# EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL CARBÓN OBTENIDO DEL MESOCARPIO DE CACAO (*Theobroma cacao* L.) MODIFICADO POR ULTRASONIDO

Diego Suárez Ramos\*, Elvito Villegasb

#### RESUMEN

La presente investigación usó el mesocarpio del cacao (residuo de la producción de chocolate) como material precursor de carbón vegetal. Este se sometió a temperaturas de 500°C, 600°C y 700°C por tiempos de 30, 60 y 90 minutos. Los carbones obtenidos fueron triturados y clasificados según su diámetro en grano fino y grueso. Posteriormente, se evaluó la capacidad de adsorción de cada tratamiento con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) para determinar el carbón vegetal óptimo a usar como blanco. De acuerdo con los resultados, el tratamiento 600°C60'F presentó la mejor capacidad de adsorción. Este se sometió a ultrasonido a 20kHz a diferentes amplitudes de onda (20 % y 40 %) así como tiempos de exposición de 5, 10 y 20 minutos. La evaluación se hizo en relación al blanco través de parámetros fisicoquímicos tales como cinética y equilibrio químico, isotermas de adsorción de  $C_2H_2O_4$  y estimación de la superficie de adsorción. Finalmente, los resultados muestran que la exposición al ultrasonido genera un efecto positivo en el incremento de la capacidad de adsorción del carbón vegetal, obteniéndose un aumento de la eficiencia hasta de 41,84 % y una superficie de adsorción de 1068,75m<sup>2</sup> para el tratamiento C(US)40%5'.

**Palabras clave:** mesocarpio de cacao, pirólisis, carbón activado, ultrasonido, isotermas de adsorción, superficie de adsorción.

# **EVALUATION OF THE ADSORPTION OF THE MODIFIED CARBON BY ULTRASOUND OBTAINED FROM THE MESOCARPIO DE CACAO (***Theobroma cacao* **L.)**

#### ABSTRACT

The present research used cocoa mesocarp (chocolate production residue) as a precursor material of charcoal. This residue was subjected to temperatures of 500°C, 600°C and 700°C for times of 30, 60 and 90 minutes. Charcoals obtained were ground and classified according to their particle diameter in fine and coarse. Subsequently, the adsorption capacity of each

<sup>\*</sup>a Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, Ciudad Universitaria, Av. Venezuela. Lima-Perú. maria\_ jlas@yahoo.com

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Centro de Investigación de Bioquímica y Nutrición, Facultad de Medicina, UNMSM, Jr. Puno. Lima-Perú.

treatment with oxalic acid ( $C_2H_2O_4$ ) was evaluated to determine the optimum charcoal to be used as a blank. According to results, 600°C60'F treatment showed the best adsorption capacity. This one was subjected to ultrasound at 20kHz at different wave amplitudes (20 % and 40 %) as well as exposure times of 5, 10 and 20 minutes. Evaluation was compared to blank through physicochemical parameters such as chemical kinetics and equilibrium, isotherms of adsorption of  $C_2H_2O_4$ , and estimation of the adsorption surface. Finally, results show that exposure to ultrasound generates a positive effect in increasing adsorption capacity of charcoal, obtaining an increase in efficiency of up to 41.84 % and an adsorption surface of 1068.75m<sup>2</sup> for treatment C(US)40% 5'.

**Key words:** cacao mesocarp, pyrolysis, activated carbon, ultrasound, adsorption isotherms, adsorption surface.

# INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la preocupación por los niveles de contaminación ambiental ha hecho que la comunidad científica busque soluciones basadas en principios fisicoquímicos tangibles capaces de reducir la movilidad de los contaminantes y su toxicidad. Con miras a este fin, el presente trabajo de investigación busca generar nuevo conocimiento en el campo del tratamiento de la estabilización-solidificación de contaminantes, específicamente pretende innovar la forma tradicional de producir carbón activado conocido por su alta porosidad y propiedades superficiales de alta adsorción por Bastidas *et al.*<sup>1</sup>. Como es sabido, la producción del carbón activado se ha realizado a través de dos rutas principales; una por medio del uso de gases de reacción a altas temperaturas, proceso que también es conocido como activación física, y otra por medio de la impregnación de éste con sustancias corrosivas también mencionada por Sik<sup>2</sup> como activación química.

