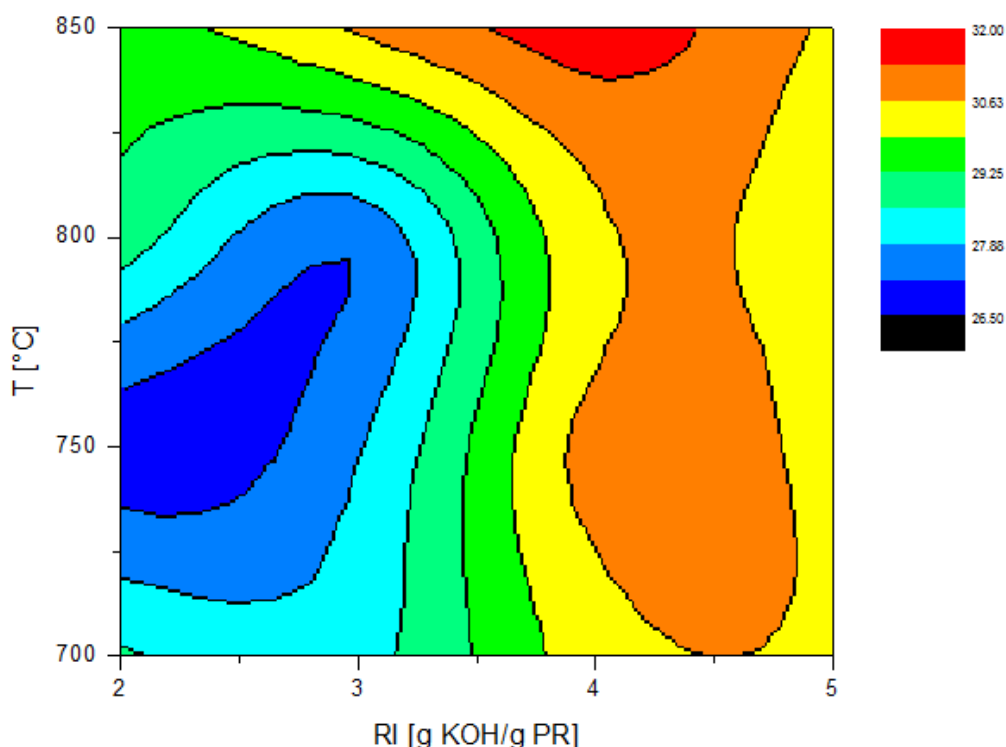
3.4.3.2. Isothermas de adsorción. Las isothermas de adsorción se realizaron preparando 6 soluciones de 50 mL de MNZ con concentraciones de 12,5, 25, 50, 75, 100, 125 mg/L, respectivamente, donde a cada solución se le agregaron 30 mg de CA. Las muestras se mantuvieron con agitación constante a 170 rpm durante un tiempo de 24 h. El tiempo de contacto entre el CA y la solución se estableció a partir de los resultados obtenidos en la cinética de adsorción. Los datos se encuentran reportados en el Anexo E.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PROCESO DE ACTIVACIÓN

La Figura 3 presenta los resultados relacionados con los rendimientos de los CA obtenidos en el proceso de activación en una etapa. En ella se observa que los mayores rendimientos lo tienen aquellos carbones obtenidos a relaciones de impregnación y temperaturas más altas. Este comportamiento es contrario a lo reportado por Acosta et al. (2016) [38], pues el rendimiento de los carbones activados es inversamente proporcional a la relación de impregnación [38]. Esta tendencia observada para el rendimiento de los CAs luego de la activación, se presenta debido a las altas relaciones de impregnación usadas, debido a que el KOH puede generar incrustaciones en el material carbonoso [18] que no pueden ser removidas durante la etapa de lavado de los CAs, generando así el aumento en el rendimiento.

Figura 3. Rendimiento (R) de los carbones activados obtenidos en función de la relación de impregnación (RI) y la temperatura (T). $N_2=200$ ml/min; $t=60$ min; 1 atm.



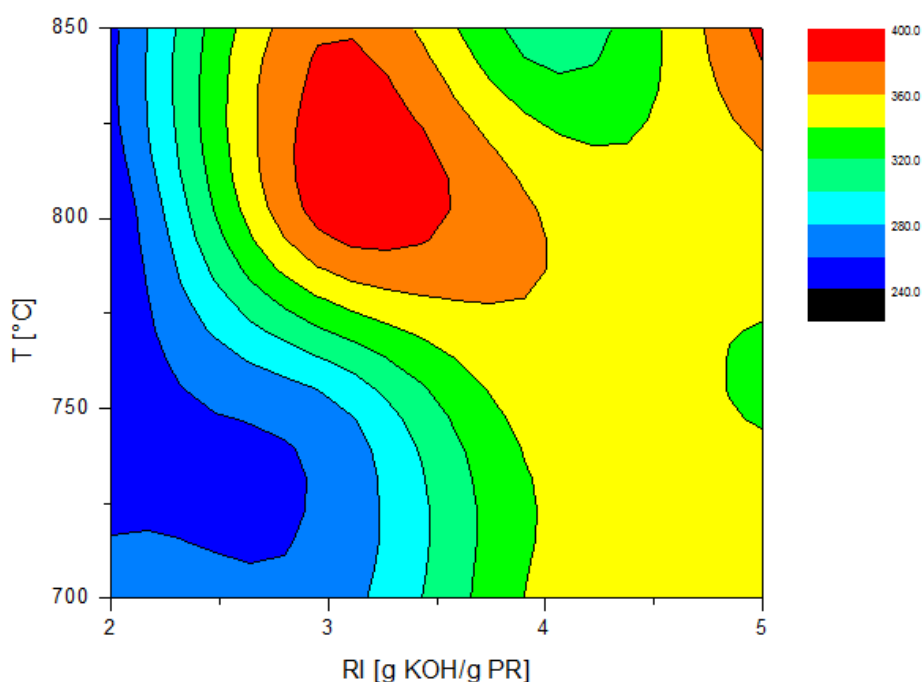
En el Anexo A. Tabla 2.A puede verse que el rendimiento promedio es del 29,6%. Otros autores como Cardona *et al.* [39], que produjeron CAs a partir de caucho de llantas mediante activación en una sola etapa pero usando una atmósfera

reactiva de CO₂, alcanzaron un rendimiento promedio del 22%. En ese caso, el CO₂ a altas temperaturas presenta una mayor difusión dentro del precursor, oxidando y formando más mesoporos en el material [16], lo cual genera un rendimiento más bajo que el obtenido cuando se usan agentes activantes en presencia de atmósferas inertes durante el proceso de activación. De acuerdo a los resultados que se muestran en la Figura 3 y en la Tabla 2.A del Anexo A, no es posible obtener un criterio claro para elegir un punto óptimo de operación con respecto al rendimiento de activación. Esto se debe a que la variación entre el menor y el mayor rendimiento es del 4,75% y los datos presentan desviaciones promedio de $\pm 2,22\%$, lo cual limita el intervalo de decisión. De tal forma se hace necesario, adicionalmente, evaluar el comportamiento de los carbones activados frente a otro parámetro como la capacidad de adsorción para poder establecer las condiciones óptimas del proceso.

