

Remoción del colorante azul marino directo sobre borra de café modificada

Removal of the direct navy-blue dye on modified coffee bean

Grey Cecilia Castellar-Ortega¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7711-5912>

María Mercedes Cely-Bautista², ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2980-8807>

Beatriz María Cardozo-Arrieta³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0112-3622>

Edgardo Ramón Angulo-Mercado⁴, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4884-5099>

Evert de Jesús Mendoza-Colina⁵, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8333-0042>

Alejandra M. Zambrano-Arevalo⁶, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8103-7611>

Javier Enrique Jaramillo-Colpas⁷, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5921-1529>

Cristian Leroy Rosales-Díaz⁸, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3655-709X>

¹Universidad Autónoma del Caribe, Barranquilla, Colombia,
grey.castellar@uac.edu.co

²Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia,
mariacely@mail.uniatlantico.edu.co

³Universidad Autónoma del Caribe, Barranquilla, Colombia,
beatriz.cardozo@uac.edu.co

⁴Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia,
edgangulo20@gmail.com

⁵Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia,
evertmendoza@mail.uniatlantico.edu.co

⁶Universidad de la Costa, Barranquilla, Colombia,
azambran8@cuc.edu.co

⁷Universidad de la Costa, Barranquilla, Colombia, jjaramillo@cuc.edu.co

⁸Universidad Autónoma del Caribe, Barranquilla, Colombia,
cristianleroy10@hotmail.com

Autora para correspondencia: Grey Cecilia Castellar-Ortega,
grey.castellar@uac.edu.co

Resumen

La presencia de colorantes en los cuerpos de agua inhibe la penetración de la luz, afectando la flora y la fauna de estos ecosistemas, razón por la cual se hacen cada vez esfuerzos mayores para eliminarlos antes de ser vertidos. Este estudio permitió remover el colorante azul marino directo (AMD), empleando carbón activado preparado a partir de la borra de café y H_3PO_4 . La metodología experimental inició con la preparación de tres tipos de carbón activado, variando la concentración de H_3PO_4 (20, 40 y 60% m/v). Las propiedades de textura se evaluaron mediante isoterma de adsorción-desorción con N_2 a 77 K; la identificación y cuantificación de grupos funcionales orgánicos, en especial ácidos, con FTIR, y el método de Boehm, respectivamente. Se realizaron experimentos de adsorción por lote, variando la concentración inicial del colorante (5, 10, 50, 75, 100 y 200 mg/dm³) a 25 °C y se determinó la cinética de adsorción. Tanto la borra de café como los carbones activados tienen naturaleza ácida con desarrollo de áreas superficiales entre 519 y 771 m²/g. Con respecto al estudio por lote, se observó un crecimiento en monocapa y multicapa sobre una superficie heterogénea. El carbón activado preparado con 20% de H_3PO_4 registró la mayor capacidad de remoción, con un valor de 25.8 mg/g. El modelo cinético de pseudo segundo orden fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales ($R^2 > 0.98$). Se puede concluir que la borra de café tratada con H_3PO_4 es un adsorbente eficiente para eliminar AMD de soluciones acuosas.

Palabras clave: carbón activado, técnicas de caracterización, ácido fosfórico, isoterma de adsorción, cinética de adsorción.

Abstract

The presence of dyes in water bodies inhibits the penetration of light, affecting the flora and fauna of these ecosystems, which is why, greater efforts are made to eliminate them before being poured. This study allowed the removal of the direct navy-blue dye (DNB), using activated carbon prepared from coffee beans and H_3PO_4 . The experimental methodology began with the preparation of three types of activated carbon by varying the concentration of H_3PO_4 (20, 40 and 60% m/v). Texture properties were evaluated by adsorption-desorption isotherms with N_2 to 77 K, the identification and quantification of organic functional groups, mainly acids, with FTIR and the Boehm method, respectively. Batch adsorption experiments were performed by varying the initial dye concentration (5, 10, 50, 75, 100 and 200 mg/dm^3) to 25 °C and, the adsorption kinetics was determined. Both coffee beans and activated carbons have an acidic nature with surface area development between 519 and 771 m^2/g . With respect to the batch study, a monolayer and multilayer growth was observed on a heterogeneous surface. Activated carbon prepared with 20% of H_3PO_4 recorded the highest removal capacity with a value of 25.8 mg/g . The kinetic model of pseudo second order was the one that best fit to the experimental data ($R^2 > 0.98$). It can be concluded that the coffee bean treated with H_3PO_4 is an efficient adsorbent to remove DNB from aqueous solutions.