La investigación aspira a eliminar el uso de gases de reacción como sustancias químicas de impregnación mediante el uso de intenso de ondas ultrasónicas, las cuales al viajar en alta frecuencia a través de un medio líquido generan pequeñas cavidades que se expanden y posteriormente implosionan, creando altas presiones, microcorrientes a chorro y una gran cantidad de calor por Brennen<sup>3</sup>. Estas extremas condiciones proporcionan un inusual ambiente fisicoquímico el cual podría ser aprovechado en la limpieza los poros e intersticios entre los planos carbonados de la estructura tridimensional del carbón vegetal de tal forma que se logre aumentar su capacidad de adsorción.

Para poder evaluar relación entre el ultrasonido y la capacidad de adsorción en el carbón vegetal, se comparó la eficiencia de adsorción de ácido oxálico  $(C_2H_2O_4)$  en diferentes tratamientos sometidos a ultrasonido y un carbón usado como blanco obtenido del mesocarpio del cacao (*Theobroma cacao* L.).

# PARTE EXPERIMENTAL

#### A) Carbonización de la materia prima

Se pesó aproximadamente 200g del mesocarpio de cacao (masa seca) por cada tratamiento. Luego se trozó en pedazos de un tamaño aproximado de 1cm<sup>2</sup> y se distribuyó en 04 cápsulas de porcelana de 100mL (aproximadamente 50g por cápsula). Posteriormente se introdujeron en una mufla y se sometieron a temperaturas de destilación de 500°C, 600°C y 700°C durante tiempos de 30, 60 y 90min para cada temperatura. Posteriormente, se dejó enfriar las cápsulas unos minutos dentro de un desecador, se pesó la masa carbonizada y se determinó el rendimiento de la pirolisis (%R) para cada uno de los 9 tratamientos.

### B) Selección del carbón vegetal (selección del blanco)

Del proceso de carbonización se obtuvieron 9 tratamientos de carbón vegetal, estos fueron sometidos a molienda y posteriormente fueron clasificados en 2 tipos de fracciones granulométricas en función al diámetro de sus partículas: fina (0,3-0,125 mm) y gruesa (2-0,3 mm). Así, el número de tratamientos aumento a 18 (9x2), debiéndose escoger el prototipo más idóneo para ser usado como blanco para comparar el efecto producido en la adsorción causado por la exposición al ultrasonido.

Dicho lo anterior, se evaluó cada uno de los 18 prototipos tomando como criterio la capacidad de adsorción y porcentaje de rendimiento.

# B.1) Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ y por unidad de masa de carbón vegetal en 2 horas

Se preparó una disolución de ácido oxálico en agua destilada de concentración 0.1N. Luego se tomó una alícuota de 10mL de esta disolución y se mezcló con 40mL de agua destilada en un matraz con tapón, de tal forma que se obtenga una mezcla de ácido oxálico-agua en una proporción de 10:40. De igual manera, se alistó 4 matraces adicionales con sus respectivos tapones y se preparó mezclas en las siguientes proporciones 20:30; 30:20; 40:10 y 50:0, respectivamente. Al final se obtuvieron 5 matraces conteniendo 50 mL de diferentes concentraciones. Posteriormente, se pesó  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón vegetal y se agregó a cada una de las cinco soluciones preparadas. Se taparon y colocaron en un agitador orbital por 2 horas.

Al término de la agitación, se filtró cada solución en un nuevo juego de matraces utilizando embudos y papel filtro N°42. Luego se añadieron 15 mL de ácido sulfúrico 2N a cada matraz y se calentaron por 10 minutos en una cocina a temperatura de 80°C para valorarse con permanganato de potasio al 0.1N. En el punto final de la titulación se identificó por el característico tono de color rosado pálido propio de la reducción del manganeso de+7 a +2. Se determinó la concentración de ácido oxálico en la fase acuosa y las cantidades adsorbidas del mismo en cada uno de los 18 tratamientos a través de las siguientes ecuaciones:

Ecuación global redox:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O_4$$

Concentración de ácido oxálico en la fase acuosa

$$c_e = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4}}{V_{sol}}$$

Cantidad de ácido oxálico adsorbido (y)

$$y = \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c_e \times 50 \times 126}{1000 \times m_{carbón}}$$
$$y = \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c_e \times 6.3}{m_{carbón}}$$

Posteriormente, los resultados obtenidos de las 5 valoraciones se graficaron usando las inversas de las variables Y y C, y se verificó el grado de asociación con la isoterma de adsorción del modelo de Langmuir a través del coeficiente de correlación de Pearson.