4.2. PRUEBA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

La Figura 4 muestra las capacidades de adsorción de cada carbón activado, donde se puede evidenciar que los CAs producidos a altas relaciones de impregnación y altas temperaturas presentan las mayores capacidades de adsorción de moléculas de azul de metileno (AM)

Figura 4. Capacidad de adsorción (q_e) de cada carbón activado en función de la relación de impregnación (RI) y la temperatura (T). Velocidad de agitación 170 rpm, tiempo 20 h, T: 25°C, 1 atm, pH: 6,5-7,5, C₀(AM): 200 ppm, CA: 25 mg.



El aumento en la capacidad de adsorción de los CAs obtenidos se puede atribuir al efecto que produce el aumento en la temperatura y la presencia de KOH en el cuerpo carbonoso durante la activación, ya que en ambos casos se aumenta el área superficial y se generan centros activos dentro de la matriz [40].

Con la prueba de adsorción de AM en un punto se calculan capacidades de adsorción de hasta 388,65 mg AM/g CA. Este resultado es mayor al obtenido por San Miguel *et al.* (2003) [41], que realizaron pruebas con un carbón microporoso de un área $S_{BET}=1100 \text{ m}^2/\text{g}$, y lograron una capacidad de adsorción de 327 mg AM/g CA. Debido al tamaño de la molécula de AM es posible que tenga mejor difusión a través de CAs mesoporosos, por lo tanto, al usar un CA microporoso, la molécula no puede alcanzar todos los espacios vacíos del material adsorbente.

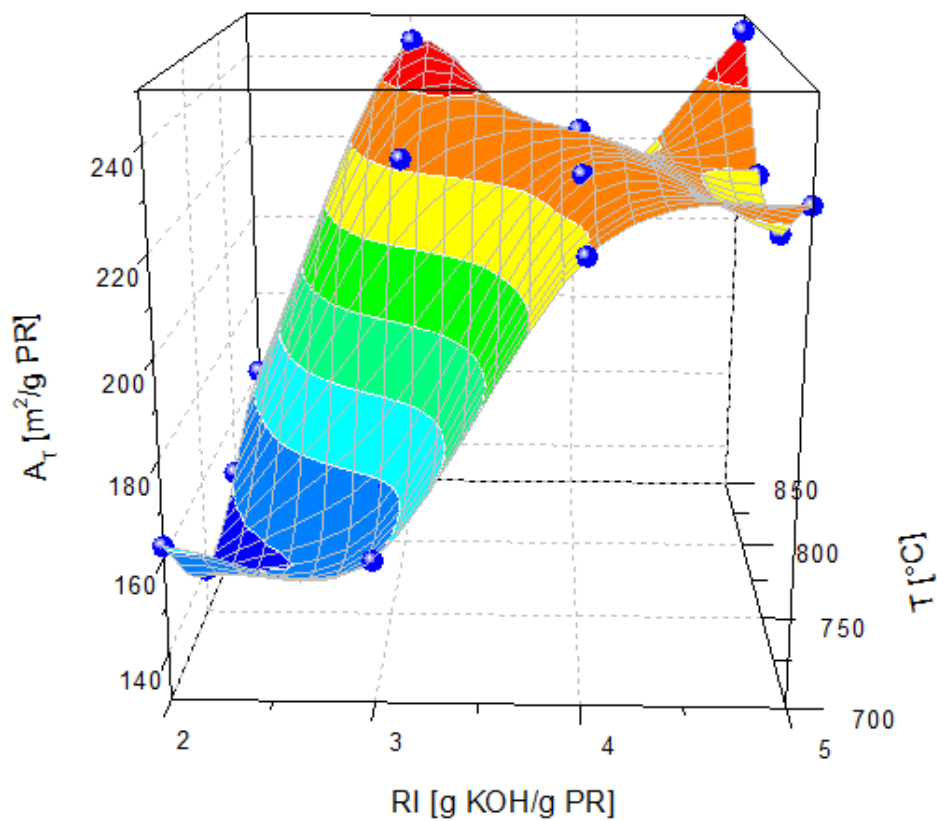
Mediante el análisis de varianza (ANOVA) presente en el Anexo B (Tabla 2.B) se determinó cuál de las dos variables (temperatura o relación de impregnación) en el proceso de activación, afecta más la capacidad de adsorción (q_e). El análisis indica que la relación de impregnación (R) es la variable que tiene más significancia ante la variable de respuesta, dado que ésta presenta un *Valor-P* de 0,0176, estadísticamente significativo sobre la capacidad de adsorción dentro del nivel de confianza del 95,0%.

A partir de la ecuación 12 se calcula de forma teórica el área superficial (S_{AM}) de los CA en función de la capacidad de adsorción, donde los datos están representados en el Anexo B (Tabla 1.B). Con el fin de realizar un análisis global del proceso y obtener el área real obtenida luego de la activación, se calcula el área superficial en función del rendimiento global, teniendo en cuenta la cantidad de materia prima o precursor utilizado durante el proceso de activación [38].

$$A_T = S_{am} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g CA}} \right) * \text{Rendimiento} \left(\frac{\text{g CA}}{\text{g PR}} \right) \quad (13)$$

A partir de la ecuación 10 se calcularon las áreas superficiales totales en función de la cantidad de PR utilizado, donde los datos se presentan en la figura 5.

Figura 5. Área superficial total (A_T) en función de la relación de impregnación (RI) y temperatura (T).