Keywords: Activated carbon, characterization techniques, phosphoric acid, adsorption isotherm, adsorption kinetics.

Recibido: 19/02/2019

Aceptado: 01/10/2019

Introducción

La presencia de colorantes en los efluentes de industrias como la de alimentos, papel, alfombras, cauchos, cosméticos y textil, entre otras, es de gran preocupación, porque daña directamente todo el ecosistema acuático debido a su alta resistencia a la biodegradación, y alta estabilidad a la luz y agentes oxidantes (Jung, Choi, Hwang, Jeong, & Ahn, 2016).

Esto supone un grave problema ambiental debido a que pocas industrias se encargan de limpiar sus aguas residuales y terminan vertiéndolas a las fuentes hídricas, convirtiéndolas en aguas contaminadas llenas de colorantes y otros tipos de tóxicos (Peláez, 2013).

Existen diferentes técnicas basadas en tratamientos fisicoquímicos para la eliminación del color de los efluentes textiles, tales como la coagulación-floculación, ozonización, técnicas electroquímicas, tecnología de membranas y adsorción (Anastopoulos, Karamesouti, Mitropoulos, & Kyzas, 2017). La mayoría de estos procesos son costosos y conducen a la generación de lodos o la formación de subproductos (Hameed & El-Khaiary, 2008); sin embargo, se conoce que la adsorción es el método más eficaz, sobre todo si el adsorbente es barato y muestra alta capacidad de adsorción para la eliminación de colorantes de las aguas residuales (Ahmad, Loh, & Aziz, 2007). En las consultas bibliográficas recientes se nota un interés especial por parte de investigadores acerca del desarrollo de materiales adsorbentes efectivos, de bajo costo y usando precursores poco convencionales. Algunos de estos adsorbentes reportados en su forma natural y procesada como carbón activado incluyen desechos agroindustriales, como la cáscara de coco, la cascarilla de arroz, la cáscara de naranja y residuos del café, entre otros. Este último precursor es un caso especial, debido al aprovechamiento tanto de los residuos provenientes de los procesos de extracción y manufactura del café instantáneo como del residuo final obtenido a partir de la extracción con agua caliente del grano, que normalmente se le llama "borra". Por otra parte, Colombia es uno de los principales productores y consumidores mundiales de café, y a pesar de los beneficios económicos y sociales que representa para el país, también genera grandes cantidades de desecho, sobre todo después de ser consumido como bebida caliente, disponiéndose al final en los rellenos sanitarios. La borra de café tiene minerales y compuestos orgánicos, como carbohidratos, lípidos, proteínas; alcaloides, como cafeína, trigonelina y ácidos carboxílicos fenólicos (Ramos, 2010), que lo potencializan como precursor en la elaboración del carbón activado.

Investigaciones recientes muestran el potencial de los residuos del café como material adsorbente en la remoción de colorantes: azul de metileno (Ramos, 2010; Gonçalves, Guerreiro, De Oliveira, & De Castro, 2013; Jung *et al.*, 2016); verde de malaquita y rojo 40 (Ramos, 2010); naranja 7 (Jung *et al.*, 2016), y naranja de metilo (Lafi & Hafiane, 2016).

En esta investigación se evaluó la capacidad de remoción del colorante azul marino directo (AMD) sobre borra de café modificada con

H₃PO₄ a temperatura y agitación fijas. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, y a diferentes modelos cinéticos.