Finalmente, con las ecuaciones obtenidas de la regresión lineal simple se hallaron las máximas cantidades adsorbidas de cada uno de los tratamientos para el tiempo de contacto de 2 horas. De esta manera y con los resultados del porcentaje del rendimiento de la pirólisis, se escogió el carbón vegetal óptimo a ser usado como blanco.

#### C) Tratamiento ultrasónico

Se pesó 20g de carbón vegetal escogido en la etapa anterior (sin lavar) y se transfirió a un vaso de precipitado de 250 mL, este se llenó con un volumen de 200 mL de agua destilada de modo que parte de las impurezas del carbón se solubilizaron en el agua. La sonda ultrasónica se programó a la frecuencia de la onda a 20kHz y se sumergió en la suspensión de carbón vegetal – agua. Este proceso se repitió a 02 amplitudes de onda (20 % y 40 %) durante 3 tiempos diferentes (5', 10' y 20') obteniéndose 6 nuevos tratamientos a evaluar.

#### D) Evaluación de la cinética química

Para cinética química se procedió a seleccionar al azar 2 tratamientos del total de los carbones sometidos a ultrasonido, debido a que para un mismo sistema ( $C_2H_2O_4$ -carbón de caco) las diferencias en el comportamiento del cambio de la cantidad adsorbida por unidad de tiempo son poco significativas. Luego, se procedió a alistar 8 matraces de 200 mL por cada tratamiento, y se colocó aproximadamente  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón ultrasonicado a cada uno. Posteriormente se preparó una disolución de  $C_2H_2O_4$  al 0.5N, y se adicionó a cada matraz 50 mL. Estos fueron tapados y colocados en el agitador orbital a una velocidad de 120rpm por tiempo indefinido. Posteriormente, se evaluó la variación de la concentración del  $C_2H_2O_4$  en función del tiempo, retirando cada cierto tiempo un matraz del agitador, filtrándolo y valorando la solución filtrada por permanganometría.

#### E) Determinación de la máxima cantidad adsorbida en el equilibrio

Se procedió a preparar un número de 8 disoluciones de ácido oxálico con un rango de 0.0625N a 1N en fiolas de 50 mL. Las disoluciones se trasvasaron en 8 matraces de 200 mL, los cuales contenían previamente  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón ultrasonicado. Luego, fueron tapados y colocados en agitación a una velocidad de 120rpm por 5 días -según los resultados de la cinética química- para que se alcance el equilibrio. Todos los carbones ultrasonicados incluyendo el carbón blanco fueron sometidos a este proceso. Posteriormente se repitió el procedimiento mostrado en el apartado B1.

Se calculó las concentraciones en el equilibrio de ácido oxálico en la fase acuosa y las cantidades adsorbidas en cada uno de los tratamientos. Los valores obtenidos de las titulaciones se graficaron usando las inversas de las variables Y y  $C_e$ , y se verificó el grado de asociación con la isoterma de adsorción del modelo de Langmuir a través del coeficiente de correlación de Pearson. Finalmente, con las ecuaciones obtenidas de la regresión lineal simple se hallaron las máximas cantidades adsorbidas de cada uno de los tratamientos en el equilibrio.

#### F) Estimación de la superficie de adsorción

A partir de la ecuación linealizada de Langmuir (figura 1) se estimó la superficie de adsorción multiplicando la inversa del término independiente por el área trasversal de la molécula de adsorbida ( $C_2H_2O_4$ ), por el número de Avogadro, dividido entre su masa molar.

