



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 18 de junio de 2025

Número de control: ICBI-D/989/2025
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado a la egresada de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Ilse Jimena Santiago Arellano**, quien presenta el trabajo de titulación "**Recuperación de ácido oxálico por medio de carbón orgánico activado**", ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Secretario: Dra. Araceli Castañeda Ovando

Vocal: Dra. Ariadna Trujillo Estrada

Suplente: Dr. Gustavo Urbano Reyes

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

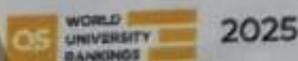
Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
 Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



uaeh.edu.mx



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**Instituto de Ciencias Básicas e
Ingeniería**

**Recuperación de ácido oxálico por medio de
carbón orgánico activado**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Licenciada en Ingeniería de Materiales

P R E S E N T A

Ilse Jimena Santiago Arellano

Director

Dra. Ariadna Trujillo Estrada

Co.Director

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Índice

1.	INTRODUCCIÓN.....	5
2.	ANTECEDENTES.....	6
2.1.	Caolín	6
2.1.1.	Procesos para la obtención del caolín.....	6
2.1.2.	Proceso para el blanqueamiento electroquímico del caolín	7
2.2.	Regeneración del ácido oxálico.....	8
2.2.1.	Uso de resinas de intercambio iónico	8
2.2.2.	Regeneración química.....	8
2.3.	Características de los materiales usados en la regeneración del ácido oxálico	9
2.3.1.	Resinas de intercambio iónico	9
2.3.1.1.	Resinas catiónicas.....	9
2.3.1.2.	Resinas aniónicas.....	10
2.3.2.	Membranas de intercambio iónico	10
2.3.2.1.	Membranas catiónicas	10
2.3.2.2.	Membrana aniónica	11
2.3.3.	Carbón activado	12
2.3.3.1.	Métodos de activación para el carbón	14
2.3.3.1.1.	Activación física.....	14
2.3.3.1.2.	Activación química	15
2.3.3.1.3.	Activación fisicoquímica.....	15
2.4.	Carbón activado como adsorbente	16
2.4.1.	Adsorción	16
2.4.2.	Estructura porosa de la superficie activa del carbón	18
2.4.3.	Clasificación de los poros.....	19
2.4.4.	Porosidad del carbón activado.....	21
2.4.5.	Aplicaciones del carbón activado.....	22
3.	OBJETIVOS.....	23
3.1.	Objetivo general	23
3.2.	Objetivos específicos	23
4.	METODOLOGÍA	24
4.1.	Obtención del carbón activado	24

4.2. Porosidad	24
4.3. Análisis de RDX.....	25
4.4. 3.4 Análisis de SEM	25
4.5. Obtención de ácido oxálico	25
4.6. Preparación de columnas de ensayo.....	26
4.7. Ensayo de activación del CA con agua oxigenada	26
4.8. Ensayo de adsorción de ácido oxálico contaminado	26
4.9. Análisis por ICP.....	26
4.10. Análisis por colorimetría	27
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
5.1. Porosidad	28
5.2. Análisis SEM muestras de carbón orgánico activado	29
5.3. Análisis RDX muestras de carbón orgánico activado.....	34
5.4. Análisis ICP muestras de solución de ácido oxálico en el carbón activado.....	36
5.5. Prueba de valoración con permanganato de potasio para determinar cualitativamente la presencia del ácido oxálico	40
6. CONCLUSIONES.....	45
Referencias.....	46

1. INTRODUCCIÓN

En la industria del procesamiento de arcillas caolinitas, el blanqueo electroquímico juega un papel crucial en la obtención del caolín de alta calidad, el cual es la materia prima en muchas industrias, tales como: papelera, pintura, farmacéutica, cerámica, cosmética, entre otras. Sin embargo, este proceso conlleva un desafío ambiental importante, la regeneración de contaminantes que contienen las arcillas caoliníticas, como es el ácido oxálico, siendo este un compuesto ampliamente utilizado en la industria, pero su proceso y manejo genera un gran impacto ambiental, es por ello que se busca la manera de que sea reutilizado en la industria caolinera y de esa forma reducir su costo beneficio.

Entre los procesos que existen para la regeneración de ácidos orgánicos, entre ellos el ácido oxálico, están: químico, membrana de intercambio iónico y carbón activado; sin embargo, los dos primeros procesos son inasequibles o gravosos para implementarlos en la industria caolinera, en consecuencia, se ha optado por el uso del carbón activado como una alternativa viable para regenerar o limpiar el ácido oxálico, debido a que es un material conocido por su capacidad para adsorber compuestos orgánicos y depurar aguas residuales.

Al utilizar filtros de carbón activado en el proceso de recuperación del ácido oxálico se tiene el propósito de no sólo eliminar impurezas y contaminantes de las aguas residuales, sino también reciclar de manera eficiente y económica el ácido orgánico que se está utilizando.

Debido a la pandemia el precio de ácido oxálico utilizado en el proceso electroquímico ha incrementado, desplazando el costo beneficio del blanqueamiento de caolines, es por ello que para hacer viable nuevamente el proceso hay que regenerar el ácido oxálico para reutilizarlo en la celda electroquímica.

En consecuencia, este trabajo se dirige a la regeneración o recuperación del ácido oxálico procedente del proceso de blanqueo electroquímico del caolín por medio de carbón activado, una vez regenerado el ácido oxálico, dependiendo del grado de recuperación podrá ser usado nuevamente en el proceso electroquímico.

2. ANTECEDENTES

2.1. Caolín

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, principalmente un producto de degradación de rocas feldespáticas, su fórmula es $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. El caolín es la materia prima en diferentes industrias de transformación, debido a sus propiedades que presenta, como: inodoro, aislante eléctrico, no tóxico, no abrasivo, inerte a los productos químicos, blancura, resistente al fuego y a altas temperaturas, así como maleable y fácilmente de extraer por mencionar algunas (Secretaría de Economía, 2014).

El caolín se extrae mediante minería a cielo abierto y luego se procesa para eliminar impurezas y mejorar su calidad antes de usarse en diversas industrias. A causa de que el caolín blanco es utilizado para muchos productos dentro de la industria, las reservas de éste se están agotando (Secretaría de Economía, 2014); sin embargo, las minas del mineral en cuestión que aún están disponibles no son completamente blancas, llevan consigo impurezas y contaminantes en alto grado principalmente hierro (Fe), en consecuencia, el caolín debe limpiarse de la gran cantidad de iones contaminantes y es importante considerar el proceso electroquímico para este fin (Murray, 2006).

2.1.1. Procesos para la obtención del caolín

El caolín se obtiene de las minas mediante técnicas de minería. Se extrae en forma de depósitos en capas, se transporta a la planta de procesamiento donde se somete a una trituración inicial para reducir el tamaño de las partículas y facilitar su manejo, a menudo contiene impurezas que le dan un color no deseado, como tonos amarillos, marrones o rojos. Para blanquear el caolín, se utiliza una técnica de lixiviación química con hipoclorito de sodio o peróxido de hidrógeno. Esto ayuda a eliminar las impurezas, principalmente de hierro y otros contaminantes que causan la decoloración. Después del blanqueo, el caolín se somete a procesos de separación para eliminar las partículas más grandes y las impurezas. Esto puede incluir ciclones, tamices, centrifugas u otros equipos de separación. En algunos casos, se utiliza un proceso de lixiviación ácida para eliminar minerales no deseados del caolín (Secretaría de Economía, 2014).

Dentro de los procesos que se utilizan para el blanqueamiento de caolines están: el químico, lavado de caolines, el electroquímico, entre otros.

Después de la limpieza, el caolín se seca en secadores rotativos o lechos fluidizados para eliminar la humedad, se muele a un tamaño de partícula deseado, lo que puede variar según la aplicación final, se clasifica en diferentes fracciones de tamaño para su uso específico en diversas aplicaciones. El caolín limpio y procesado se empaqueta y se envía a los clientes o se almacena para su posterior distribución.

2.1.2. Proceso para el blanqueamiento electroquímico del caolín

El blanqueamiento del caolín es un proceso electroquímico que implica principalmente la reducción del hierro presente en el caolín para eliminar su coloración. El proceso electroquímico de blanqueamiento de caolines se lleva a cabo en una celda electrolítica donde se utiliza el ácido oxálico + dispersante + agua y en arreglos de electrodos de latón (cátodo) y grafito (ánodo), donde se impone una condición energética de potencia de celda 4 V.

Este proceso retira el Fe presente en el caolín, que es el que confiere la coloración de este mineral no metálico, dejando al Fe en su forma iónica junto con el ácido oxálico y el dispersante. Durante la electrólisis, ocurren varias reacciones electroquímicas en los electrodos y en la suspensión de caolín. El hierro presente en el caolín se oxida en el ánodo, liberando electrones; mientras que en el cátodo ocurre la reducción de éste. El proceso de electrólisis disminuye la concentración de hierro en el caolín, lo que conduce a la eliminación de los iones contaminantes indeseables en su consistencia (Hernández, 2014).

El resultado es un caolín más blanco y de mayor calidad, adecuado para su uso en una variedad de aplicaciones industriales, como la fabricación de papel, cerámica, cosméticos y otros productos químicos.

2.2. Regeneración del ácido oxálico

El ácido oxálico (ácido etanodioico) es un compuesto químico orgánico con la fórmula molecular $C_2H_2O_4$, a temperatura ambiente se encuentra en forma de polvo cristalino, incoloro, con sabor amargo, soluble en agua y fácil de usar en soluciones acuosas, aunque no se recomienda su ingesta debido a su alta toxicidad. Es un ácido orgánico saturado cuyas propiedades son tres mil veces más potentes que las del ácido acético.

El ácido oxálico es un reactivo orgánico con capacidad para formar quelatos metálicos, por lo que es un aditivo muy útil para la formulación de productos de limpieza, especialmente para superficies metálicas.

Al calentar este ácido se descompone y libera monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Su fórmula química indica que tiene dos grupos carboxilo, es decir, es un ácido dicarboxílico.

2.2.1. Uso de resinas de intercambio iónico

En 1994 Lauwerys desarrolló una tecnología en la cual utiliza resinas de intercambio iónico para la eliminación de olor del metano puro, ya que este último tenía un olor a pescado y al llegar a la planta tratadora el olor se expandía en todo el medio ambiente, haciendo un ambiente tóxico para el ser humano debido a esto se hacía pasar por un sistema absorbedor compuesto de resina catiónica y carbón tipo antracita.

Décadas después, Urbina (2022) utiliza nuevamente el proceso de resina de intercambio iónico para la remoción de iones Na^+ y Cl^- en aguas salobres. Este estudio experimental tenía como objetivo desarrollar, mejorar y comparar el método de electrodiálisis con y sin efecto de una resina de intercambio iónico (catiónica-aniónica).

Aunque son muy útiles las resinas, a veces no son viables por el costo-beneficio en la industria, ya que muchas de ellas no se pueden reutilizar.

2.2.2. Regeneración química

Banggui et al. (2018) desarrollaron un pretratamiento para reciclar el ácido oxálico para la producción de xilosa. Este enfoque sostenible de reciclaje y reutilización del ácido oxálico tiene un potencial significativo de aplicación para reemplazar el pretratamiento

tradicional con ácido mineral diluido de la lignocelulosa, lo que podría contribuir a reducir las emisiones de CO₂ y el costo del pretratamiento.

La regeneración con ácido oxálico en medios filtrantes cerámicos se lleva a cabo para ser utilizados en la deshidratación de minerales de hierro, la regeneración del medio filtrante cerámico es la deshidratación de mineral de hierro, la cual permite el uso del medio durante períodos mucho más largos, en comparación con las telas filtrantes tradicionales. La regeneración es comúnmente una combinación de varias técnicas, de las cuales una es el lavado ácido del medio.