Materiales y métodos

Preparación del carbón activado

La borra de café obtenida de una marca comercial se lavó con agua destilada (Lafi, Fradj, Hafiane & Hameed, 2014) caliente hasta lograr un pH constante para eliminar finos e impurezas presentes en los residuos. La borra húmeda se secó en una estufa a 105 °C por 24 horas (Heibati *et al.*, 2015).

El carbón activado se preparó por activación química del precursor con H₃PO₄ (Ma & Ouyang, 2013; Fernández, Nunell, Bonelli, & Cukierman, 2014; Heibati *et al.*, 2015), a diferentes concentraciones (20% (CA20), 40% (CA40) y 60% (CA60) m/v). La impregnación consistió en adicionar la disolución de H₃PO₄ a cierta cantidad de borra seca, bajo una relación de 1:4 (gramos de borra:cm³ de disolución), en un balón con reflujo. Luego se agitó en un equipo de ultrasonido (Ma & Ouyang, 2013) marca Elmasonic E30h, a 65 °C por siete horas y se calcinó en una mufla a 550 °C por 60 min. El exceso de H₃PO₄ se eliminó lavando con agua destilada hasta que el pH se mantuvo constante. Por último, los carbones activados se secaron a 105 °C durante 24 horas, reservándolos en un recipiente plástico para su uso posterior.

Caracterización fisicoquímica de la borra de café y los carbones activados

La acidez de la borra de café y los carbones activados se determinó por el método Boehm (Kyzas, Lazaridis, & Mitropoulos, 2012; Lafi *et al.*, 2014; González-García, 2018; Dai *et al.*, 2019). Para la cuantificación se colocó por separado 1.0 g de las muestras en 50 cm³ de disoluciones de NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃, luego se agitó por 24 horas en un agitador horizontal a 25 °C. Por último, se filtró, se tomó una alícuota y se le determinó la concentración final usando ftalato ácido de potasio como estándar primario para NaOH y HCl 0.1 M para Na₂CO₃ y NaHCO₃. Este procedimiento se realizó por triplicado. De acuerdo con Boehm (2002), el NaOH neutraliza a los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos; el Na₂CO₃, a los grupos carboxílicos y lactónicos, y el NaHCO₃ sólo a los grupos carboxílicos. La presencia de los principales grupos funcionales orgánicos se determinó por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) (Pavlović *et al.*, 2014; Ahsan *et al.*, 2018), empleando un equipo marca Nicolet iS10 Thermo Fisher Scientific. Los espectros de FTIR se grabaron con una resolución de 2 cm⁻¹ a una velocidad de barrido de 20 escaneos por minuto y dominio de infrarrojo entre 4 000 y 400 cm⁻¹. Los adsorbentes se mezclaron con KBr en polvo, en una proporción de 1:100. El área específica se determinó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K a presiones relativas entre 0.05 y 0.35, en un analizador de áreas marca Micromeritics Gemini VII V 3.03, ajustando los resultados al modelo de isoterma propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938; Jung *et al.*, 2017; Wen *et al.*, 2019).

Experimentos por lote y estudio cinético

Para el estudio por lote se preparó una disolución "stock" de 500 mg/dm³ del colorante AMD, disolviendo la cantidad requerida en agua destilada; a partir de esta disolución se hicieron diluciones de 2, 6, 10, 25 y 35 mg/dm³ para el estudio con la borra de café, y de 5, 10, 25, 50, 75, 100 y 200 mg/dm³ para los carbones activados. A 1 000 mg del adsorbente se le adicionaron 100 cm³ de cada una de las diluciones, luego se colocaron en un agitador horizontal a 120 rpm por ocho horas (estimado por estudio previo) a 25 °C. Por último, se filtró, se tomó una alícuota del

colorante AMD y se le determinó la concentración en un espectrofotómetro UV-vis marca Spectronic Genesys 20, a una longitud de onda de 575 nm, previamente determinada por barrido. La Figura 1 muestra un esquema general del proceso.