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_{max}K} \left(\frac{1}{c}\right) + \frac{1}{y_{max}}$$

$$Area = \frac{y_{max} \times N_A \times A_{C_2H_2O_4}}{\mu_{C_2H_2O_4}}$$

$$\frac{1}{y}$$

$$m = \frac{1}{y_{max}K}$$

Figura 1. Gráfica de ecuación de Langmuir linealizada Fuente: Castellan (2004).

# G) Secuencia del proceso

A continuación se presenta el diagrama del proceso donde se detallan cada una de las etapas para la obtención y evaluación de la adsorción de carbón proveniente del mesocarpio del cacao.



Figura 2. Diagrama del proceso.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

# Rendimiento de carbonización

El material precursor seco fue sometido a diferentes temperaturas y tiempos de carbonización con el objetivo de evaluar el mejor carbón vegetal a usar como blanco para comparar sus capacidades de adsorción antes y después de someterlo a ultrasonido.

Los carbones sometidos a la temperatura de 500°C presentan mayor cantidad de masa residual y por ende mayor rendimiento que los carbones que fueron sometidos a 700°C. Simultáneamente, los carbones sometidos a un mayor tiempo de exposición presentan menor rendimiento. Esto debido a que a mayor temperatura y tiempo de exposición se acentúa la pérdida de material volátil por FAO<sup>4</sup>.

Los valores obtenidos de los rendimientos de pirolisis se presentan en la tabla 1. Asimismo, el rendimiento para los diferentes tratamientos se encuentra en el intervalo de 30 % a 36 %. Estos valores se encuentran dentro del promedio de las materias que se usan como precursores del carbón activado.

Ensayo	Masa del precursor (g)	Masa del Residuo Carbonizado (g)	% Rendimiento
500°C30'	53,1161	19,2651	36,27
500°C60'	49,3346	17,6328	35,74
500°C90'	41,2731	14,4429	34,99
600°C30'	54,1612	18,4227	34,01
600°C60'	55,1001	18,4617	33,51
600°C90'	48,3093	15,4332	31,95
700°C30'	45,9801	14,9696	32,56
700°C60'	46,5772	15,0204	32,25
700°C90'	53,0365	16,0147	30,20

Tabla 1. Rendimiento de carbonización (pirólisis).

#### Selección del carbón vegetal óptimo (selección del blanco)

El criterio con el que se seleccionó al carbón vegetal óptimo se basó en la mayor capacidad de adsorción y un rendimiento de carbonización medio. Posteriormente, se procedió según el apartado b1 determinándose la concentración final y cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  para un tiempo de 2 horas. El absorbato usado fue el  $C_2H_2O_4$  debido a que esta molécula es polar y tiene un tamaño relativamente pequeño (área trasversal 25.6Ű2) por Rideal<sup>5</sup>. Además, forma enlaces con facilidad por tratarse de un quelato favoreciendo la fisisorción y quimiosorción.

Ensayo	b	Y	R <sup>2</sup>	R
500°C30'F	4,8158	0,2076	0,9954	0,9977
500°C30'G	4,8972	0,2042	0,9953	0,9976
500°C60'F	3,1327	0,3192	0,9938	0,9969
500°C60'G	5,1856	0,1928	0,9991	0,9995
500°C90'F	4,0154	0,2490	0,9881	0,9940
500°C90'G	4,1816	0,2391	0,9786	0,9892
600°C30'F	4,7062	0,2125	0,9989	0,9994
600°C30'G	4,9687	0,2013	0,9989	0,9994
600°C60'F	1,7002	0,5882	0,9991	0,9995
600°C60'G	3,4558	0,2894	0,9925	0,9962
600°C90'F	1,8713	0,5344	0,9932	0,9966
600°C90'G	4,3198	0,2315	0,9956	0,9978
700°C30'F	3,6911	0,2709	0,9873	0,9936
700°C30'G	3,8148	0,2621	0,9891	0,9945
700°C60'F	2,0359	0,4912	0,9980	0,9990
700°C60'G	2,4681	0,4052	0,9943	0,9971
700°C90'F	2,4706	0,4048	0,9872	0,9936
700°C90'G	2,5612	0,3904	0,9922	0,9961

**Tabla 2.** Comparación de la cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  (Y) en 2 horas para fracción de diámetro fino (F) y grueso (G).