A pesar de ser eficaz contra los óxidos de hierro, los fenómenos relacionados con el lavado ácido del medio filtrante cerámico con ácido oxálico hasta ahora han sido menos publicados. El objetivo de este estudio fue investigar la disolución de partículas de óxido de hierro de la superficie del medio filtrante y los cambios consecuentes en el rendimiento y en la estructura del medio. Se encontró que la disolución de las partículas exhibía algún tipo de estado estable dependiente de la temperatura, pero no tanto de la concentración de ácido. Se encontró que los cambios en la permeabilidad, así como en el tamaño de los poros, tenían lugar incluso después de que la disolución de las partículas había cesado Banggui et al. (2018).

2.3. Características de los materiales usados en la regeneración del ácido oxálico

2.3.1. Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son polímeros sintéticos que se utilizan en diferentes procesos de tratamiento de agua, como la desionización, el ablandamiento y la eliminación de impurezas específicas.

Se clasifican en resinas catiónicas y aniónicas, las cuales se utilizan comúnmente en estos procesos.

2.3.1.1. Resinas catiónicas

Las resinas catiónicas son una clase de ablandador de agua que tiene la función de intercambiar iones. En la actualidad se pueden distinguir dos variedades de estas clases,

las de ácido fuerte y las de ácido débil. La primera tiene la función de eliminar los cationes intercambiando a su vez iones sodio o protón. En el caso de la segunda, tiene el deber de acabar con todos los cationes pero que se asocian con los bicarbonatos.

Las resinas catiónicas se utilizan para eliminar los iones con carga positiva, como los iones de calcio y magnesio, y reemplazarlos con iones de hidrógeno o de sodio. Las resinas catiónicas están diseñadas con grupos de ácido sulfónico o carboxílico cargados negativamente, que atraen y retienen los iones positivos presentes en el agua (Susial et al., 2001).

2.3.1.2. Resinas aniónicas

Al igual que las resinas catiónicas, también se dividen en resinas aniónicas de base fuerte y de base débil. La primera tiene la capacidad de eliminar todos los iones, especialmente intercambiar carbonatos y silicatos. En el caso de las resinas aniónicas de base débil se fundamentan en excluir con mucha eficiencia los aniones de ácidos fuertes, como es el caso de sulfatos, nitratos y cloruros. Las resinas de intercambio iónico son polímeros sintéticos que se utilizan en diferentes procesos de tratamiento de agua, como la desionización, el ablandamiento y la eliminación de impurezas específicas. Las resinas catiónicas y aniónicas son dos tipos de resinas de intercambio iónico que se utilizan comúnmente en estos procesos (Ledezma, 2004).

2.3.2. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico transportan cationes o aniones bajo un potencial eléctrico o químico. Las membranas de intercambio iónico tienen grupos cargados negativamente (catiónicas) o positivamente (aniónicas) unidos al material polimérico que constituye la mayor parte de la membrana (IL109240A/1996).

2.3.2.1. Membranas catiónicas

Las membranas de intercambio catiónico (MC) poseen grupos negativos fijos en la red polimérica, es decir, están cargadas negativamente (Figura 1).

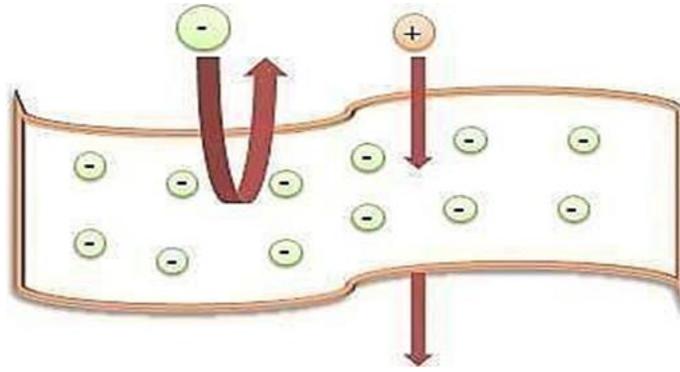


Figura 1. Esquema de una membrana de intercambio catiónico. Fuente: Urbina, 2022.

El transporte de iones en una membrana de intercambio catiónico ocurre cuando los cationes móviles son atraídos por los sitios aniónicos fijos, mientras que los correspondientes contra-aniones (llamados co-iones) son excluidos, obedeciendo a un efecto de repulsión electrostática. Este efecto es llamado exclusión de Donan (Strathmann et al., 1992).

2.3.2.2. Membrana aniónica

Una membrana aniónica permitirá sólo el paso de aniones claro que en este caso los grupos fijos son de carga positiva, utilizando grupos de intercambio iónico tales como el amonio cuaternario o amina terciaria: $-NR_3^+$, $-NH_3^+$, $-NH_2R$, $-PR_3^+$ balanceados con grupos móviles negativos.

Entre las aplicaciones más importantes de las membranas de intercambio iónico se encuentran la desalinización de agua por electrodiálisis (ED), como fuentes de generación de energía en electrodiálisis inversa y como separadores en las celdas de combustible. Otras aplicaciones incluyen la recuperación de iones metálicos en las industrias de la galvanoplastia y de acabado de metales y diversas aplicaciones en la industria de alimentos y bebidas (IL109240A/1996).

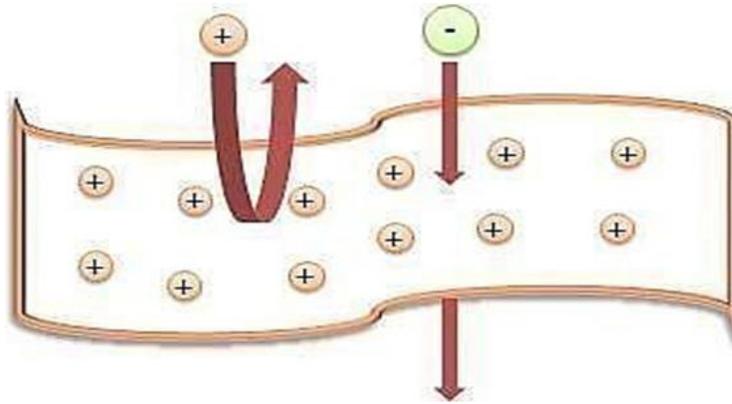


Figura 2. Esquema de una membrana de intercambio aniónico. Fuente: Urbina, 2022.

2.3.3. Carbón activado

El carbono es un elemento que existe en varias formas polimórficas, así como en el estado amorfo. De acuerdo con Gesser & Roussak (2013), el carbono es capaz de hibridarse en tres estados diferentes, sp^1 , sp^2 y sp^3 . Los cambios en la unión local de los átomos de carbono explican la existencia de fases alotrópicas extremadamente diversas, que exhiben una gama muy amplia de propiedades físicas y químicas. Este elemento puede cristalizar como diamante (hibridación sp^3) o grafito (hibridación sp^2) y dar lugar a muchas fases no cristalinas (que generalmente contienen una mezcla de hibridaciones sp^1 , sp^2 y sp^3), como fullerenos, nanotubos de carbono, y carbonos desordenados, nanoestructurados y amorfos.

De acuerdo con Callister & Rethwisch (2016), este grupo de materiales no cae dentro de ninguna de las clases tradicionales en que se clasifican los materiales: metales, cerámicas y polímeros. Sin embargo, se ha decidido discutir estos materiales porque el grafito, una de las formas polimórficas, se clasifica a veces como cerámica, y también porque la estructura cristalina del diamante, otro polimorfo, es similar al de la blenda. En algunos materiales, el carbono será relativamente inerte, pero en otros, puede causar fuertes reacciones químicas durante la sinterización.

El carbón activado en su sentido más amplio es un término que incluye una amplia gama de materiales carbonosos amorfos que exhiben un alto grado de porosidad y un área de superficie inter-particular extendida. Se obtienen por combustión, combustión parcial o descomposición térmica de una variedad de sustancias carbonosas. Los carbonos

activados se han obtenido en forma granular y en polvo. Ahora también se están preparando en formas esféricas, fibrosas y de tela para algunas aplicaciones especiales. La forma granular tiene un área superficial interna grande y poros pequeños, y la forma finamente dividida en polvo está asociada con diámetros de poro más grandes y un área superficial interna más pequeña. Las telas de carbón y los carbones activados fibrosos (fibras de carbón activado) tienen un área de superficie grande y contienen un porcentaje comparativamente mayor de poros más grandes (Bansal & Goyal, 2005).

Los carbones activados son adsorbentes únicos y versátiles, y se usan ampliamente para eliminar olores, colores, sabores y otras impurezas orgánicas e inorgánicas indeseables de las aguas residuales domésticas e industriales, recuperación de solventes, purificación de aire en lugares habitados, restaurantes, procesamiento de alimentos. e industrias químicas; en la eliminación de color de varios jarabes y productos farmacéuticos; en el control de la contaminación del aire por escapes industriales y de automóviles; en la purificación de muchos productos químicos, farmacéuticos y alimenticios; y en una variedad de aplicaciones de fase gaseosa. Se utilizan cada vez más en el campo de la hidrometalurgia para la recuperación de oro, plata y otros metales, y como catalizadores y soportes de catalizadores (Bansal & Goyal, 2005).

El carbono es el componente principal de los carbones activados y está presente en una proporción del 85 al 95%, además de contener otros elementos como hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos heteroátomos se derivan de la materia prima fuente o se asocian con el carbón durante la activación y otros procedimientos de preparación. Se encuentra que la composición elemental de un carbón activado típico es 88% C, 0.5% H, 0.5% N, 1% S y 6 a 7% O, con el resto representando constituyentes de cenizas inorgánicas. Sin embargo, el contenido de oxígeno del carbón activado puede variar entre 1 y 20%, dependiendo de la materia prima fuente y el historial de preparación, que incluye la activación y los tratamientos posteriores. Los adsorbentes de carbón activado más utilizados tienen un área de superficie específica del orden de 800 a 1500 m²/g y un volumen de poros del orden de 0.20 a 0.60 cm³g⁻¹. Sin embargo, en muchos casos se ha encontrado que el volumen de poros es mayor a 1 cm³/g. El área superficial en los carbones activados está predominantemente contenida en microporos que tienen diámetros efectivos menores de 2 nm (Bansal & Goyal, 2005).

El mecanismo principal por el cual el carbón activado elimina las impurezas es uno de adsorción física, siendo este un proceso reversible. En consecuencia, uno puede esperar

que la desorción de las impurezas haga que la superficie del carbón esté disponible nuevamente para la adsorción. La regeneración del carbón activado gastado no sólo es importante desde el punto de vista de restaurar la capacidad de adsorción del carbón sino también porque en muchos casos, la recuperación de las especies adsorbidas es importante. Si la adsorción es de tipo químico (quimisorción), la formación de un enlace entre el carbono y el adsorbato hace que el proceso no sea reversible, e incluso si la desorción es posible, la especie desorbida será diferente de las originalmente adsorbidas. Además, la adsorción (especialmente en fase líquida) a menudo se acompaña de precipitación de especies que no pueden eliminarse por simple desorción (Gesser & Roussak, 2013).

El método encuentra sus ventajas técnicas en la selección y tratamiento de la materia prima, la temperatura de sinterizado y el tamaño de partícula obtenido. Con lo que se obtiene material poroso pirolizado homogéneo que cuenta con la característica de contener la presencia de enlaces de carbono libres, que son reactivos y proporcionan propiedades de adsorción del material y su aplicación en la adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas. Este método reduce significativamente el costo del material, además de que se puede regenerar, reutilizar o reciclar por medio de pirolisis.