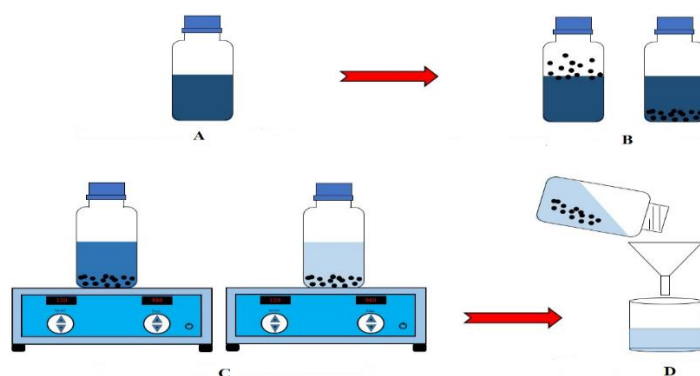


Figura 1. Estudio por lote: A) disolución preparada; B) adición del carbón activado; C) sistema en agitación, y D) filtrado.

El colorante AMD fue suministrado por una empresa ubicada en la ciudad de Barranquilla (Atlántico-Colombia), dedicada a la fabricación de pantalones tipo *Jean*. El nombre que recibe según *The Color Index* es *Direct Blue 2. C.I. 22590*, un colorante directo con doble grupo azo, fórmula molecular $C_{32}H_{21}N_6Na_3O_{11}S_3$ y masa molar molecular de 830.71 g/mol. Su estructura molecular se muestra en la Figura 2.

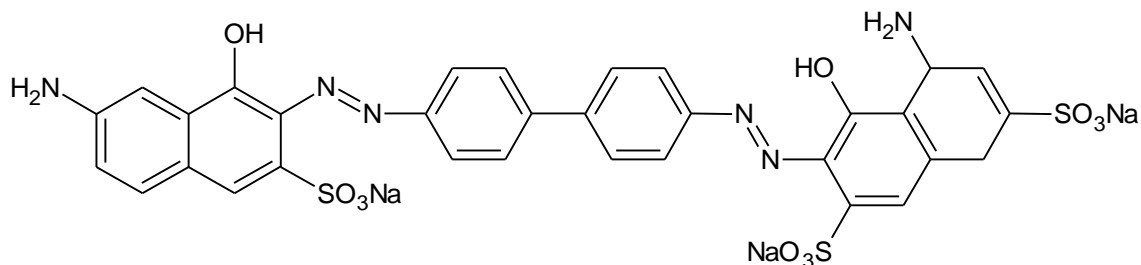


Figura 2. Estructura molecular del colorante AMD.

Para el estudio cinético se colocaron 10 muestras de 1 000 mg de carbón en 100 cm³ de disolución del colorante AMD a 50 mg/dm³ en un agitador horizontal. Cada cierto tiempo (5, 10, 20, 60, 120, 180, 240, 300, 360 y 420 min) se retiraba una de las muestras, se filtraba y se

medía su concentración en un espectrofotómetro UV-vis marca Spectronic Genesys 20.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica

El café, químicamente se compone de agua y materia seca. La materia seca de los granos del café almendra está constituida por minerales y sustancias orgánicas que son los carbohidratos, lípidos, proteínas, alcaloides (como la cafeína y la trigonelina), además de ácidos carboxílicos y fenólicos, y por compuestos volátiles que dan el aroma a la almendra (Puerta, 2011). Una vez preparada la bebida caliente, algunas de estas sustancias pasan a la fase acuosa, mientras que otras continúan siendo parte de lo que comúnmente se llama borra. La presencia de ácidos carboxílicos y fenoles en la borra del café (Tabla 1) se debe a los ácidos clorogénicos (ácidos fenólicos), que son los más abundantes en la almendra del café, sobre todo los ácidos quínico, cinámico, sinápico, cumárico, cafeico y cafeoilquínico (que más aporta a la acidez); después de los clorogénicos, los ácidos más abundantes del café son los carboxílicos alifáticos, como el cítrico, acético y málico (Puerta, 2011). La presencia de lactonas en la borra (Tabla 1), comienza con la torrefacción del grano de café (Gutiérrez, 2002), donde los ácidos clorogénicos se isomerizan, se unen a las melanoidinas, se hidrolizan y forman las quinolactonas (Puerta, 2011). De La Rosa (2010) reporta en su investigación dos lactonas que han sido identificadas en el café tostado: 3-cafeoil y 4-cafeoil lactona del ácido quínico.