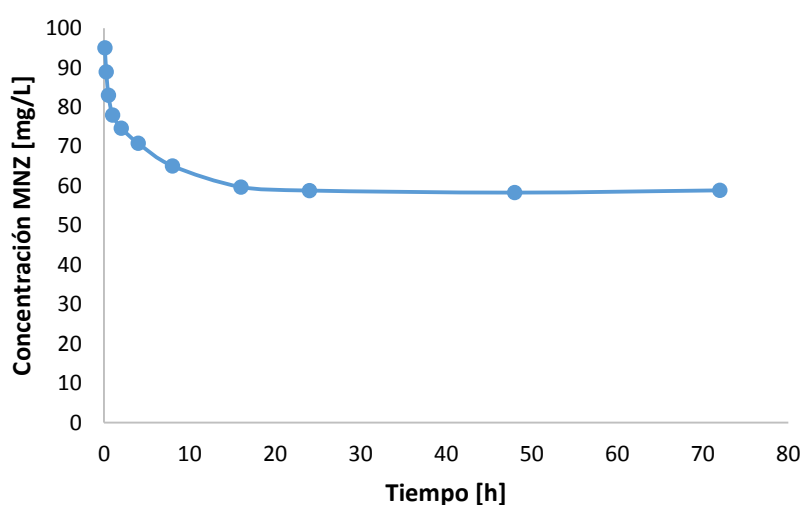
La Figura 5 presenta una superficie de respuesta basada en la interpolación de los datos experimentales representados por los puntos azules, indicando las áreas superficiales totales obtenidas. De esta figura es posible identificar dos zonas donde se obtienen los CAs con áreas superficiales totales más altas, la primera zona se obtiene un A_T : 243,66 $\text{m}^2/\text{g PR}$ cuando se opera a T : 850°C y RI : 3 g KOH/g PR y en la segunda se obtiene A_T : 246,36 $\text{m}^2/\text{g PR}$ a T : 850°C y RI : 5 g KOH/g PR. Debido a que la diferencia entre las áreas superficiales totales no es significativa comparada con la cantidad de KOH utilizado, se selecciona el CA.3:1.850 como el mejor carbón para realizar las pruebas de cinética e isotermas de adsorción. Este CA tiene un área teórica de 243,66 $\text{m}^2/\text{g PR}$, siendo este valor muy bueno si se lo compara con el reportado por otros autores como Betancur *et al.* (2009) [42], quien obtuvo áreas de 106 $\text{m}^2/\text{g PR}$ mediante activación física con CO_2 : 150 mL/min, T : 900°C y t : 180 min, y Teng *et al.* (2000) [16], quien obtuvo áreas de 76 $\text{m}^2/\text{g PR}$ por activación química con KOH RI : 4 g KOH/g PR, T : 700°C y t : 60 min.

4.3. ADSORCIÓN DE METRONIDAZOL EN LOS CA

Para las pruebas de adsorción de metronidazol (MNZ) en el carbón activado obtenido a 850°C con una RI de 3 g KOH/g Pr, se realizaron primero las pruebas de cinética de adsorción y posteriormente la elaboración de las isothermas de adsorción.

4.3.1. Cinética de adsorción de MNZ. En la Figura 6, se puede observar el cambio de la concentración residual de MNZ en función del tiempo de contacto.

Figura 6. Cinética de adsorción de MNZ sobre CA.3:1:850. Agitación 170 rpm, T: 25 °C



A partir de la curva experimental de adsorción de MNZ con respecto al tiempo se concluye que la concentración residual de MNZ alcanza el equilibrio luego de 24 h de contacto entre el CA y la fase acuosa. Debido a este resultado, se decide utilizar 24 h como el tiempo para evaluar los modelos de isothermas de adsorción. La Figura 7 muestra los datos obtenidos experimentalmente y la aproximación realizada a partir de los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Se puede observar que la capacidad del CA para adsorber MNZ aumenta en función del tiempo de contacto hasta llegar al equilibrio 24 h después de iniciar el proceso.

La aproximación de los modelos cinéticos se realiza maximizando el coeficiente de correlación R^2 con respecto a los datos experimentales y aplicando las ecuaciones (5) y (7) para el modelo de pseudo primer orden (PPO) y pseudo segundo orden (PSO), respectivamente.

Figura 7. Capacidad de adsorción de metronidazol en fase acuosa sobre el CA.3:1.850 con respecto al tiempo de contacto. Agitación 170 rpm, T: 25°C, C₀ (MNZ):125 mg/L, t: 24 h.

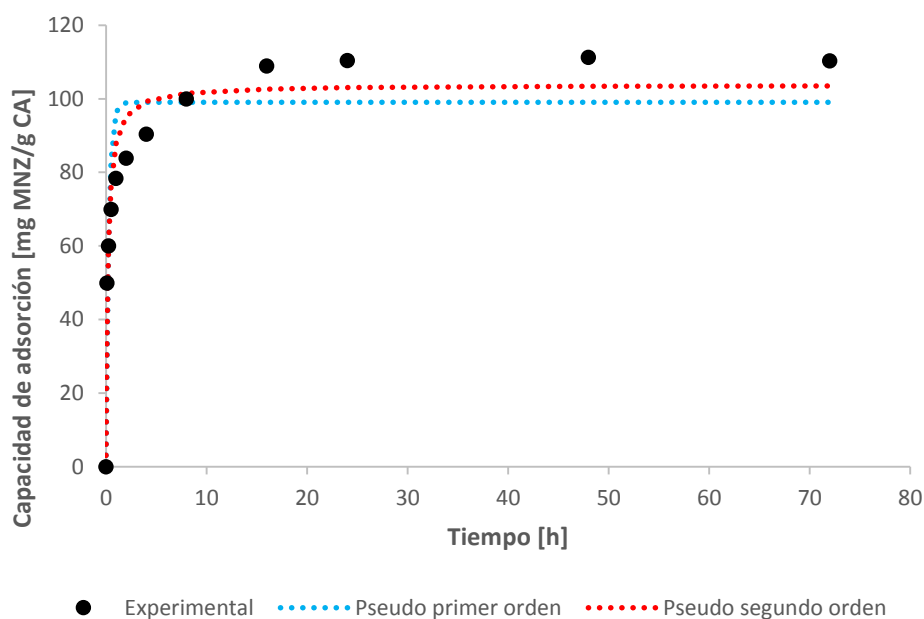


Tabla 5. Parámetros cinéticos de adsorción

Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
q_e [mg/g]	98,899	q_e [mg/g]	103,611
k₁ [h⁻¹]	3,672	k₂ [mg/g h]	0,054
R²	0,843	R²	0,930