2.3.3.1. Métodos de activación para el carbón

La activación es un proceso para mejorar la porosidad del carbón, la eliminación de residuos de alquitrán y obstrucción de poros. Hay tres tipos de activación de carbón: físico, químico y fisicoquímico. Los métodos de activación física y química se utilizan normalmente para la activación del precursor elegido (Abbas et al., 2017).

2.3.3.1.1. Activación física

Este método se usa para activar el precursor, para mejorar la porosidad, el área superficial y la química superficial de los materiales (Kanthasamy et al., 2017). Consisten en dos pasos, carbonización y activación.

En la activación física, el carbón se piroliza a temperatura elevada bajo atmósfera oxidante utilizando gases como oxígeno (O_2), dióxido de carbono (CO_2) y vapor. El CO_2 es preferible ya que es fácil de manejar y limpiar. A este proceso también se le conoce como

carbonización térmica y su propósito es aumentar el contenido de carbono y reducir el otro componente en los materiales utilizados (Chay et al., 2017).

La temperatura de activación se establece normalmente superior a 900°C para mantener una velocidad de reacción alta. La reacción entre el átomo de carbono y el gas oxidante da lugar a la creación de poros y agranda los poros existentes (Kanthasamy et al., 2017).

2.3.3.1.2. Activación química

La activación química normalmente se realiza con carbonización impregnado con agentes químicos activadores como $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 , K_2CO_3 y Na_2CO_3 . La activación química tiene ventajas sobre la activación física, ya que puede realizarse a temperaturas más bajas (450-900°C) y tiempos más cortos. El radio de impregnación se calcula por la relación en peso de la muestra de carbón a la sustancia química utilizada. Un óptimo radio de impregnación es importante para el desarrollo de la estructura porosa del adsorbente, particularmente el área superficial. Esto conduce a la formación de una gran área de superficie y a una alta capacidad de adsorción. El KOH es un agente activador efectivo debido a su selectividad en el proceso de activación. El producto impregnado debe lavarse para eliminar el exceso de agente químico (Abbas et al., 2017).

2.3.3.1.3. Activación fisicoquímica

La activación fisicoquímica consiste en un tratamiento físico y químico. La muestra se impregna primero con un agente químico similar a la técnica de activación química, antes de experimentar la activación de CO_2 para producir carbón activado. Este químico interfiere con la descomposición pirolítica y retarda la formación de alquitranes durante el proceso de activación. La presencia del producto químico aumenta el tamaño de poro y la porosidad del carbón activado, además de la gasificación de CO_2 . La combinación de tratamiento químico y físico tiene el potencial de mejorar los poros, desarrollando una temperatura de activación más baja, que varía en el rango de 600-900°C, debido al efecto de productos químicos. Por lo tanto, se reduce el consumo de energía debido al apoyo del tratamiento químico para producción de CA (Abbas et al., 2017).

2.4. Carbón activado como adsorbente

2.4.1. Adsorción

El término adsorción significa el enriquecimiento de uno o más de los componentes en la región entre dos fases en masa (es decir, la capa interfacial). En el contexto actual, una de estas fases es necesariamente un sólido y la otra un fluido (es decir, gas o líquido). Con ciertos sistemas (por ejemplo, algunos metales expuestos al H_2 , O_2 o H_2O). El proceso de adsorción se acompaña de absorción, es decir, la penetración del fluido en la fase sólida, se puede usar el término sorción (y los términos relacionados sorbente y sorbato). Los términos adsorción y desorción a menudo se usan para indicar la dirección desde la cual se han abordado los estados de equilibrio (Rouquerol et al., 2014).

La adsorción se puede clasificar como fisisorción y quimisorción. La fisisorción es un fenómeno superficial en el que el adsorbato permanecerá en la superficie del adsorbente. La fuerza de atracción normal a la superficie tiende a atrapar moléculas adyacentes de adsorbato. La quimisorción es impulsada por una reacción química que tiene lugar en la interfaz adsorbato-adsorbente. Tanto la fisisorción como la quimisorción pueden ocurrir simultáneamente en la misma interfaz de adsorción y la adsorción física puede continuar después de que se completa la capa de adsorción química. Sin embargo, la fuerza de unión de la quimisorción es más fuerte que la de la fisisorción. Una descripción del enlace de quimisorción requiere una comprensión detallada de las moléculas fuera de las superficies y la estructura electrónica de los átomos. Como resultado, se genera una nueva especie química en la interfaz (Tan, 2014).

En resumen, el fenómeno de fisisorción es causado por las fuerzas de van der Waals y la quimisorción implica reacciones químicas entre el adsorbente y el adsorbato. Por lo tanto, los mecanismos y modelos para la adsorción química son más complicados que la adsorción física (Tan, 2014).

Tabla 1. Quimisorción y fisorción

	Adsorción física	Adsorción química
Fuerza motriz	Fuerzas de van der Waals entre las moléculas. Ningún cambio de propiedades del adsorbente o el adsorbato	Reacciones químicas entre el absorbente y el adsorbato. Formando nuevos productos de adsorción
Tasa de liberación de calor	Bajo, alrededor de 20 kJ/g mol	Alto, debido a la reacción química, 20–400 kJ/g mol
Reversibilidad	Puede ser fácilmente invertida mediante la reducción de la presión en la temperatura a la que tuvo lugar la adsorción	Difícil de revertir. Requiere muy alta temperatura o bombardeo de iones positivos para eliminar el adsorbato
Presión de equilibrio	La adsorción física de un gas está relacionada con la licuefacción o condensación, solo ocurre a presiones y temperaturas cercanas a las requeridas para la licuefacción. Las adsorciones de baja presión tienen lugar principalmente en adsorbentes finos porosos por efecto capilar	La quimisorción puede tener lugar a presiones mucho más bajas y temperaturas mucho más altas que la adsorción física
Espesor de las capas de reacción	Una capa de adsorción física en equilibrio puede tener varias moléculas de espesor	Una capa de quimisorción solo puede tener un grosor de una molécula, porque la capa de compuesto recién formada evita la reacción adicional del adsorbente y el adsorbato

Fuente: Tan, 2014.

2.4.2. Estructura porosa de la superficie activa del carbón

El proceso de activación aumenta el volumen y aumenta los diámetros de los poros. La estructura de los poros y la distribución de su tamaño están determinados en gran medida por la naturaleza de la materia prima y la historia de su carbonización. La activación también elimina el carbono desorganizado, exponiendo los cristales a la acción del agente activador y conduciendo al desarrollo de una estructura microporosa. En la última fase de la reacción, también se produce el ensanchamiento de los poros existentes y la formación de poros grandes por el desgaste de las paredes entre los poros adyacentes. Esto provoca un aumento en la porosidad de transición y la macroporosidad, lo que resulta en una disminución en el volumen de microporos. Se produce un carbón activado microporoso cuando el grado de combustión es inferior al 50% y un carbono activado macroporoso cuando la extensión de la combustión es superior al 75%. Cuando el grado de incineración está entre 50 y 75%, el producto tiene una estructura porosa mixta y contiene todo tipo de poros (Bansal-Goyal, 2005).

Kulkarni (2015) menciona que los materiales se vuelven porosos cuando se les elimina una parte sólida, dejando huecos en ellos. El volumen del material original no cambia. Por lo tanto, la densidad de un material poroso es menor que el material original. Los materiales pueden hacerse incluso 98% porosos y el área interna aumenta con los poros.

De acuerdo con Tan (2014) la mayoría de los adsorbentes diseñados se caracterizan por tener muchos poros y consecuentes grandes áreas superficiales y baja densidad aparente. Si un adsorbente es poroso, entonces su área de superficie real es mucho mayor que el área externa.

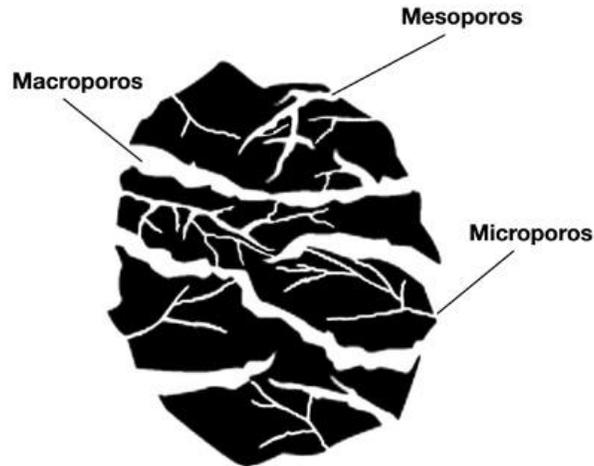


Figura 3 Diagrama esquemático de poros en un adsorbente. Fuente: Tan, 2014.

2.4.3. Clasificación de los poros

Los poros se clasifican atendiendo a dos criterios, tales como: disponibilidad a un fluido externo y tamaño.

a) Por su disponibilidad a un fluido externo

Existen poros cerrados, los cuales se encuentran totalmente aislados de otros poros vecinos, pueden influir en propiedades del material como la densidad, la resistencia mecánica y la conductividad térmica, sin embargo, no participan dentro de la adsorción o conducción de un fluido al material. Por su parte, los poros abiertos son aquellos que poseen aberturas o canales continuos de comunicación con la superficie externa del material, por lo que las partículas del fluido pueden ser adsorbidas por éstas. (Tan, 2014).

b) Por su tamaño

Las áreas superficiales de los poros del carbón activado pueden ser de 500–1,500 m²/g. La gran cantidad de poros internos en un adsorbente reduce en gran medida su densidad aparente. Las densidades a granel del carbón activado granular seco son de 220–500 kg/m³, y las de los polvos son de 340–740 kg/m³. La densidad real del carbón activado granular en sí puede ser de unos 2 000 kg/m³ (Tan, 2014).

Bansal & Goyal (2005) propusieron una clasificación de los poros que ahora ha sido adoptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Esta clasificación se basa en su ancho (w), que representa la distancia entre las paredes de un poro en forma

de hendidura o el radio de un poro cilíndrico. Los poros se dividen en tres grupos: los microporos, los mesoporos (poros de transición) y los macroporos.

Los microporos tienen dimensiones moleculares, los radios efectivos son inferiores a 2 nm. La adsorción en estos poros ocurre a través del llenado de volumen, y no se produce condensación capilar. La energía de adsorción en estos poros es mucho mayor en comparación con los mesoporos más grandes o la superficie no porosa, debido a la superposición de las fuerzas de adsorción de las paredes opuestas de los microporos. Generalmente tienen un volumen de poros de 0.15 a 0.70 cm³/g. Su área superficial específica constituye aproximadamente el 95% del área superficial total del carbón activado. Dubinin (2005) sugirió además que, para algunos carbones activados, la estructura microporosa puede subdividirse en dos estructuras microporosas superpuestas que involucran microporos específicos con radios de poros efectivos menores de 0.6 a 0.7 nm. y los supermicroporos que muestran radios de 0.7 a 1.6 nm. La estructura microporosa de los carbones activados se caracteriza en gran medida por la adsorción de gases y vapores y, en menor medida, por la técnica de dispersión de rayos X de ángulo pequeño (Bansal & Goyal, 2005).

Por su parte, los mesoporos, también llamados poros de transición, tienen dimensiones efectivas en el rango de 2 a 50 nm, y su volumen generalmente varía entre 0.1 y 0.2 cm³/g. El área de superficie de estos poros no excede el 5% del área de superficie total del carbono. Sin embargo, mediante el uso de métodos especiales, es posible preparar carbones activados que tienen una mesoporosidad mejorada, el volumen de mesoporos alcanza un volumen de 0.2 a 0.65 cm³/g y su área de superficie alcanza hasta 200 m²/g. Estos poros se caracterizan por la condensación capilar del adsorbente con la formación de un menisco del adsorbato licuado. Las isothermas de adsorción muestran que la histéresis de desorción se detiene a una presión de vapor relativa de 0.4. Además de contribuir significativamente a la adsorción del adsorbato, estos poros actúan como conductos que conducen las moléculas de adsorbato a la cavidad microporosa. Estos poros generalmente se caracterizan por isothermas de adsorción-desorción de gases, porosimetría de mercurio y microscopía electrónica (Bansar & Goyal, 2005).