En la tabla 2 se observa que todos los tratamientos poseen un coeficiente de correlación de Pearson cercana a la unidad, esto quiere decir que existe una relación directa entre la inversa de la variable cantidad adsorbida y la inversa de la concentración final, por lo tanto los datos sean confiables y la isoterma es asimilable al modelo de Langmuir.

En la figura 3 se observa la influencia de la temperatura y tiempo de pirólisis en relación a cantidad absorbida de  $C_2H_2O_4$ . Al aumentar la temperatura de pirólisis se da una contracción volumétrica de las partículas eliminándose la materia volátil y en consecuencia se crea estructuras porosas poco desarrolladas por Goméz *et al*<sup>6</sup>. También muestra que el tratamiento que posee la mejor capacidad de adsorción para el tiempo de agitación de 2 horas es el carbón pirolizado a 600°C por 1 hora de fracción de diámetro fino (600°C60'F). Adicionalmente, este presenta un porcentaje rendimiento de carbonización medio, lo cual hace que cumpla con los criterios para ser usado como blanco.



Figura 3. Cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón vegetal en gramos.

Posterior a la elección del carbón vegetal óptimo, se sometió al blanco a ondas ultrasónicas de 20kHz a 02 amplitudes de onda de 20 % y 40 % y tiempos de exposición de 5, 10 y 20 min.

# Cinética química de los tratamientos

En la tabla 3 se muestra los resultados de la variación de la concentración en función del tiempo para los carbones ultrasonicados a 20kHz a una amplitud de 20 % por 20 min y 40 % por 5 min, los cuales fueron elegidos al azar de los 6 tratamientos expuestos a las ondas ultrasónicas.

Ensayo		20%20'			40%5'	•
Tiempo (h)	Volumen Gastado KMnO4 (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	Volumen Gastado KMnO4 (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)
0	25	0,5	0,00	25	0,5	0,00
6	20,4	0,408	0,29	19,75	0,395	0,33
9	20,3	0,406	0,30	19,7	0,394	0,33
16	19,85	0,397	0,32	19,2	0,384	0,37
33	19,75	0,395	0,33	18,7	0,374	0,40
46	19,6	0,392	0,34	18,2	0,364	0,43
57	19,15	0,383	0,37	18,05	0,361	0,44
66	19,1	0,382	0,37	17,65	0,353	0,46
81	18,7	0,374	0,40	17,2	0,344	0,49

**Tabla 3.** Determinación de la cantidad adsorbida de C2H2O4 en función del tiempo para carbones ultrasonicados a 20kHz una amplitud de 20 % por 20 min y 40 % por 5 min.

Las figuras 4 y 5 muestran la cinética química de los carbones ultrasonicados a 20kHz con 20 % de amplitud de onda a 20 minutos de exposición y 40 % de amplitud de onda por 5 minutos de exposición, respectivamente.

Para ambos tratamientos se aprecia que el tiempo que tarda el fenómeno en llegar al equilibrio es aproximadamente superior a las 90 horas. Entonces para determinar la máxima cantidad adsorbida de C2H2O4 por unidad de masa de carbón (Ymáx) fue necesario colocar todos los tratamientos ultrasonicados a un tiempo de agitación superior a las 90 horas. En los experimentos posteriores el tiempo de agitación fue de 5 días (120 horas).



**Figura 4.** Cinética química del tratamiento CUS(A=20%t=20').



#### Forma y clasificación de las isotermas en estudio

Se procedió a preparar un número de 8 disoluciones de ácido oxálico en un rango de 0.0625N a 1N. A cada una de las disoluciones se les adicionó  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón y se colocaron en agitación por 120 horas. La tabla 4 muestra las cantidades adsorbidas de C2H2O4 correspondiente al carbón vegetal sin ultrasonicar (carbón blanco), mientras la tabla 5 muestra

las cantidades adsorbidas correspondiente a los carbones ultrasonicados a la amplitud de onda de 20 % a tiempos de exposición de 5, 10 y 20 minutos, respectivamente. Asimismo, la tabla 6 muestra las cantidades adsorbidas correspondiente a los carbones ultrasonicados a la amplitud de onda de 40 % a tiempos de exposición de 5, 10 y 20 minutos.

Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado KMnO4 (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
0	0	0	0,0000	0,0000		
0,0625	1,7	0,034	0,0898	0,0898	11,1	29,4
0,125	3,5	0,07	0,1733	0,1733	5,8	14,3
0,1875	5,9	0,118	0,2189	0,2189	4,6	8,5
0,3125	10,9	0,218	0,2977	0,2977	3,4	4,6
0,4375	16,35	0,327	0,3481	0,3481	2,9	3,1
0,8125	32,6	0,652	0,5056	0,5056	2,0	1,5
0,875	35,5	0,71	0,5198	0,5198	1,9	1,4
1	41,6	0,832	0,5292	0,5292	1,9	1,2

**Tabla 4.** Determinación de la cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  en el equilibrio para carbón vegetal 600°C60'.

600°C60'20%5'		600°C60'	20%10'	600°C60'20%20'	
Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (mg/g)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (mg/g)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (mg/g)
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,024	0,121	0,027	0,112	0,002	0,078
0,046	0,249	0,056	0,217	0,004	0,163
0,082	0,332	0,102	0,269	0,005	0,304
0,191	0,383	0,208	0,329	0,007	0,634
0,297	0,443	0,313	0,392	0,008	0,961
0,615	0,622	0,632	0,569	0,011	1,955
0,672	0,639	0,680	0,614	0,012	2,103
0,782	0,687	0,790	0,662	0,013	2,447

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \mbox{Tabla 6. Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2$H_2$O_4$ en el equilibrio para carbón ultrasonicados a 40 % de amplitud de onda. \end{array}$ 

600°C60'40%5'		600°C60	'40%10'	600°C60	'40%20'
Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (mg/g)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (mg/g)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (mg/g)
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,024	0,121	0,027	0,112	0,027	0,112
0,042	0,261	0,048	0,243	0,052	0,230
0,072	0,364	0,082	0,332	0,084	0,326
0,176	0,430	0,184	0,405	0,186	0,398
0,280	0,496	0,294	0,452	0,292	0,458
0,604	0,657	0,614	0,625	0,619	0,610
0,660	0,677	0,668	0,652	0,676	0,627
0,770	0,725	0,778	0,699	0,784	0,680

La figura 6 y la figura 7 muestran que a bajas concentraciones de equilibrio la cantidad adsorbida se incrementa rápidamente, mientras que a altas concentraciones disminuye. En otras palabras, la pendiente decrece a medida que aumenta la concentración debido a que los sitios de adsorción disponibles. Este comportamiento coincide con lo expuesto por Sparks<sup>7</sup>. Por lo tanto el sistema en estudio coincide con una isoterma tipo L.

Según Lyklema<sup>8</sup>, el tipo de isoterma L (también conocida como tipo de Langmuir) ocurre incluso cuando las premisas de la teoría de Langmuir no están satisfechas y son típicas de superficies heterogéneas. Este tipo de isotermas de alta afinidad se caracterizan por un aumento inicial muy pronunciado, seguido de una pseudo meseta.



Figura 6. Isotermas de adsorción para carbón blanco y carbones ultrasonicados a una amplitud de 20 % a diferentes tiempos.



Figura 7. Isotermas de adsorción para carbón blanco y carbones ultrasonicados a una amplitud de 40 % a diferentes tiempos.

# Cálculo de las cantidades máximas adsorbidas en el equilibrio

Se determinaron la máxima cantidad de adsorción de cada uno de los tratamientos verificando sus coeficientes de correlación de Pearson con el modelo de Langmuir. Se correlacionó la inversa de las cantidades adsorbidas (1/y) con la inversa de las concentraciones en el equilibrio (1/Ce) en una representación gráfica, donde la el intercepto en el eje de las ordenadas representa la inversa de la cantidad máxima adsorbida (1/Ymáx). La tabla 7 muestra que el grado de asociación existente entre la inversa la variable "1/Y" y la variable "1/Ce" es cercana a la unidad y por ende existe una correlación perfecta positiva.