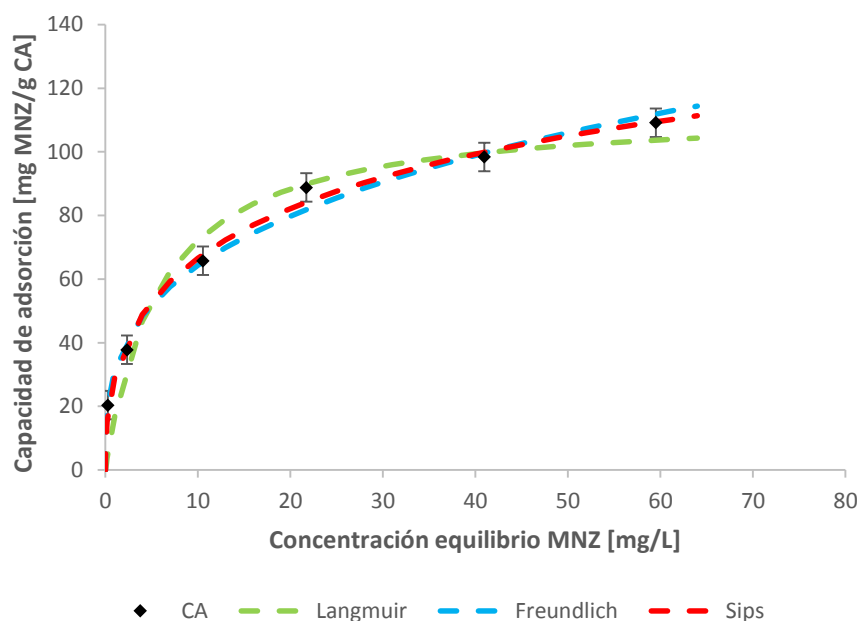
En la tabla 5 se muestran los parámetros aproximados para cada modelo. Como puede observarse, el modelo que mejor se ajusta es el de pseudo segundo orden con un R²=0,930. Este modelo predice una capacidad de adsorción en el equilibrio de 103,611 mg MNZ/g CA y una constante de velocidad de 0,054 g/mg h, para una relación de masa inicial de 208 mg MNZ/g CA.

Ahmed & Theydan (2013) [43] obtuvieron un CA con 1676 m²/g de área superficial mediante activación con K₂CO₃ por radiación con microondas, reportando capacidades de adsorción de MNZ de 169 mg/g y una constante de velocidad de adsorción de 0,001 g/mg min, con relación de masa inicial de 200 mg MNZ/g CA. Esta velocidad de adsorción es muy alta y se presenta debido a que el CA tiene área superficial más grande, por lo tanto dispone una mayor superficie de contacto entre la fase acuosa y el adsorbente, esto reduce el fenómeno de competición por adsorción en sitios activos, generando aceleración

en la tasa de transferencia de masa [43]. La velocidad de adsorción está representada por el radio de curvatura en la trayectoria que describe la cinética del proceso. Como se observa en la Figura 7, el radio de curvatura es grande por lo tanto la velocidad de adsorción del CA es baja. Se podría esperar que durante la adsorción predomina la difusión intraparticular, este tipo de difusión se presenta cuando el tamaño de la molécula es similar al tamaño de poro del carbón activado [29] y por lo tanto se tienen bajas velocidades de adsorción.

4.3.2. Isotherma de adsorción de MNZ. La Figura 8 representa la capacidad de adsorción en el equilibrio de MNZ sobre CA en función de la concentración en el equilibrio del MNZ.

Figura 8. Isotherma de Adsorción de MNZ en fase acuosa sobre el CA.3:1:850. Agitación 170 rpm, T: 25°C, t: 24 h.



Los modelos de *Freundlich* y *Sips* tienen buenas correlaciones con los resultados experimentales obteniendo los coeficientes de correlación R^2 de 0,993 y 0,996, respectivamente, tal como se puede observar en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de isotermas de adsorción.

Langmuir		Freundlich		Sips	
q_{max} [mg/g]	113,65	k_f [L/g]	31,57	q_{max} [mg/g]	230,165
k_l [L/mg]	0,174	$1/nf$ [Ad]	0,310	K_s [L/g]	0,145
R^2	0,967	R^2	0,993	$1/ns$	0,449
				R^2	0,996

El modelo de *Langmuir* predice una capacidad máxima de adsorción de 113,65 mg /g, mientras que otros autores reportan resultados similares: Ahmed *et al.* (2013) [44] un $q_{max}=181$ mg/g para la adsorción de MNZ con CA de semillas de *Siris*, con área de 1671 m²/g. Por otro lado, Carrales *et al.* (2014) [45] obtuvieron un $q_{max}=249$ mg/g con CA comercial con área de 1441 m²/g. La capacidad de adsorción de los CAs es mayor que la obtenida en el presente trabajo, esto puede atribuirse a las grandes áreas superficiales de los CAs, que permiten tener mayor cantidad de sitios activos en la superficie del adsorbente y por lo tanto retener mayor cantidad de moléculas.

El modelo de *Freundlich* predice un coeficiente de interacción $1/nf=0,310$, mientras Ahmed *et al.* (2013) [43], reportan un valor de $1/nf=0,40$, muy cercano al obtenido en este trabajo. Este coeficiente representa la fuerza de interacción entre el adsorbente y el adsorbato en un rango de 0-1, entre menor sea este parámetro, mayor será la fuerza de interacción.

El modelo de *Sips* es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, con un $R^2=0,996$. Este modelo predice una capacidad máxima de adsorción de 230,165 mg/g, la cual es muy elevada cuando se compara con la calculada por el modelo de *Langmuir*, $q_{max}=113,65$ mg/g y las obtenidas con los modelos de cinética de adsorción, q_e : 99 y 104 mg/g para los modelos de pseudo primer y segundo orden respectivamente. El modelo de *Sips* es una combinación del modelo de *Langmuir* y *Freundlich*, dado que cuando hay bajas concentraciones de adsorbato se comporta como el modelo de *Freundlich* (el cual predice la heterogeneidad del sistema en la adsorción por multicapas en sitios de mayor afinidad), mientras que a altas concentraciones se comporta como el modelo de *Langmuir* prediciendo adsorción homogénea en la matriz en forma de monocapa [31].

5. CONCLUSIONES

En la activación físico-química de carbones obtenidos a partir de llantas usadas, se observó que la relación de impregnación (RI) es la variable más influyente en el rendimiento y la capacidad de adsorción de AM, seguida de la temperatura. El mejor carbón se obtuvo con una relación de 3:1 g KOH/g PR una temperatura de 850°C, dado que a estas condiciones se logra maximizar el rendimiento y la capacidad de adsorción. Estos carbones presentan un área superficial teórica de 243,66 m²/g PR, también muestran una moderada capacidad de adsorción de azul de metileno, con valores de hasta 354 mg AM/g CA.

Se observó que la capacidad de adsorción del CA con respecto al MNZ es proporcional con respecto al tiempo y permite evidenciar un equilibrio después de 24 h de haber iniciado el proceso. El modelo cinético de *pseudo segundo orden* se ajusta apropiadamente a los datos experimentales con un R²=0,930, donde este modelo predice una capacidad de adsorción en el equilibrio de 103,611 mg MNZ/g CA y una constante de velocidad de 0,054 h⁻¹.

Los modelos de *Langmuir*, *Freundlich* y *Sips* arrojaron coeficientes de correlación de R²=0,967 R²=0,993 y R²=0,996, respectivamente. Los modelos de Freundlich y Sips obtuvieron las mejores aproximaciones con los resultados experimentales. De acuerdo con el modelo de *Sips* es posible obtener una capacidad máxima de adsorción de 230,165 mg MNZ/g CA.