Finalmente, los macroporos no son de importancia considerable para el proceso de adsorción en los carbones activados porque su contribución al área de superficie del adsorbato es muy pequeña y no excede los 0.5 m²/g. Tienen radios efectivos mayores de 50 nm, y frecuentemente en el rango de 500 a 2000 nm, con un volumen de poro entre 0.2

y $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Actúan como canales de transporte para el adsorbato en los micro y mesoporos. Los microporos no se llenan por condensación capilar y se caracterizan por porosimetría de mercurio (Bansal & Goyal, 2005).

2.4.4. Porosidad del carbón activado

La estructura porosa de los carbones activados es tridispersa, que consiste en microporos, mesoporos y macroporos. Cada uno de estos grupos juega un papel específico en el proceso de adsorción. Los microporos se llenan a baja presión de vapor relativa antes del comienzo de la condensación capilar. Los mesoporos, por otro lado, se llenan a altas presiones relativas con la aparición de condensación capilar. Los macroporos permiten que las moléculas de adsorbato pasen rápidamente a poros más pequeños situados más profundamente dentro de las partículas de carbonos activos.

El carbón activado es una materia carbonosa de origen mineral o vegetal la cual ha pasado por un proceso de activación, el cual consiste en aumentar la porosidad del carbón mediante una serie de etapas (activaciones física y química).

La estructura del carbón activado está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, con espacios que constituyen la porosidad. Es precisamente, esta característica del carbón activado la que contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción. Lo hace con tal efectividad, que es el purificante más utilizado por el ser humano.

La porosidad del carbón activado es la responsable de sus propiedades adsorbentes, utilizadas en aplicaciones tanto en fase gaseosa como en fase líquida. El carbón activado, es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados de acuerdo con las necesidades. El área superficial del carbón activado varía dependiendo de la materia prima y del proceso de activación.

Los poros de adsorción están formados por espacios entre placas graníticas con una división entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que se retiene. Estas placas se encuentran muy cerca, ejerciendo atracción sobre el adsorbato para retenerlo en su superficie. Los poros de transporte poseen un rango amplio de tamaño (0.1 mm). En estos poros, sólo una placa se encuentra ejerciendo atracción sobre el adsorbato, por lo cual se

ejerce menos fuerza. De tal forma, que estos poros son medios de difusión por los cuales transita la molécula hasta los poros de adsorción en los que existe mayor atracción (Sevilla 2009).

2.4.5. Aplicaciones del carbón activado

El carbón activado es muy utilizado gracias a sus increíbles propiedades, como lo son su gran área superficial, su característica porosidad, volumen de poro, diámetro de poro, grupos funcionales y las propiedades electroestáticas que estos tienen por su química superficial. Los carbones activados tienen una amplia gama de aplicaciones, entre las que destacan en los campos de biomedicina, los tratamientos de aguas y eliminación de contaminantes en soluciones acuosas, separación y purificación en fases gaseosas, almacenamiento de energía y uso en baterías, almacenamiento de calor, supercondensadores, productos farmacéuticos y de cuidado personal (Üner, 2018).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Regenerar o recuperar una solución de ácido oxálico por medio de carbón activado para el proceso del blanqueamiento del caolín.

3.2. Objetivos específicos

1. Determinar el porcentaje en peso de porosidad de los carbones activados a diferentes temperaturas de acuerdo con la norma ASTM C-20.
2. Obtener carbón activado físicamente con agua oxigenada.
3. Determinar la composición química de los carbones activados a diferentes temperaturas con los análisis de RDX.
4. Retirar los iones de Fe, de la solución de ácido oxálico contaminado del blanqueamiento electroquímico del caolín.
5. Caracterizar la solución de ácido oxálico recuperada por medio de ICP.
6. Recuperar la solución de ácido oxálico por medio de filtros de carbón activado.

4. METODOLOGÍA

4.1. Obtención del carbón activado

El método para obtener el carbón activado es a partir de desechos o residuos orgánicos de diferentes fuentes, por ejemplo: de cocinas domésticas, industriales o comerciales; de mercados y centrales de abasto; de centros de acopio y producción; con la característica de que pueden utilizarse en el estado en el que se encuentren. El método encuentra sus ventajas técnicas en la selección y tratamiento de la materia prima, si es suave se pica y se muele en un dispositivo de aspas hasta obtener una mezcla homogéneamente pastosa con un máximo de 20% de humedad, la materia prima dura (huesos, semillas, etc.) se incluye un 30% proporcional a la materia suave que se destina en el vial, el cual es de acero inoxidable hermético para evitar que el oxígeno entre en el sistema, éste se introduce en una mufla a diferentes temperaturas entre 550°C a 800°C, por un tiempo de 30 min después se deja enfriar por 24 h para evitar un choque térmico. Una vez obtenido el carbón es procesado en un mortero de ágata para obtener partículas más finas, posteriormente es pasado por un tamiz de malla 270.

4.2. Porosidad

Las pruebas de porosidad se hicieron de acuerdo con la norma ASTM C-20, la cual establece que se deben pesar las muestras antes de ser sumergidas en el agua hirviendo y después del tratamiento para saber si hubo pérdida del material y poder calcular el % de porosidad las muestras se sumergen en agua en ebullición por un periodo de dos horas al ser esta norma para materiales cerámicos se adapta para el carbón activado. Se pesaron 0.05 g de carbón los cuales se introdujeron en bolsas previamente preparadas (las bolsas se pesaron anteriormente para descartar su peso). Una vez terminada la prueba, las bolsas se sacaron y ligeramente se quitó el exceso de agua, pero sin que adsorbiera todo el contenido de ella, para poder pesarlas con el agua que adsorbieron y así saber la adsorción del carbón que tuvo durante el proceso.

Se utilizó el peso seco y el peso saturado (con agua) para calcular el porcentaje de porosidad.

4.3. Análisis de RDX

Los carbones activados (CA) sinterizados a diferentes temperaturas se llevaron al difractómetro de rayos X (Marca Inel, modelo Equinox 2000) para conocer su red cristalina, los átomos de la red actúan como centros de difracción, dispersando la radiación en diferentes direcciones y esta onda ayuda a que puedan ser analizados y clasificados. Cuando la señal obtenida forma una media luna entre los 5° y 35° el material se considera amorfo y cuando no existe la media luna, es decir, la señal es paralela al eje de las $X \ 2\theta$ pertenece a un material homogéneo.

Se prepararon las muestras de CAs para llevar a cabo los análisis de RDX, en donde las muestras deben estar completamente secas y homogéneas. Estos análisis se llevaron a cabo para el CA limpio y para el CA contaminado con la solución de ácido oxálico.

4.4. 3.4 Análisis de SEM

Los CA sinterizados de 550°C a 800°C se llevaron al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para conocer la superficie y distribución de la porosidad además del mapeo de elementos en la superficie muestreada. Se prepararon los CA con un recubrimiento de oro para tener una buena conductividad, el análisis consiste en un haz de electrones que se impactan en la superficie analizada y regresan una imagen de la superficie del CA.

Este análisis brinda la morfología de la superficie de los CA en donde también se puede o no observar el tamaño de poro y como están distribuidos.

4.5. Obtención de ácido oxálico

El proceso electroquímico de blanqueamiento de caolín se llevó a cabo en una celda electrolítica donde se utilizó el ácido oxálico (6%) + dispersante (5.95%) + agua (552.75 mL) como electrolito y en arreglos de electrodos de latón (cátodo) y grafito (ánodo), donde se impuso una condición energética de potencia de celda 4 V. Una vez preparada la mezcla, se agregó el caolín al 25%. Este proceso retiró los iones contaminantes de las arcillas caoliníticas dejando adheridos los anteriores en los electrodos de latón, cuando estos se saturaron, los iones (principalmente de Fe) quedaron en el electrolito.

4.6. Preparación de columnas de ensayo

Se prepararon columnas de 5 mL y se les agregaron 2 g de CA. Posteriormente, se vertieron 15 mL de peróxido de hidrógeno, enseguida se vertió la solución de ácido oxálico, contaminado proveniente del blanqueamiento del caolín, obteniendo esta misma solución ya filtrada cada 3 mL. Todas las columnas se prepararon por triplicado

4.7. Ensayo de activación del CA con agua oxigenada

Se pesaron 2 g de cada uno de los carbones y se vertieron en las columnas previamente preparadas con el papel filtro, ya que solamente se debía obtener la solución filtrada. Posteriormente, el carbón orgánico se activó agregando 2 mL de peróxido de hidrógeno cada 5 min (hasta completar 10 mL). Para evitar que se derramara el carbón, la solución filtrada se recolectó y se separó en tubos de ensaye cada 3 mL para poder observar la coloración de esta solución filtrada, lo cual indicaba que el material se encontraba activado.

4.8. Ensayo de adsorción de ácido oxálico contaminado

Una vez activado el carbón con el peróxido de hidrógeno al 3%, se vertió la solución de ácido oxálico en cada una de las columnas de los CA. El total de ácido oxálico vertido en cada columna dependió de la temperatura de sinterización, ya que el carbón activado con una temperatura menor tiene una saturación más rápida que el carbón a una temperatura más alta.

4.9. Análisis por ICP

Se realizó el análisis por ICP a la solución inicial de ácido oxálico contaminado obtenido de la celda electroquímica del caolín, así como a las soluciones obtenidas de cada columna de los diferentes carbones activados a diferentes temperaturas. A través de este análisis se obtuvo el porcentaje de iones Fe^{2+} adsorbidos por cada uno de los carbones activados.

4.10. Análisis por colorimetría

Se llevaron a cabo pruebas de colorimetría con permanganato de potasio con las soluciones obtenidas de cada columna de los diferentes CA para saber cualitativamente si había presencia o si se recuperó el ácido oxálico en las soluciones finales. Para ello, en un vaso de precipitados de 50 mL se vertió la solución inicial contaminada de ácido oxálico; posteriormente, se le agregaron 3 mL de permanganato de potasio y se observó la coloración al paso del tiempo hasta que se tornara transparente, esto es un indicativo de que el ion oxalato estaba presente en la solución.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Porosidad

En la Tabla 2 se presentan los resultados de las pruebas de porosidad de acuerdo con la absorción de agua del carbón activado. Los pesos de cada una de las muestras varían de acuerdo con la absorción de agua, los pesos iniciales (columna 2), es la cantidad de material que se sometió a la prueba de absorción, los pesos finales (columna 3), es la misma muestra solo que después de dicho proceso.

La temperatura de sinterización en la que se observa que se obtiene la máxima porosidad es a los 650°C y tiene una porosidad del 80.56%, notando que el peso inicial es de 2.02 g y el peso final es de 10.39 g. Sin embargo, se observa que todas las muestras tienen un peso final arriba de 6 gramos, es decir incrementan su peso casi 3 veces, y su porcentaje de porosidad es arriba del 64%.

Tabla2. Porosidad de carbón limpio temperaturas de sinterizado 550°C a 800°C por un período de 30 minutos.