Tabla 1. Grupos funcionales ácidos superficiales presentes en la borra del café y en los carbones activados.

Adsorbente	Acidez total (meq/g)	Ácidos carboxílicos (meq/g)	Lactonas (meq/g)	Fenoles (meq/g)	Área específica (m ² /g)
Borra de café	2.0	0.5	0.5	1.0	0.42
CA20	3.0	1.2	0.3	1.5	519
CA40	4.0	1.4	0.1	2.5	758
CA60	5.0	1.6	0.0	3.4	774

Cuando la borra de café se activa con ácido fosfórico y luego se carboniza, el material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa y lignina), se descompone, liberando vapor de agua y otros compuestos volátiles que modifican la estructura, formando nuevos grupos superficiales funcionalizados (Tehrani, Aznar, & Kiros 2015), dentro de un esqueleto rígido de carbono con predominio en estructuras aromáticas (Yakout & Sharaf, 2016). La celulosa es el polímero natural más abundante, está compuesto de cadenas lineales de D-glucosa unidas por enlaces β -1-4-glicosídicos con un grado de polimerización entre 1 000 y 10 000 unidades; a diferencia de la celulosa, la hemicelulosa tiene un grado de polimerización más bajo (sólo entre 50 y 300 unidades), con grupos laterales sobre la cadena de moléculas y esencialmente amorfo. Tanto la celulosa como la hemicelulosa tienen grupos hidroxilos reactivos en cada unidad constitutiva de anhidroglucosa (Tehrani *et al.*, 2015). La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales, como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición y caracterización estructural.

El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen, y el método de extracción o aislamiento utilizado. Pero, en general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades monoméricas básicas de fenilpropano (Jagtøyen & Derbyshire, 1998).

El aumento del contenido de fenoles desde 1.5 hasta 3.4 meq/g en los diferentes carbones activados se debe a la reacción de hidrólisis ácida

que ocurre cuando el ácido fosfórico ataca a la hemicelulosa y lignina, hidrolizando los enlaces glicosídicos y rompiendo los enlaces éter-arilo (Chávez-Sifontes & Domine, 2013). Estas reacciones están acompañadas de transformaciones químicas, que incluyen deshidratación, degradación y condensación aromática. Caso contrario a los fenoles sucede con las lactonas, que disminuyen su contenido (Tabla 1) después del tratamiento con ácido fosfórico de la borra de café, debido a que se hidrolizan, formando ácidos carboxílicos fenólicos.

Las isotermas de adsorción con N_2 a 77 K ajustadas al modelo de BET permitieron calcular el área específica. Los resultados (Tabla 1) sugieren que un incremento en la relación de impregnación con H_3PO_4 conlleva un aumento del área específica. De acuerdo con Tehrani *et al.* (2015), y Yakout y Sharaf (2016), este comportamiento se debe principalmente a las reacciones de condensación aromática que tienen lugar entre las moléculas de las estructuras lignocelulósicas, el cual resulta en un material carbonizado con alta porosidad y área superficial.