Por último, se puede concluir que la activación físico-química usando como precursor llantas usadas, produce carbones activados con una alta capacidad para la adsorción de contaminantes emergentes (MNZ) en fase acuosa, lo que permite el aprovechamiento de residuos como las llantas usadas para una aplicación de gran importancia como es la adsorción para el control de emisiones y tratamiento de efluentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] N. E. Adler, J. Koschorreck, and B. Rechenberg, "Environmental impact assessment and control of pharmaceuticals: the role of environmental agencies.," *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 57, no. 1, pp. 91–7, 2008.
- [2] Ministerio Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, "Sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas," 2010. [Online]. Available: <http://www.mundolimpio.com.co/pdf/RESOLUCION-1457-2010.pdf>.
- [3] E. R. Cooper, T. C. Siewicki, and K. Phillips, "Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment," *Science of the Total Environment*, vol. 398, no. 1–3, pp. 26–33, 2008.
- [4] Cámara de Comercio, *Guía para el manejo de llantas usadas*, Primera ed. Bogotá D.C: Kimpres Ltda, 2006.
- [5] B. Halling-Sorensen, B. Halling-Sorensen, S. N. Nielsen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, F. Ingerslev, H. C. Holten Lutzhoft, H. C. Holten Lutzhoft, J. S.E., and J. S.E., "Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substance in the environment - A review," *Chemosphere*, vol. 36, no. 2, pp. 357–393, 1998.
- [6] M. Carvalho and M. Castro, "Preparación de Carbones Activados con KOH a Partir de Residuo de Petróleo. Adsorción de Hidrógeno," Universidad de Alicante, 2013.
- [7] R. . Acosta, "Producción y caracterización de carbones activados obtenidos a partir de del caucho de llantas usadas," Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [8] M. A. Z. Chowdhury, I. Jahan, N. Karim, M. K. Alam, M. A. Rahman, M. Moniruzzaman, S. H. Gan, and A. N. M. Fakhruddin, "Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in vegetable samples and the efficiency of gamma-radiation in their removal," *BioMed Research International*, vol. 2014, 2014.
- [9] G. Prados, "Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos -

Nitroimidazoles- mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación,” Universidad de Granada, 2010.

[10] Waste Management World, “Tackling tyre waste,” *Recycling*, 2013. [Online]. Available: <http://waste-management-world.com/a/tackling-tyre-waste>.

[11] G. Castro, “Materiales Y Compuestos Para La Industria Del Neumatico,” 2008. [Online]. Available: http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf.

[12] C. M. B. Lehmann, M. R. Rostam-Abadi, M. J. Rood, and J. Sun, “Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems,” *Energy and Fuels*, vol. 12, no. 6, pp. 1095–1099, 1998.

[13] D. Calamari, “Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment,” *Toxicology*, vol. 181–182, pp. 183–186, 2002.

[14] A. Aranda, R. Murillo, T. García, M. S. Callén, and A. M. Mastral, “Steam activation of tyre pyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 126, no. 2–3, pp. 79–85, 2007.

[15] J. F. González, J. M. Encinar, C. M. González-García, E. Sabio, A. Ramiro, J. L. Canito, and J. Gañán, “Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 17, pp. 5999–6004, 2006.

[16] H. Teng, Y. C. Lin, and L. Y. Hsu, “Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide.,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 50, no. 11, pp. 1940–1946, 2000.

[17] V. Torné, “Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de Lignina Kraft,” Universidad Rovira i Virgili, 2006.

[18] M. C. Castrillon, L. Giraldo, and J. C. Moreno, “Preparation of activated carbons from waste tire .,” *Revista Colombiana de Química*, vol. 40, no. 2, pp. 269–282, 2011.

[19] M. R. Nunes, G. M. Perez, L. F. Loguercio, E. W. Alves, N. L. V Carreño, J. L. Martinsb, and I. T. S. Garcia, “Active carbon preparation from treads of tire

waste for dye removal in waste water,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 22, no. 11, pp. 2027–2035, 2011.

[20] F. A. López, T. A. Centeno, O. Rodríguez, and F. J. Alguacil, “Preparation and characterization of activated carbon from the char produced in the thermolysis of granulated scrap tyres,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 63, no. 5, pp. 534–544, 2013.

[21] C. S. Yuan, G. Wang, S. H. Xue, I. R. Je, Y. H. Jen, H. H. Tsai, and W. J. Chen, “Enhanced mercuric chloride adsorption onto sulfur-modified activated carbons derived from waste tires,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 62, no. 7, pp. 799–809, 2012.

[22] J. Pastor-Villegas and C. J. Durán-Valle, “Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose,” *Carbon*, vol. 40, no. 3, pp. 397–402, 2002.

[23] F. Calisir, F. R. Roman, L. Alamo, O. Perales, M. A. Arocha, and S. Akman, “Removal of Cu(II) from aqueous solutions by recycled tire rubber,” *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 515–518, 2009.

[24] F. Rozada, M. Otero, J. B. Parra, A. Morán, and A. I. García, “Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 114, no. 1–3, pp. 161–169, 2005.

[25] V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, and A. Nayak, “A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 1, pp. 891–901, 2011.

[26] V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, “Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 117, no. 1, pp. 79–91, 2006.

[27] C. Zwiener and F. H. Frimmel, “Oxidative treatment of pharmaceuticals in water,” *Water Research*, vol. 34, no. 6, pp. 1881–1885, 2000.

- [28] J. A. Mattson, H. B. Mark, M. D. Malbin, W. J. Weber, and J. C. Crittenden, "Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 31, no. 1, pp. 116–130, 1969.
- [29] V. Rac, M. Krmar, O. Otman, and A. Auroux, "The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 282, pp. 141–149, 2015.
- [30] R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, C. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, and J. J. López-Peñalver, "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase," *Chemical Engineering Journal*, vol. 213, pp. 88–96, 2012.
- [31] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- [32] L. K. Wang, Y.-T. Hung, and N. K. Shamas, *Advanced physicochemical treatment processes*, vol. 4. New Jersey, 2006.
- [33] R. Kuehl, "Diseño de experimentos," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 2, no. 1–2, p. 78, 2001.
- [34] R. Acosta, C. Tavera, P. Gauthier-Maradei, and D. Nabarlatz, "Production of oil and char by intermediate pyrolysis of scrap Tyres: Influence on yield and product characteristics," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 189–200, 2015.
- [35] G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, and L. Huang, "Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 98, pp. 273–282, 2013.
- [36] L. Giraldo, V. García, and J. C. Moreno, "Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados," *Revista de Ingeniería*, no. 27, pp. 7–16, 2008.
- [37] G. A. Narsilio and C. Santamarina, "Prácticas actuales Y recomendaciones," *Georgia Institute of Technology*, vol. 2, p. 18, 2008.