Temperatura de sinterización del carbón (°C)	W _d (gr)	W _w (gr)	Porosidad (%)
550	2.09	6.56	68.14
600	2.08	7.42	71.97
650	2.02	10.39	80.56
700	2.09	8.01	73.91
750	2.13	6.04	64.74
800	2.07	6.56	68.45

La Figura 4 muestra la gráfica de los datos de porosidad, se puede notar que a medida en que aumenta la temperatura de sinterización en cada prueba del material, su porcentaje de porosidad final aumenta hasta llegar a 80.56%. En la temperatura de sinterización de 650°C, también se observa que esta temperatura es la que posee la porosidad máxima que alcanza el material, ya que antes y después de dicha temperatura el porcentaje es menor. Esto también concuerda con la curva trazada de tendencia polinómica.

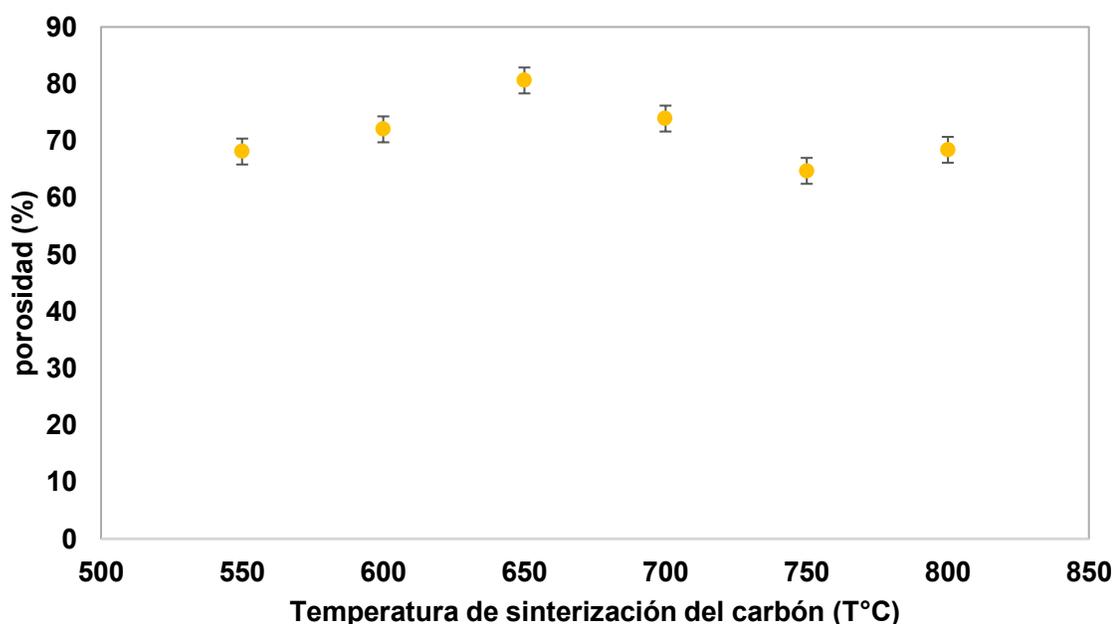


Figura 4. Porosidad de carbón limpio temperaturas de sinterizado (550-800°C) por un período de 30 minutos.

5.2. Análisis SEM muestras de carbón orgánico activado

En las Figuras 5-8 se muestran las micrografías del carbón activado sin contaminar (CA) (con la solución de ácido oxálico) a diferentes temperaturas, incluyendo el mapeo de cada uno de los elementos presentes para cada una.

En la Figura 5a se encuentra la micrografía del CA a 550°C con una magnificación de 4000x, en la cual se pueden observar pequeños cúmulos apilados unos sobre otros y parecen tener una superficie esponjosa, aunque a simple vista no pueden observarse los poros contenidos en ella.

En las figuras 5b-g se presentan los mapeos de los elementos encontrados en el CA sinterizado a 550°C. De acuerdo con el análisis semicuantitativo de la superficie del CA ésta presenta un contenido de: O 21.86% (Figura 5b), Fe 59.80% (Figura 5c), C 15.85% (Figura 5d), K 1.72% (Figura 5e) de Al 0.33% (Figura 5f) y Ca 0.44% (Figura 5g), sin embargo, aunque el contenido de carbono no es el óptimo para la función de adsorción, los feldespatos formados por el proceso de sinterización llevarán a cabo esta función por medio del intercambio iónico.

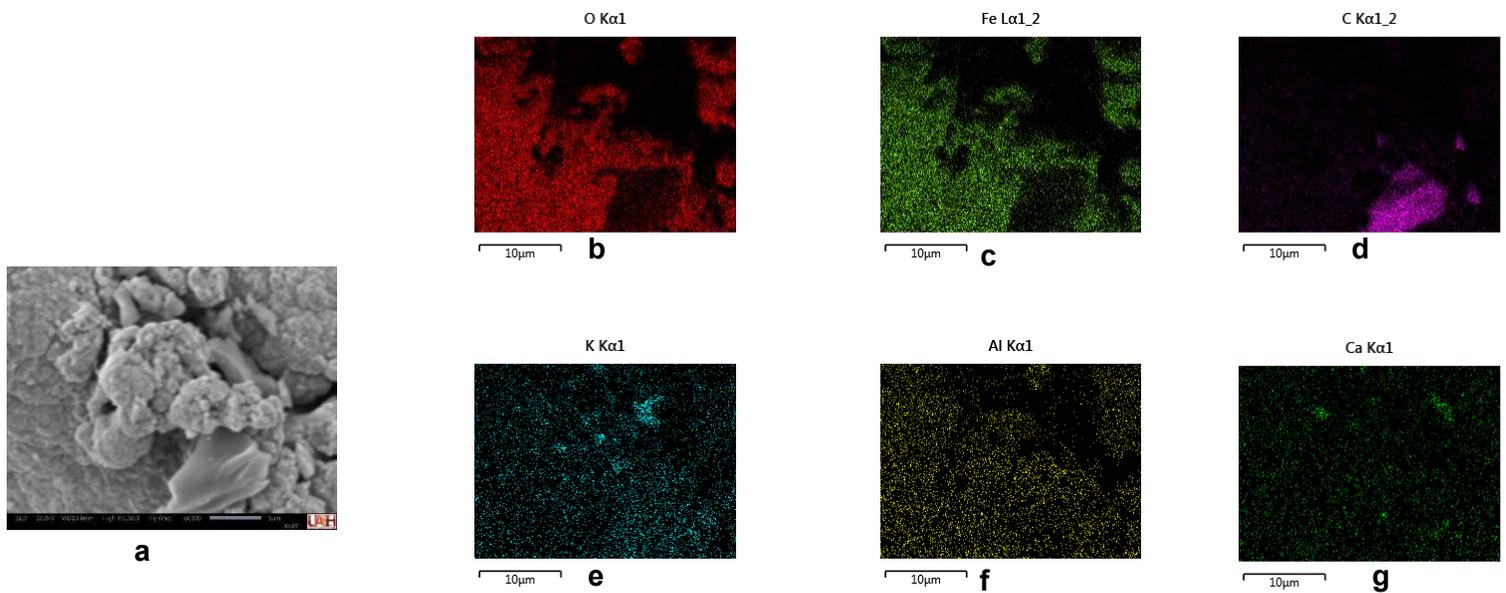


Figura 5. Micrografías y mapeo de elementos del carbón activado a 550°C.

En la Figura 6 se observa la micrografía del carbón activado a 600°C, así como el mapeo de elementos presentes en la superficie del mismo. En la Figura 6a se encuentra la micrografía del CA a 600°C con una magnificación de 2000x en el cual se aprecia una estructura con diferentes tamaños de poros bien definidos. En la Figura 6b se aprecia el CA contenido en la superficie del CA el cual ocupa 83.10% del total de la superficie mientras que el O ocupa el 8.66% del total de la superficie (Figura 6c), enseguida el K ocupa un 3er lugar en el contenido de la superficie con 4.02% (Figura 6g), en tanto que los elementos mínimos Na con 0.5% (Figura 6f) Ca de 0.85% (Figura 6d) y Mg con 0.30% (Figura 6e) dispersos en el total de la superficie.

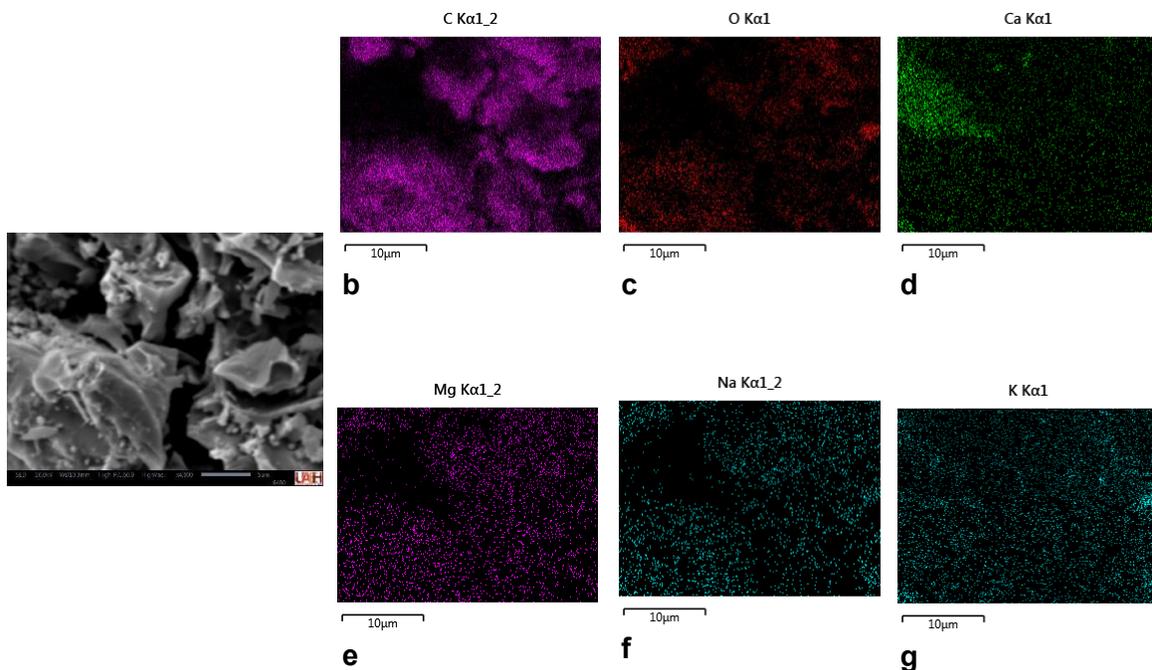


Figura 6. Micrografías y mapeo de elementos del carbón activado a 600°C.

En la Figura 7 se observa la micrografía del carbón activado a 750°C, así como el mapeo de los elementos presentes en la superficie del mismo. En la figura 7a se encuentra la micrografía de CA a 750°C con una magnificación de 4000x en la cual se pueden observar pequeñas hojuelas apiladas unas sobre otras y parecen tener una superficie lisa, sin embargo, se pueden distinguir los poros contenidos en ellas. En la figura 7b se aprecia el C contenido en la superficie del CA el cual ocupa el 77.19% del total de la superficie mientras que el O ocupa 9.78% del total de la superficie (Figura 7c), en seguida el Ca ocupa un 3er lugar en el contenido de la superficie con un porcentaje de 6.28% (Figura 7d), en tanto que los elementos mínimos son Mg con un de 0.42% (Figura 7e), Na de 0.25% (Figura 7f) y K con 5.20% (Figura 7g) dispersos en el total de la superficie; sin embargo, aunque no se alcanzan a apreciar a simple vista los poros la función de adsorción se llevará a cabo de manera efectiva, ya que el contenido de carbono es eficiente para este proceso.