Ensayo	b	Y máx	m	R <sup>2</sup>	R
C(US)20%5'	1,3720	0,7289	0,1557	0,9693	0,9845
C(US)20%10'	1,5818	0,6322	0,1959	0,9801	0,9900
C(US)20%20'	1,6030	0,6238	0,3038	0,9898	0,9949
C(US)40%5'	1,1479	0,8712	0,1542	0,9470	0,9731
C(US)40%10'	1,1658	0,8578	0,1920	0,9538	0,9766
C(US)40%20'	1,2007	0,8328	0,1976	0,9772	0,9885
Blanco	1,6282	0,6142	0,3201	0,9935	0,9967

 Tabla 7. Máximas cantidades adsorbidas y su relación con el

 coeficiente de correlación lineal para los carbones ultrasonicados (US).

Asimismo en la figura 8 se observa que los carbones sometidos a una amplitud de onda de 20 % exceden ligeramente la cantidad adsorbida por el blanco, mientras que los de 40 % de amplitud se distancian marcadamente de este.

Este comportamiento se debe a que la energía trasportada por una onda sonora es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud por Giancoli<sup>9</sup>. Los carbones sometidos a amplitudes de onda de 40 % recibieron mayor cantidad de energía por unidad de área trasversal que los carbones sometidos a 20 % de la amplitud para un mismo tiempo. Asimismo, Suslick<sup>10</sup> menciona que una onda ultrasónica de alta intensidad expande una cavidad tan rápidamente durante el ciclo de presión negativa que esta no tendrá oportunidad de encogerse durante el ciclo de presión positiva, mientras que una onda baja intensidad, el tamaño de la cavidad oscila con los ciclos de expansión y compresión. Esto significa que las cavidades en una onda de alta intensidad llegan en menor tiempo a su tamaño crítico que las de baja intensidad, implosionando en la superficie del carbón vegetal a una tasa mayor.



Figura 8. Comparación de la máxima cantidad adsorbida entre el blanco y los carbones sometidos a ultrasonido.

Por otro lado, la capacidad de adsorción disminuye al prolongarse el tiempo de exposición al ultrasonido a una amplitud de onda constante. Esto se debe al efecto secundario de la implosión, el cual genera un calor intenso que aumenta la temperatura del líquido circundante, creando puntos calientes locales por Brennen<sup>3</sup>. Aunque la temperatura en estos puntos es alta (aprox. 5500°C), las regiones son tan pequeñas que el calor se disipa. En forma neta, la temperatura del fluido se incrementa gradualmente a medida que se prolonga el tiempo de exposición de las ondas (tabla 8). Cuanto mayor sea la temperatura del medio, más vapor habrá dentro de la cavidad y este amortigua la implosión por Suslick<sup>10</sup>.

Tabla 8. Temperatura del agua de cada tratamiento expuestas a ultrasonido a diferentes tiempos.

Ensayo	C(US)20%5'	C(US)20%10'	C(US)20%20'	C(US)40%5'	C(US)40%10'	C(US)40%20'
Т (C°)	30,2°C	40,1°C	59,5°C	32,3°C	41,2°C	60,2°C

#### Evaluación de la eficiencia de los carbones ultrasonicados

La tabla 9 muestra el incremento un incremento en la eficiencia de la capacidad adsorción de los carbones sometidos al ultrasonido en relación al carbón blanco. En este, se observa que el carbón sometido a una amplitud de 40 % de la onda a un tiempo de 5 minutos tiene un incremento de la eficiencia de 41,84 %, mientras que el carbón sometido a una amplitud de la onda de 20 % con un tiempo de exposición de 20 minutos presenta el valor más bajo correspondiente al 1,57 %.

 Tabla 9. Comparación de la variación eficiencia.

Código	20%5'	20%10'	20%20'	40%5'	40%10'	40%20'
Eficiencia	18,67	2,93	1,57	41,84	39,66	35,60

## Cálculo de la superficie de adsorción

En la tabla 10 se observa que el área superficial estimada de los carbones ultrasonicados a la amplitud de 40 % presentan valores por encima de 1000 m<sup>2</sup>, mientras que los carbones ultrasonicados a la amplitud de 20 % muestran valores ligeramente por encima del blanco (753,48 m<sup>2</sup>). Estos valores están por encima de los encontrados por Tejada *et al.* (287,5 m<sup>2</sup> y 205,4 m<sup>2</sup>) para la cascarilla de la semilla del cacao.