- [38] R. Acosta, V. Fierro, A. Martínez de Yuso, D. Nabarlatz, and A. Celzard, "Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char," *Chemosphere*, vol. 149, pp. 168–176, 2016.
- [39] L. F. Cardona, M. Betancur, and G. D. I. Ambientales, "Transformación termoquímica de neumáticos usados en una sola etapa en atmósfera de CO₂ para la obtención de carbón activado y comparación con el obtenido en dos etapas," *Revista Investigaciones Aplicadas*, vol. 9, no. 1, pp. 57–69, 2015.
- [40] J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, M. Ferro-García, and I. Bautista-Toledo, "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption / bioadsorption on activated carbon," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 1–2, pp. 298–305, 2009.
- [41] G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber," *Carbon*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, 2003.
- [42] M. Betancur, J. D. Martínez, and R. Murillo, "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–887, 2009.
- [43] M. J. Ahmed and S. K. Theydan, "Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from Siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic," *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 310–318, 2013.
- [44] M. J. Ahmed and S. K. Theydan, "Microporous activated carbon from Siris seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 99, pp. 101–109, 2013.
- [45] D. H. Carrales-Alvarado, R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, and J. Rivera-Utrilla, "Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 436, pp. 276–285, 2014.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Aranda, R. Murillo, T. García, M. S. Callén, and A. M. Mastral, "Steam activation of tyre pyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance," *Chemical Engineering Journal*, vol. 126, no. 2–3, pp. 79–85, 2007.
- B. Halling-Sorensen, B. Halling-Sorensen, S. N. Nielsen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, F. Ingerslev, H. C. Holten Lutzhoft, H. C. Holten Lutzhoft, J. S.E., and J. S.E., "Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substance in the environment - A review," *Chemosphere*, vol. 36, no. 2, pp. 357–393, 1998.
- C. M. B. Lehmann, M. R. Rostam-Abadi, M. J. Rood, and J. Sun, "Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems," *Energy and Fuels*, vol. 12, no. 6, pp. 1095–1099, 1998.
- C. S. Yuan, G. Wang, S. H. Xue, I. R. le, Y. H. Jen, H. H. Tsai, and W. J. Chen, "Enhanced mercuric chloride adsorption onto sulfur-modified activated carbons derived from waste tires," *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 62, no. 7, pp. 799–809, 2012.
- C. Zwiener and F. H. Frimmel, "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water," *Water Research*, vol. 34, no. 6, pp. 1881–1885, 2000.
- Cámara de Comercio, *Guía para el manejo de llantas usadas*, Primera ed. Bogotá D.C: Kimpres Ltda, 2006.
- D. Calamari, "Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment," *Toxicology*, vol. 181–182, pp. 183–186, 2002.
- D. H. Carrales-Alvarado, R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, and J. Rivera-Utrilla, "Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 436, pp. 276–285, 2014.
- E. R. Cooper, T. C. Siewicki, and K. Phillips, "Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment," *Science of the Total Environment*, vol. 398, no. 1–3, pp. 26–33, 2008.

- F. A. López, T. A. Centeno, O. Rodríguez, and F. J. Alguacil, "Preparation and characterization of activated carbon from the char produced in the thermolysis of granulated scrap tyres," *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 63, no. 5, pp. 534–544, 2013.
- F. Calisir, F. R. Roman, L. Alamo, O. Perales, M. A. Arocha, and S. Akman, "Removal of Cu(II) from aqueous solutions by recycled tire rubber," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 515–518, 2009.
- F. Rozada, M. Otero, J. B. Parra, A. Morán, and A. I. García, "Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water," *Chemical Engineering Journal*, vol. 114, no. 1–3, pp. 161–169, 2005.
- G. A. Narsilio and C. Santamarina, "Prácticas actuales Y recomendaciones," *Georgia Institute of Technology*, vol. 2, p. 18, 2008.
- G. Castro, "Materiales Y Compuestos Para La Industria Del Neumatico," 2008. [Online]. Available: http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf.
- G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, and L. Huang, "Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 98, pp. 273–282, 2013.
- G. Prados, "Tratamiento de Aguas para la Eliminación de Antibióticos - Nitroimidazoles- mediante Adsorción sobre Carbón Activado y Tecnologías Avanzadas de Oxidación," *Universidad de Granada*, 2010.
- G. San Miguel, G. D. Fowler, and C. J. Sollars, "A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber," *Carbon*, vol. 41, no. 5, pp. 1009–1016, 2003.
- H. Teng, Y. C. Lin, and L. Y. Hsu, "Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide.," *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 50, no. 11, pp. 1940–1946, 2000.

- J. A. Mattson, H. B. Mark, M. D. Malbin, W. J. Weber, and J. C. Crittenden, "Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 31, no. 1, pp. 116–130, 1969.
- J. F. González, J. M. Encinar, C. M. González-García, E. Sabio, A. Ramiro, J. L. Canito, and J. Gañán, "Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 17, pp. 5999–6004, 2006.
- J. Pastor-Villegas and C. J. Durán-Valle, "Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose," *Carbon*, vol. 40, no. 3, pp. 397–402, 2002.
- J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, M. . Ferro-García, and I. Bautista-Toledo, "Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption / bioadsorption on activated carbon," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 1–2, pp. 298–305, 2009.
- K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- L. F. Cardona, M. Betancur, and G. D. I. Ambientales, "Transformación termoquímica de neumáticos usados en una sola etapa en atmósfera de CO₂ para la obtención de carbón activado y comparación con el obtenido en dos etapas," *Revista Investigaciones Aplicadas*, vol. 9, no. 1, pp. 57–69, 2015.
- L. Giraldo, V. García, and J. C. Moreno, "Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados," *Revista de Ingeniería*, no. 27, pp. 7–16, 2008.
- L. K. Wang, Y.-T. Hung, and N. K. Shamma, *Advanced physicochemical treatment processes*, vol. 4. New Jersey, 2006.
- M. A. Z. Chowdhury, I. Jahan, N. Karim, M. K. Alam, M. A. Rahman, M. Moniruzzaman, S. H. Gan, and A. N. M. Fakhruddin, "Determination of carbamate and organophosphorus pesticides in vegetable samples and the efficiency of gamma-radiation in their removal," *BioMed Research International*, vol. 2014, 2014.
- M. Betancur, J. D. Martínez, and R. Murillo, "Production of activated carbon by

waste tire thermochemical degradation with CO₂,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, no. 2–3, pp. 882–887, 2009.

M. C. Castrillon, L. Giraldo, and J. C. Moreno, “Preparation of activated carbons from waste tire .,” *Revista Colombiana de Química*, vol. 40, no. 2, pp. 269–282, 2011.