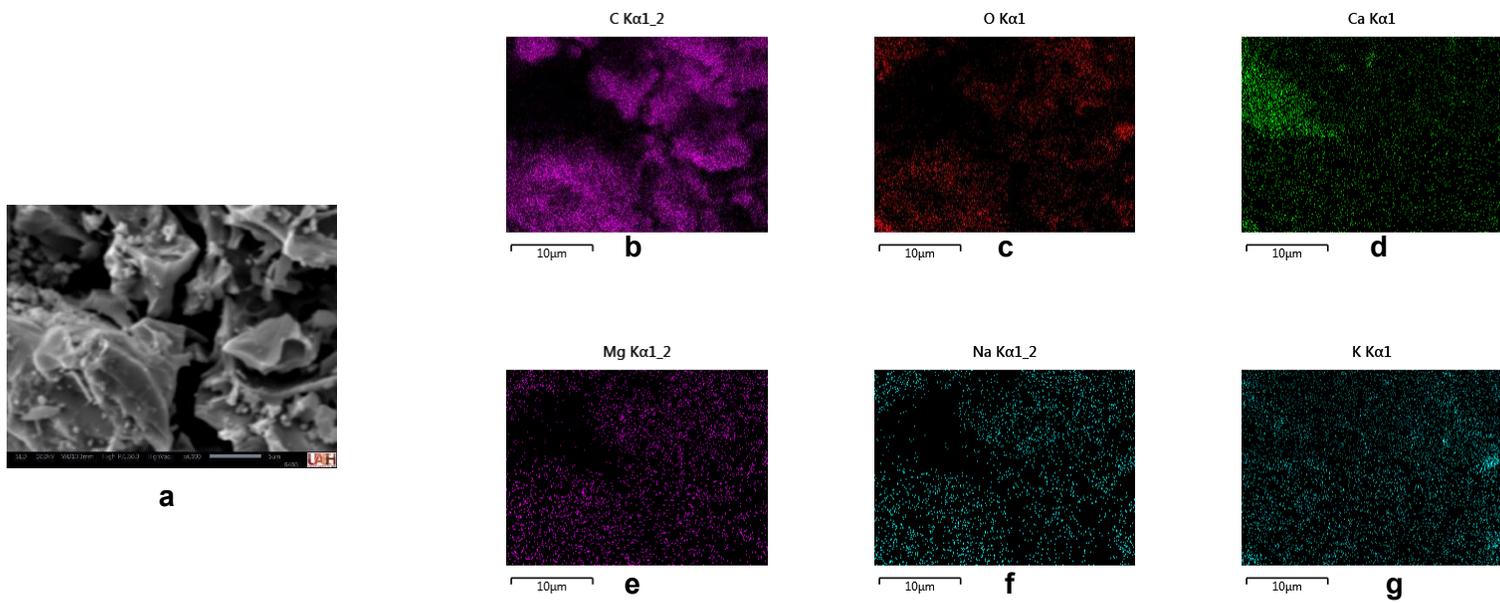


Figura 7. Micrografías y mapeo de elementos del carbón activado a 750°C.

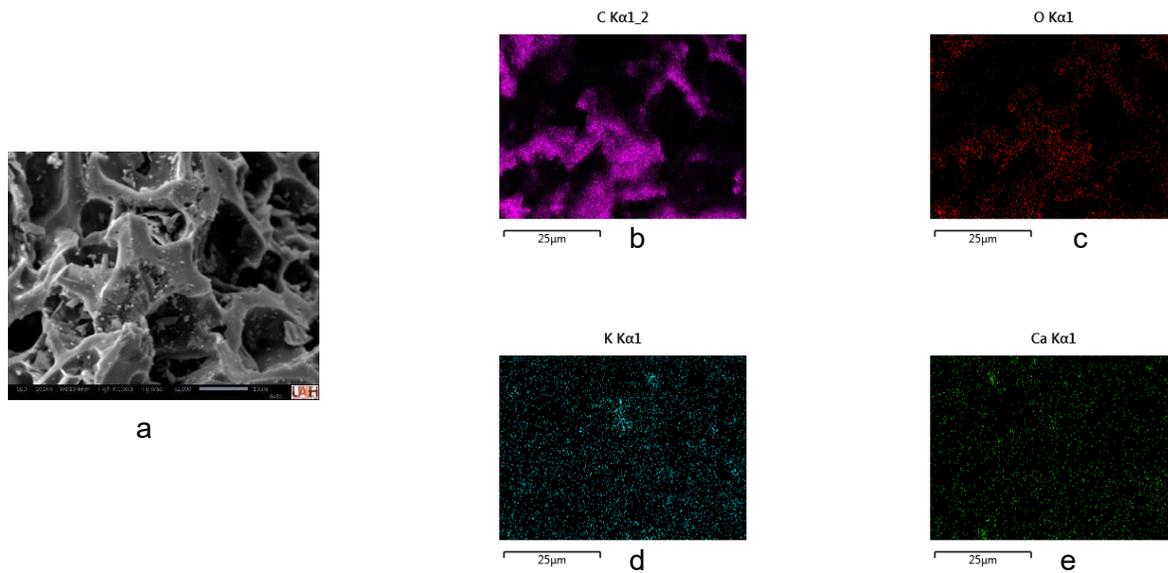


Figura 8. Micrografías y mapeo de elementos del carbón activado a 800°C.

Por último, en la Figura 8 se observa la micrografía del carbón orgánico activado a 800°C, así como el mapeo de elementos presentes en la superficie de este. En la Figura 8a se encuentra la micrografía del CA a 800°C con una magnificación de 2000x, en la cual se pueden observar una superficie porosa y se aprecia claramente los poros, los cuales son de diferente tamaño y bien definidos. En las Figuras 8b se aprecia el CA contenido en la superficie C el cual ocupa 89.18% del total de la superficie mientras que el O contenido en la superficie del CA el cual ocupa el 4.94% (Figura 8c) del total de la superficie, enseguida el K con un 3.39% (Figura 8d) y Ca 1.11% (Figura 8e) dispersos en el total de la superficie. A 800°C se termodestruyen los feldespatos de Mg y el Na, quedando solamente para el intercambio iónico de adsorción en su presentación mínima el K 3.39% y el Ca 1.11%, dejando que el C cumpla mayormente con el proceso de adsorción.

5.3. Análisis RDX muestras de carbón orgánico activado

En la Figura 9 se muestran los espectros RDX del carbón activado sinterizado entre 550°C a 800°C con un intervalo de 50°C de diferencia entre ellos.

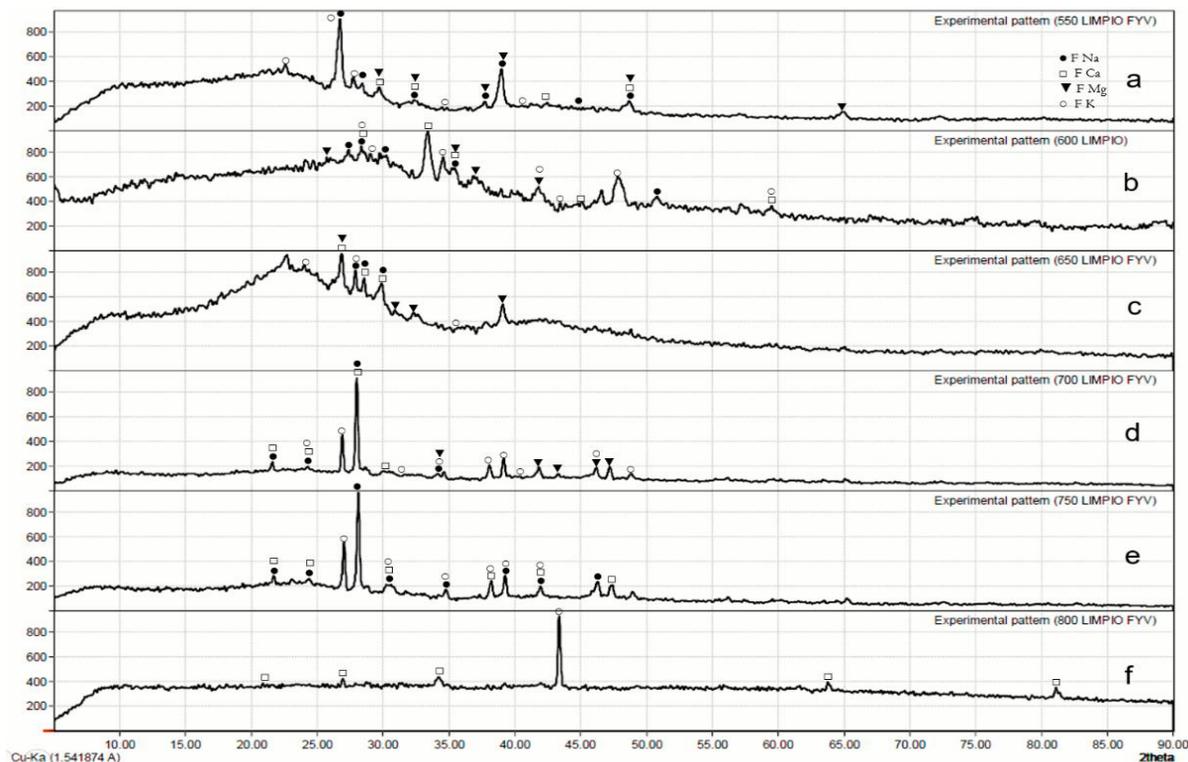


Figura 9. Espectros DRX de carbón activado a diferentes temperaturas.

Los análisis de RDX en las Figuras 9a-c tienen la forma de una media luna desde antes de los 10° y hasta aproximadamente los 35° en 2θ, característico de materiales amorfos, es decir que la mezcla de celulosa de la materia prima desaparece y se obtiene una mezcla de feldespatos de Ca, Na, Mg y K por la función de la termodestrucción de la temperatura, caracterizadas en las Figuras 9a-c estos feldespatos sirven en el proceso de intercambio con los iones metálicos de la solución de ácido oxálico contaminada.

Después, se observa en las Figuras 9d-f los análisis de RDX de los carbones activados a 700°C, 750°C y 800°C respectivamente, su característica principal es que se aprecia que a diferencia de los tres anteriores estos tienen la característica de materiales homogéneos, no presentan la media luna en la señal, debido a que la temperatura de termodestrucción es mayor a 700°C y 750°C disminuye la presencia de la mezcla de feldespatos bien definidos y hay mayor porcentaje de carbón activado como se mencionó

en los análisis SEM, a 800°C presencia de Ca y K es mínima y la señal presenta un material homogéneo, refiriéndose al 89% del C.

En la Figura 10 se muestran los espectros RDX del CA contaminado, la solución de ácido oxálico ($C_2H_2O_4 + H_2O_2$) que se usa se obtiene del proceso electroquímico de blanqueamiento de caolín, este proceso retira de las arcillas caoliníticas las impurezas o contaminantes como son Pb, Mg, Al, Ti, Se, y principalmente Fe.

En la Figura 10a solo se observan pequeños picos que pertenecen al Fe retenido por el carbón activado a 550°C (Figura 10a) sin perder la forma de material amorfo. Sin embargo, los picos característicos de los feldespatos de Ca, Na, Mg y K (Figura 10a) desaparecen, debido al proceso de adsorción en el carbón activado y sólo está presente el Fe (Figura 10a). En la Figura 10b (CA a 600°C) y 10c (CA a 650°C), de igual forma se observan los picos característicos de los feldespatos anteriormente mencionados desaparecen y solo se observan los picos del Fe, sin embargo, la señal del material amorfo disminuye ya que el proceso de adsorción de los iones metálicos es mayor, y su señal es de materiales homogéneos, además las señales de los CA contaminados que aparecen en las figuras (10d-f) con las temperaturas 700°, 750°C y 800°C respectivamente, presentan picos mayores de absorción de Fe y son materiales homogéneos, al igual que los picos característicos mencionados en las Figuras 6d-f del carbón activado, que son los que se encargan de retener los contaminantes de la solución en cuestión.