		-		
Ensayo	Y máx	N°moles adsorbidas	N°moléculas adsorbidas	Área (m²)
C(US)20%5'	0,7289	0,005781	3,48157E+21	894,18
C(US)20%10'	0,6322	0,005015	3,01979E+21	775,58
C(US)20%20'	0,6238	0,004948	2,97986E+21	765,32
C(US)40%5'	0,8712	0,006910	4,16126E+21	1068,75
C(US)40%10'	0,8578	0,006804	4,09737E+21	1052,34
C(US)40%20'	0,8328	0,006606	3,97827E+21	1021,75
Blanco	0,6142	0,004872	2,93374E+21	753,48

 Tabla 10. Estimación de la superficie de los diferentes tratamientos expuestos a ultra sonido y el blanco.

# CONCLUSIONES

La cinética química demuestra que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio dentro sistema binario específico (ácido oxálico-carbón de mesocarpio de cacao) es aproximadamente 90 horas.

Los datos experimentales de las cantidades adsorbidas de  $C_2H_2O_4$  por unidad de masa de carbón de ultrasonicado demuestran que las isotermas obtenidas son de la forma tipo "L", además los coeficientes de correlación de Pearson prueban que la isoterma se ajusta al modelo de Langmuir.

Las isotermas muestran que los carbones ultrasonicados poseen una mayor cantidad adsorbida en el equilibrio que el blanco, siendo la serie de 40 % de amplitud onda la que presenta los valores más altos.

En relación al incremento de la eficiencia el carbón sometido a una amplitud de 40 % de la onda a un tiempo de 5 minutos (C(US)40%5') muestra el valor más alto con 41,84 %, mientras que el carbón sometido a una amplitud de la onda de 20 % a un tiempo de 20 minutos (C(US)20%20') presenta el valor más bajo correspondiente al 1,57 %.

El área superficial estimada de los carbones ultrasonicados a una amplitud de 40 % de la onda presentan valores por encima de 1000 m<sup>2</sup>, alcanzando el valor máximo el tratamiento C(US)40%5' con 1068,75 m<sup>2</sup> mientras que los carbones ultrasonicados a la amplitud de 20 % muestran valores ligeramente por encima del blanco (753,48 m<sup>2</sup>).

#### AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química de la Universidad Nacional Agraria La Molina, al Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA), y en especial a mis mentores Dr. Elvito Villegas, Ph.D. Lisveth Flores del Pino y M.Sc. Juan Carlos Palma.

# **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Bastidas M, Buelvas M, Márquez M, Rodríguez K. Producción de Carbón activado a partir de precursores carbonosos. Inf Tecnol. 2010; 21(3): 87-96.
- 2. Sik Y. Biochar from biomass and waste. Seoul: Elsevier; 2018.
- 3. Brennen C. Cavitation and bubble dynamics. New York: Oxford University Press; 1995.
- 4. FAO. Métodos simples para fabricar carbón vegetal. Roma: FAO publications; 1983.
- 5. Rideal E. An introduction to surface chemistry. London: Cambridge University Press; 1926.
- 6. Gómez A, Rincón S, Klose W. Carbón activado con cuescos de palma: Estudio de termogravimetría y estructura. Kassel, Alemania: Universidad de Kassel; 2010.
- Sparks D. Environmental Soil Chemistry. Second Edition. Amsterdam: Academic Press; 2003.
- 8. Lyklema J. Physical Chemistry and Colloid Science London: Academic Press; 1995.
- 9. Giancoli D. Física para ciencias e ingeniería. Cuarta edición. Atlacomulco: Pearson Educación; 2008.
- 10. Suslick KS. The chemical effects of ultrasound. Sci Am. 1989; 63(5): 80-86.
- 11. Tejada C, Almanza D, Villabona A, Colpas F, Granados C. Caracterización de carbón activado sintetizado a baja temperatura a partir de cáscara de cacao (*Teobroma cacao*) para adsorción de amoxicilina. Ingeniería y Competitividad. 2017; 19(2): 43-52.