M. Carvalho and M. Castro, “Preparación de Carbones Activados con KOH a Partir de Residuo de Petróleo. Adsorción de Hidrógeno,” *Universidad de Alicante*, 2013.

M. J. Ahmed and S. K. Theydan, “Microporous activated carbon from Siris seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 99, pp. 101–109, 2013.

M. J. Ahmed and S. K. Theydan, “Microwave assisted preparation of microporous activated carbon from Siris seed pods for adsorption of metronidazole antibiotic,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 310–318, 2013.

M. R. Nunes, G. M. Perez, L. F. Loguercio, E. W. Alves, N. L. V Carreño, J. L. Martinsb, and I. T. S. Garcia, “Active carbon preparation from treads of tire waste for dye removal in waste water,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 22, no. 11, pp. 2027–2035, 2011.

Ministerio Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, “Sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas,” 2010. [Online]. Available: <http://www.mundolimpio.com.co/pdf/RESOLUCION-1457-2010.pdf>.

N. E. Adler, J. Koschorreck, and B. Rechenberg, “Environmental impact assessment and control of pharmaceuticals: the role of environmental agencies.,” *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 57, no. 1, pp. 91–7, 2008.

R. . Acosta, “Producción y caracterización de carbones activados obtenidos a partir de del caucho de llantas usadas,” *Universidad Industrial de Santander*, 2014.

R. Acosta, C. Tavera, P. Gauthier-Maradei, and D. Nabarlantz, “Production of oil and char by intermediate pyrolysis of scrap Tyres: Influence on yield and product

characteristics,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 189–200, 2015.

R. Acosta, V. Fierro, A. Martinez de Yuso, D. Nabarlantz, and A. Celzard, “Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char,” *Chemosphere*, vol. 149, pp. 168–176, 2016.

R. Kuehl, “Diseño de experimentos,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 2, no. 1–2, p. 78, 2001.

R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, C. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, and J. J. López-Peñalver, “Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 213, pp. 88–96, 2012.

V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, “Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 117, no. 1, pp. 79–91, 2006.

V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, and A. Nayak, “A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, no. 1, pp. 891–901, 2011.

V. Rac, M. Krmar, O. Otman, and A. Auroux, “The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 282, pp. 141–149, 2015.

V. Torné, “Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de Lignina Kraft,” *Universidad Rovira i Virgili*, 2006.

Waste Management World, “Tackling tyre waste,” *Recycling*, 2013. [Online]. Available: <http://waste-management-world.com/a/tackling-tyre-waste>.

ANEXOS

ANEXO A. Rendimiento

Tabla 1.A: Puntos experimentales

Experimento	Relación de impregnación [g KOH/g PR]	Temperatura [°C]
1	2	700
2	2	750
3	2	800
4	2	850
5	3	700
6	3	750
7	3	800
8	3	850
9	4	700
10	4	750
11	4	800
12	4	850
13	5	700
14	5	750
15	5	800
16	5	850

Tabla 2.A: Rendimientos en la etapa de activación.

Carbón	Rendimiento [g CA/g PR]
CA.2:1.700	28,67 ± 2,45
CA.2:1.750	26,89 ± 4,30
CA.2:1.800	28,87 ± 0,05
CA.2:1.850	29,74 ± 1,35
CA.3:1.700	28,32 ± 0,73
CA.3:1.750	27,84 ± 1,46
CA.3:1.800	27,33 ± 2,11
CA.3:1.850	30,71 ± 2,66
CA.4:1.700	30,30 ± 2,22
CA.4:1.750	30,93 ± 2,92
CA.4:1.800	30,50 ± 2,43
CA.4:1.850	31,65 ± 3,99
CA.5:1.700	30,48 ± 2,35
CA.5:1.750	30,34 ± 2,22
CA.5:1.800	30,17 ± 2,10
CA.5:1.850	30,48 ± 2,27
Promedio	29,58 ± 2,22

Los carbones fueron nombrados de la siguiente forma **CA.A.B**, donde: A= Relación de impregnación y B= Temperatura

ANEXO B. Prueba Adsorción de azul de metileno y área superficial

Tabla 1.B: Cálculo de la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) y área superficial de los carbones activados.

Carbón	Capacidad de adsorción [mg AM/g CA]	S _{AM} [m ² /g CA]	A _T [m ² /g PR]
CA.2:1.700	270,48 ± 5,57	566,13	162,31
CA.2:1.750	248,26 ± 26,36	519,62	139,74
CA.2:1.800	243,05 ± 48,08	508,73	146,85
CA.2:1.850	255,92 ± 14,14	535,67	159,32
CA.3:1.700	269,70 ± 11,96	564,51	159,89
CA.3:1.750	273,73 ± 1,55	572,95	159,51
CA.3:1.800	388,65 ± 3,93	813,48	222,32
CA.3:1.850	379,12 ± 6,43	793,52	243,66
CA.4:1.700	346,95 ± 4,26	726,20	220,01
CA.4:1.750	350,60 ± 3,49	733,84	227,00
CA.4:1.800	358,95 ± 13,74	751,31	229,12
CA.4:1.850	307,96 ± 4,37	644,57	203,99
CA.5:1.700	360,06 ± 3,59	753,64	229,69
CA.5:1.750	338,44 ± 7,21	708,38	214,94
CA.5:1.800	347,09 ± 22,25	726,49	219,15
CA.5:1.850	386,21 ± 2,35	808,36	246,36
Promedio	320,32 ± 11,83		

Figura 1.B: Curva de calibración de azul de metileno (AM)

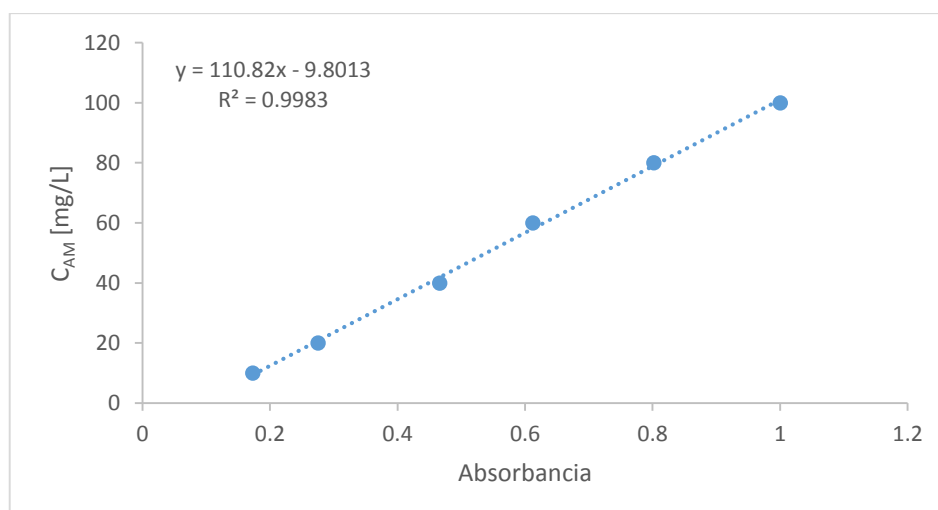


Tabla 2.B: Análisis ANOVA para la evaluación de la capacidad de adsorción de los carbones activados