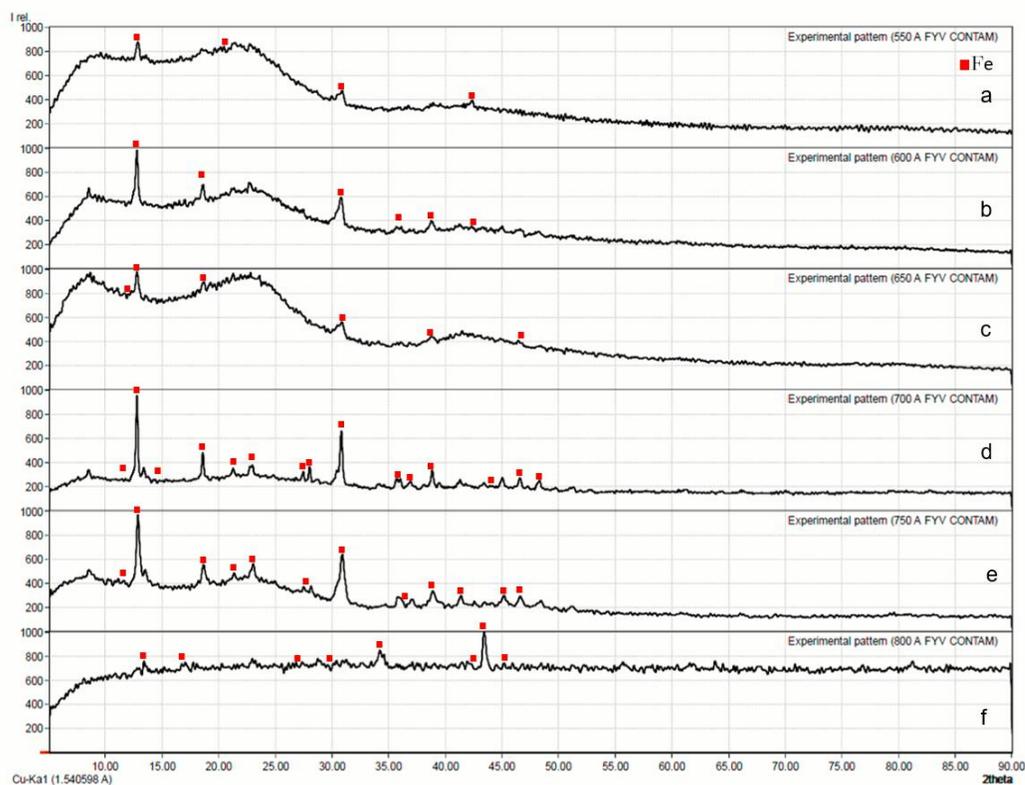


Figura 10. Espectros RDX de carbón activado a diferente temperatura contaminada con solución de ácido oxálico contaminado con Fe.

5.4. Análisis ICP muestras de solución de ácido oxálico en el carbón activado

Los análisis ICP de la solución de ácido oxálico ($C_2H_2O_4 + H_2O_2 + NH_3$) contaminado que se obtuvo del proceso electroquímico de blanqueamiento de caolín, este proceso retira de las arcillas caoliníticas las impurezas o contaminantes como son Fe (1307 mg/L), Mg (64.6 mg/L), Ca (37.68 mg/L), K (387 mg/L) y Na (3282 mg/L).

A continuación, se presentan

Tabla 3. Porcentaje de hierro (Fe) presente en la solución y mililitros agregados a los diferentes carbones sinterizados.

Carbón sinterización n °C	Fe % (Solución de oxalato)	Solución de oxalato (mL)
550	18.46	5
600	19.20	5
650	2.15	5
700	1.71	15
750	2.11	15
800	1.75	15

Se presenta el porcentaje de Fe contenido en la solución de ácido oxálico contaminado para los carbones activos sinterizados desde 550°C hasta 800°C, en la cual se pueden apreciar que para 550°C y 600°C la solución contiene menos del 20% de Fe mientras que para 650°C solamente contiene el 2.15% de Fe; disminuye hasta 1.71% a 700°C, a 2.11% a 750°C y 1.75% a 800°C, sin embargo como podemos observar en la tabla 3 los mililitros que se ocupan para estos últimos 3 carbones son 3 veces más que para los primeros 3 carbones.

Tabla 4. Porcentaje de Calcio (Ca) presente en la solución y mililitros agregados a los diferentes carbones sinterizados.

Carbón sinterización °C	Ca Ppm (Solución de oxalato)	Solución de oxalato ml
550	14.92	5
600	14.28	5
650	13.71	5
700	4.48	15
750	13.69	15
800	0.74	15

En la tabla 4 se presenta el porcentaje de Ca contenido en la solución de ácido oxálico contaminado para los carbones activados sinterizados desde 550°C hasta 800°C, en él se pueden apreciar que para 550°C, 600°C, 650°C y 750°C la solución contiene menos del 20 ppm de Ca mientras que para 700°C solamente contiene el 4.48ppm de Ca y disminuye hasta 0.84ppm a 800°C

Carbón sinterización °C	Mg Ppm (Solución de oxalato)	Solución de oxalato (ml)
550	46.04	5
600	70	5
650	4.17	5
700	274	15
750	36.26	15
800	12.64	15

Tabla 5. Porcentaje de (Mg) presente en la solución y mililitros agregados a los diferentes carbones sinterizados.

En la tabla 5 a una temperatura de 700°C tenemos 274 mg/L debido a que la solución contaminada contiene Mg como se había mencionado en un inicio y al momento de verterla en la columna del carbón activado a 700°C el proceso de adsorción solo retiene el Fe y hace un intercambio en el que se lleva todo el magnesio contenido en el carbón activado y por esta razón el contenido de magnesio en la solución sube hasta 274 mg/L;

Carbón sinterización °C	K Ppm (solución de oxalato)	solución de oxalato ml
550	20.38	5
600	495.6	5
650	374.8	5
700	726.8	15
750	298.4	15
800	67.36	15

Tabla 6. Porcentaje de Potasio (K) presente en la solución y mililitros agregados a los diferentes carbones sinterizados.

A 550°C quedan solamente 20.38 mg/L, mientras que en 600°C, 650°C, 700°C y 750°C la concentración va desde 298.4 mg/L para 600°C, hasta 726.8 mg/L para 700°C, ya que este se observó en la Figura 9, en la que los espectros DRX del carbón muestran que el K desaparece.

Carbón sinterización °C	Na Ppm (solución de oxalato)	solución de oxalato ml
550	65.64	5
600	83.9	5
650	54.82	5
700	1149	15
750	129.38	15
800	1177	15

Tabla 6. Porcentaje de Na presente en la solución y mililitros agregados a los diferentes carbones sinterizados

A 650°C quedan solamente 54.82 mg/L mientras que, en 550°C, 600°C, 750°C la mg/L van desde 65.64 ppm para 550°C hasta 129.38 mg/L para 750°C, sin embargo, para 700°C y 800°C y en las soluciones a una temperatura de 700°C 1149 mg/L y para 800°C 1177 mg/L, como se muestra en la tabla 6.

Después de los análisis por ICP en las soluciones obtenidas de los filtros de carbón activado, a continuación, se hace la valoración para conocer cualitativamente la presencia de ácido oxálico en las mismas.

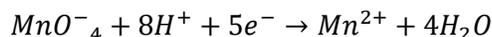
5.5. Determinación cualitativa de ácido oxálico con permanganato de potasio

Para determinar cualitativamente la presencia del ácido oxálico en las soluciones filtradas de los carbones sinterizados a CA550, CA600, CA650, CA700, CA750, CA800 se empleó el método de validación de ácido oxálico con permanganato de potasio el cual es un método analítico utilizado para identificar la presencia de iones oxalato ($C_2O_4^{2-}$) mediante un cambio visible en la coloración de la solución.

Esta validación se basa en la reacción óxido-reducción el cual ocurre en un medio ácido donde el permanganato actúa como agente oxidante y el oxalato como agente reductor.

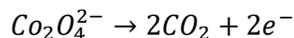
Las reacciones que se presentan en esta metodología son las siguientes.

El ion permanganato (MnO_4^-) se reduce como se muestra en la ecuación



El ion permanganato que en solución tiene una coloración violeta, al momento de que se reduce gana 5 electrones y pasa de Mn^{7+} a Mn^{2+} volviéndose incoloro.

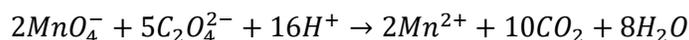
En el caso del ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$), se oxida y se convierte en dióxido de carbono (CO_2) y es liberado como gas.



Y por último se tiene al ion Fe^{2+} el cual también se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+}



Estas reacciones suceden al mismo tiempo, y deben balancearse para que el número de electrones perdidos sea igual al número de electrones ganados, al combinarlas adecuadamente, se obtiene la ecuación global de la reacción oxidación-reducción



Durante la reacción, el permanganato de potasio da un color violeta intenso, el cual se reduce en presencia del ion oxalato, provocando una decoloración continua que indica la oxidación del ácido oxálico y muestra su presencia cualitativamente.

En la Figura 11 se presentan los colores de las soluciones, la del ácido oxálico+agua+permanganato de potasio Figura 11a y en la Figura 11b hidróxido de sodio+agua+permanganato de potasio.

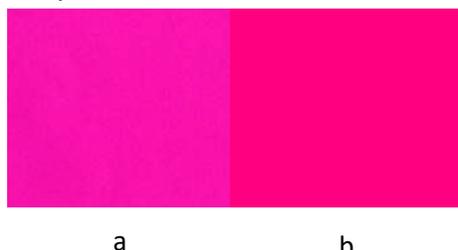


Figura 11. Soluciones con permanganato de potasio

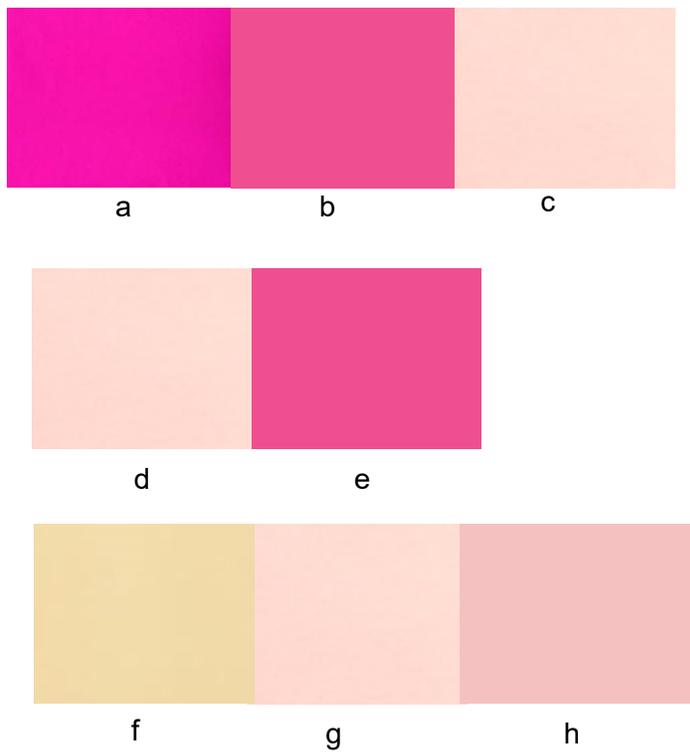
Al cabo de 10 minutos el permanganato de potasio se reduce a Mn^{2+} , y el oxalato se oxida produciendo (CO_2).