Análisis de Varianza para q_e					
Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	22716,9	2,00	11358,5	8,12	0,0051
Residuo	18174	13,00	1398		
Total (Corr.)	40890,9	15,00			

Suma de Cuadrados Tipo III					
Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
RI	20980	1,00	20980	15,01	0,0019
T	1736,97	1,00	1736,97	1,24	0,2852
Residuo	18174	13,00	1398		
Total (corregido)	40890,9	15,00			

Límites de confianza del 95,0% para los coeficientes estimados q_e					
		Error			
Parámetro	Estimado	Estándar	Límite Inferior	Límite Superior	V.I.F.
CONSTANTE	62,5159	133,181	-225,204	350,236	
RI	32,3882	8,36062	14,3262	50,4503	1
T	0,186385	0,167212	-0,174856	0,547626	1

R-Cuadrada = 55,555 %
R-Cuadrada (ajustada por g.l.) = 48,7173 %
Error estándar del est. = 37,3898
Error medio absoluto = 27,8722
Estadístico Durbin-Watson = 1,2088 (P=0,0245)

Modelo
$q_e = 62,5159 + 32,3882*RI + 0,186385*T$

Fuente: Statgraphics

ANEXO C. Protocolo de adsorción de azul de metileno (AM) en un punto¹

- i. Preparar una solución de AM a 200 ppm.
- ii. Pesarse 25 mg de cada muestra de carbón activado producido.
- iii. Usar una relación de 0,4 mg AM/mg CA, mezclando cada muestra de carbón activado con 50 mL de solución de AM.
- iv. Montar las muestras en un agitador orbital durante 20 horas a 170 rpm.
- v. Luego de las 20 horas de agitación apagar el equipo y dejar sedimentar las muestras durante 20 min.
- vi. Después de sedimentadas las muestras colocar cada una en un tubo de ensayo y medir las concentraciones en equilibrio de la solución.
- vii. Calcular la capacidad de adsorción de cada carbón activado.

¹ Jorge A. PINZÓN BELLO, "Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno," *Revista Colombiana de Química*, vol. 26, no. 1, pp. 14, 1997.

ANEXO D. Cinética de adsorción

Figura 1.D: Curva de calibración de metronidazol (MNZ)

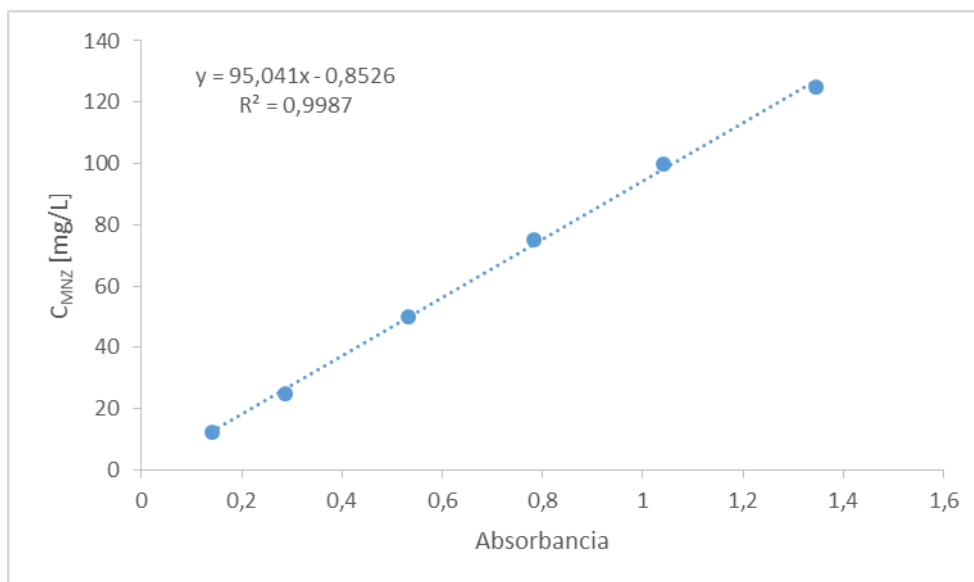


Tabla 1.C: Datos experimentales y cálculo de modelos para la cinética de adsorción. $T=25^{\circ}\text{C}$

			Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden
Tiempo [h]	Concentración MNZ [mg/L]	q_e [mg MNZ/g CA]	q [mg MNZ/g CA]	q [mg MNZ/g CA]
0	125	0,00 ± 0,00	0,00	0,00
0,08	95,04	49,93 ± 1,79	25,98	32,95
0,25	88,96	60,06 ± 7,84	59,29	60,46
0,50	83,04	69,96 ± 7,06	83,09	76,41
1	78,02	78,36 ± 5,71	96,49	88,02
2	74,71	83,90 ± 1,68	99,00	95,26
4	70,83	90,40 ± 1,01	99,07	99,34
8	65,10	99,98 ± 0,90	99,07	101,52
16	59,75	108,93 ± 4,37	99,07	102,64
24	58,85	110,44 ± 1,34	99,07	103,02
48	58,33	111,31 ± 4,37	99,07	103,41
72	58,32	110,36 ± 0,56	99,07	103,53
Promedio		81,14 ± 3,05	79,85	80,55

ANEXO E. Isotermas de adsorción

Tabla 1.D: Datos experimentales y cálculo de modelos para evaluar las isotermas de adsorción. $T=25^{\circ}\text{C}$

			Langmuir	Freundlich	Sips
Concentración inicial MNZ [mg/L]	Concentración equilibrio MNZ [mg/L]	q_{ex} [mg MNZ/g CA]	q_e [mg MNZ/g CA]	q_e [mg MNZ/g CA]	q_e [mg MNZ/g CA]
0	0,00	0,00±0,00	0,00	0,00	0,00
12,5	0,29	20,36±0,45	5,39	21,41	17,54
25	2,33	37,78±0,34	32,86	41,03	40,23
50	10,55	65,75±1,57	73,65	65,49	67,75
75	21,72	88,80±2,13	89,92	81,88	84,19
100	40,97	98,39±4,48	99,70	99,66	99,89
125	59,50	109,17±1,12	103,66	111,86	109,45
Promedio		60,04±1,44	57,88	60,19	59,86