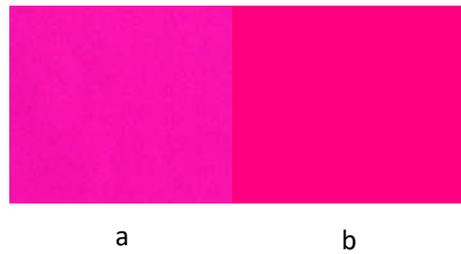
En la figura (12c) el tono es amarillento, mientras que en la solución base (figura 12d) la coloración se degrada a una velocidad más lenta, después de 3 horas solución ácida (figura 12e) continua el color amarillento y la solución base continua con la coloración (figura 12f), como lo muestra solución ácida (figura 12g) ya es transparente y la figura 12h la degradación es más lenta y el color va tornándose oscuro, como lo muestra la figura 12h después de 24 horas.

Figura 12. Soluciones con permanganato de potasio



Figura 13. Soluciones con permanganato de potasio columna izquierda solución ácido oxálico, columna derecha solución hidróxido de sodio a: a, b) inicial, c, d) 10 minutos, e, f) 3 horas, g, h) 24 horas.





En la figura 14 se presentan en la columna izquierda (a) ácido oxálico y la columna derecha (b) solución filtrada ambas con permanganato de potasio

Al identificar la reacción del permanganato de potasio en una solución ácida y en una solución base, las soluciones que se obtuvieron de los filtros de carbón orgánico activado en los tubos de ensaye, se valoran con solución de permanganato de potasio y los resultados de cada uno se describen a continuación: en la figura 14a se observa una solución de ácido oxálico limpia y en la figura 14b se encuentra la solución obtenida del filtro de carbón activado a 550°C, y en la figura 14 c,d,e se observa que nuestra solución es completamente transparente después de 10 min debido a que el permanganato de potasio lleva a cabo una reacción de oxidación-reducción, se observa en las figuras 14 f,g,h que en estas últimas tiene una coloración más tenue debido a que el contenido de ácido oxálico no es el mismo, ya que pasó por el proceso de blanqueamiento de caolín y después por el filtro de carbón orgánico activado a la temperatura de 550°C

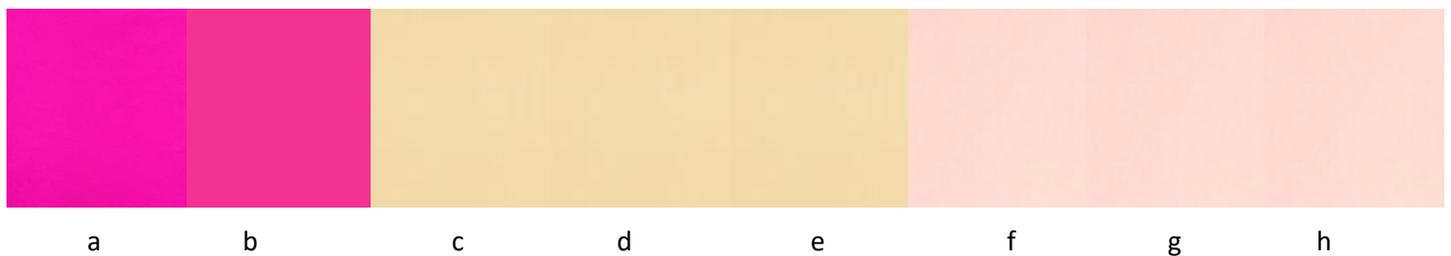


Figura 15 Soluciones de ácido oxálico con permanganato de potasio a una temperatura de 500°C

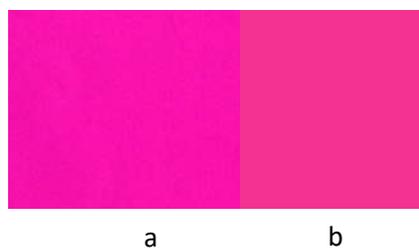
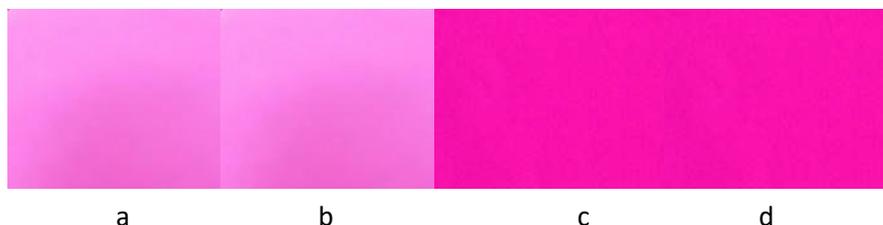


Figura 16 Solución de ácido oxálico con permanganato de potasio a una temperatura de 600°C



En la figura 16a se observa una solución de ácido oxálico limpia en la figura 16 b se encuentra la solución obtenida del filtro de carbón activado a 600°C y en la figura 16 c y d se observan que estas últimas tienen una coloración opaca debido a que su contenido de ácido oxálico ya no es la misma debido al proceso de blanqueamiento de caolín que se llevó previamente y después por el filtro de carbón orgánico activado a la temperatura de 600°C, nos da esta coloración porque está presente el ion oxalato en la solución filtrada del carbón que reacciona con el permanganato potasio.

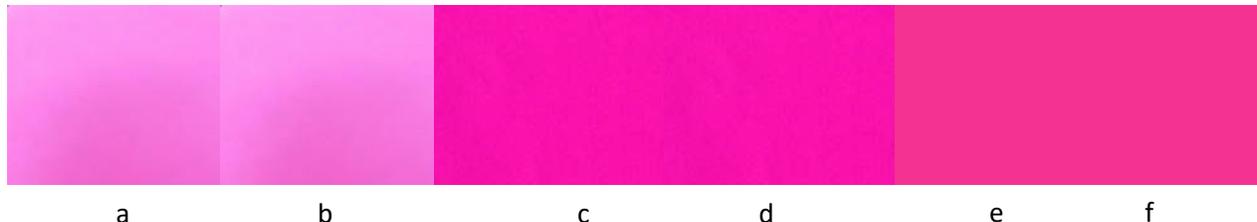


Figura 17 Soluciones de ácido oxálico con permanganato de potasio a una temperatura de 700°C

En la figura 17 se observa una solución de ácido oxálico limpia en la figura 17 b se encuentra la solución obtenida del filtro de carbón activado a 700°C y en la figura 20 c y d se observan que estas últimas tienen una coloración opaca debido a que su contenido de ácido oxálico ya no es la misma debido al proceso de blanqueamiento de caolín que se llevó previamente y después por el filtro de carbón orgánico activado a la temperatura de 600°C, y tenemos la figura 20 e y f, da esta coloración porque está presente el ion oxalato en la solución filtrada del carbón activado que reacciona con el permanganato potasio.

6. CONCLUSIONES

Utilizando carbón activado obtenido de residuos, se consigue una matriz rica en feldespatos ($XAlSiO_8$) donde X puede ser Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Potasio(K) y Sodio (Na), estos llevan a cabo el proceso de adsorción de las impurezas o contaminantes disueltos en el ácido oxálico que se retiraron del caolín por el método electroquímico.

La distribución de los feldespatos depende de la temperatura, es decir que si esta se eleva los mismos se van termodestruyendo, inicialmente en $550^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ y $650^{\circ}C$ están presentes aun los 4 feldespatos mencionados, en $700^{\circ}C$ los feldespatos que disminuyen son el Calcio(Ca) y Sodio(Na) sin embargo, aumentan el Magnesio(Mg) y el Potasio(K) además en $750^{\circ}C$ desaparece el magnesio y aún hay restos de Calcio(Ca),Sodio(Na) y Potasio(K),finalmente a $800^{\circ}C$ solo se quedan los feldespatos de Potasio(K) y Sodio(Na).

El peróxido de hidrógeno al 3% activa el carbón orgánico, de tal forma que permite ampliar la capacidad de adsorción del material.

La solución de ácido oxálico al ser filtrada con el carbón orgánico activo además de cambiar de color, disminuye los iones metálicos contaminantes ya que quedan atrapados en el carbón orgánico activo.

La capacidad adsorbente del carbón orgánico activado varía dependiendo de la temperatura de sinterizado, a mayor temperatura mayor capacidad adsorbente, además los RDX nos indican que a temperaturas de $700^{\circ}C$ $750^{\circ}C$ y $800^{\circ}C$ la retención del Fe es mayor.

El carbón activado es efectivo en la eliminación de contaminantes en la solución de ácido oxálico una vez pasada por el carbón.

Las pruebas realizadas con el permanganato de potasio evidencian que, si se recupera el ácido oxálico cualitativamente, sin embargo, faltan más pruebas para analizar la pureza y los porcentajes recuperados, es decir cuantitativamente la presencia del ácido oxálico en la solución, además se debe tener en cuenta que no debe contener iones provenientes de la naturaleza de la matriz del material como son Ca, Na, K y Mg, ya que pueden interferir en la pureza del ácido oxálico recuperado.

Referencias

- Abbas, M., Kanthasamy, R., Aziz, H. A., Chay, T. C., & Min, H. S. (2017). Activated Carbon: Prepared from Various Precursors. Palhar Nagar: Ideal International E - Publication Pvt. Ltd.
- Ahumada, D. A. (2019). Procedimiento de lixiviación en minerales oxidados con alto porcentaje de arcillas. [Tesis de técnico, Universidad Técnica Federico Santa María]. Peumo Repositorio Digital USM. Obtenido de <https://hdl.handle.net/11673/47855>
- Albis-Arrieta, A., Llanos-Reales, H., Galeano-Gil, J., & García-Moreno, D. (2018). Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada químicamente con ácido oxálico. *Revista Ion*, 31(2), 99-110.
- Alonso Rodríguez, F. J. (2010). Propiedades físicas: Densidad y porosidad. Documento interno, Departamento Geología,.
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2016). Ciencia e ingeniería de materiales. CENGAGE Learning.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Carbon Adsorption. New York: Taylor & Francis Group
- Bartolomé, J. F. (1997). El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 36(1), 7-19. Obtenido de <http://boletines.secv.es/upload/111222333.199736007.pdf>
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2016). Ciencia e Ingeniería de Materiales. REVERTÉ.
- Guastalli, A. R. (2006). Estudio sobre la Aplicación de la Tecnología de Membranas para la Recuperación del Ácido Fosfórico de las Aguas de Lavado en el Proceso de Anodizado del Aluminio.
- Guesser, H., & Roussak, O. (2013). Applied Chemistry A Textbook for Engineers and Technologists. Nueva York: Springer.
- Ledesma J. (2004) Preparación y caracterización de membranas de intercambio iónico a partir del anclaje de dendrímeros PAMAM en una base polimérica de acetato de celulosa. Tesis de maestría. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica. México
- Richerson, D. W., & Lee, W. E. (2018). Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design. New York: CRC Press.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). Adsorption

by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.
Polonia: Elsevier.

Strathmann H., in W. S. Ho. Winston and K. Kamalesk, Sirkar (1992),
“Membrane Handbook, Van Nostrand-Reinhold, U.S.A.

Tan, Z. (2014). Air Pollution and Greenhouse Gases From Basic Concepts to
Engineering Applications for Air Emission Control. Singapur: Springer.

Urbina Mijangos Adriana (2022) “Aplicación de la electrodiálisis con y sin efecto de
resina de intercambio iónico para la remoción de iones Na^+ y Cl^- en aguas
salobres”, Universidad Nacional Autónoma De Mexico, Facultad de estudios
superiores Cuautitlán