El espectro FTIR de la borra de café y de los carbones activados se muestra en la Figura 3. De acuerdo con Lafi *et al.* (2014), la banda de absorción intensa y amplia que aparece entre las frecuencias 3 600 y 3 200 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace $-OH$ inter o intramolecular, presente en alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos, como también en pectina, celulosa y lignina; por otro lado, las bandas de absorción en 1 570, 1 440 y 1 382 cm^{-1} indican la presencia de aminas secundarias, vibraciones de enlace C-O y grupos carboxilatos (COO^-). Estas bandas, junto con otra a frecuencia de 1 100 cm^{-1} , atribuida a vibraciones de estiramiento C-O-C de ésteres aromáticos (Fernández *et al.*, 2014), se presentan de manera sistemática en todos los adsorbentes evaluados. En el FTIR se observan dos bandas que presentan mayor intensidad en la borra de café y disminuyen de manera significativa en los tres carbones activados: la primera se observa entre 3 000 y 2 800 cm^{-1} , que corresponde a estiramientos y deformaciones del grupo C-H presente en cadenas poliméricas con enlaces simples (Albis, Martínez, & Santiago, 2017), tipo celulosa, hemicelulosa y lignina (El-Messaoudi *et al.*, 2016); la segunda, en 1 740 cm^{-1} , muestra la presencia de vibraciones de estiramiento del enlace C=O de cetonas, aldehídos, lactonas y ácidos carboxílicos (Prahas, Kartika, Indraswati, & Ismadji, 2008). De acuerdo con Fernández *et al.* (2014), este resultado sugiere que, posterior a la activación química y calcinación de la borra de café, hay menor cantidad de grupos alquílicos unidos a los anillos aromáticos. Por último, la banda cerca de 1 080 cm^{-1} en los carbones activados sugiere la presencia de

ésteres de ácido fosfórico P^+-O^- y vibraciones simétricas de cadenas de polifosfatos P-O-P (Fernández *et al.*, 2014). Los infrarrojos de los carbones activados guardan gran similitud tanto en amplitud, intensidad y forma de las bandas como en las frecuencias que aparecen; esto sugiere que aunque se emplearon cantidades diferentes de H_3PO_4 , las reacciones químicas que se dieron con el tratamiento conllevan a la estructuración de grupos funcionales orgánicos e inorgánicos semejantes.

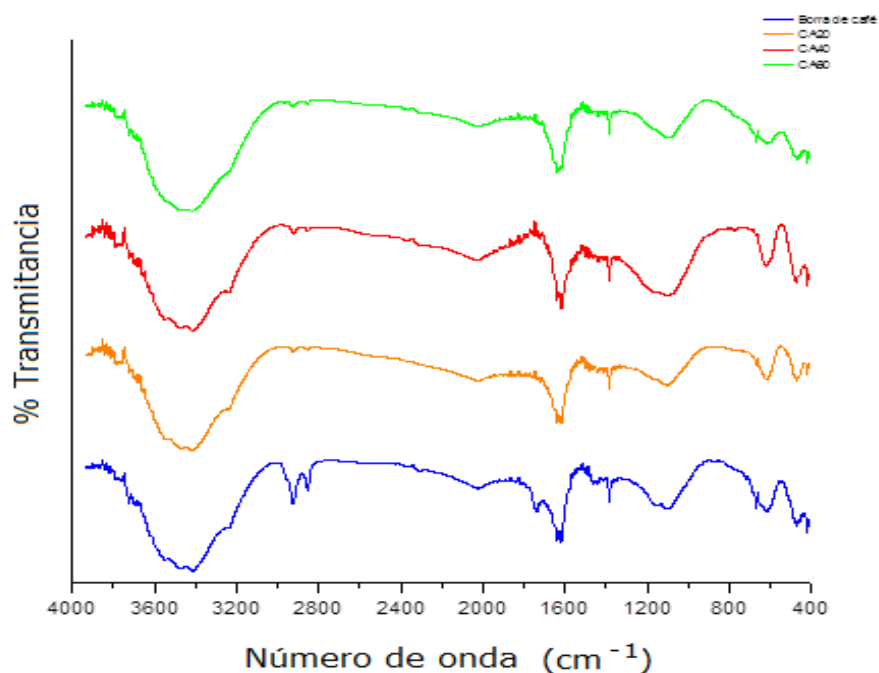


Figura 3. FTIR de la borra de café y los carbones activados.

Efecto de la concentración del colorante sobre el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción

Los porcentajes de remoción ($\%Remoción$) y las capacidades de adsorción (q) se calcularon a partir de la Ecuación (1) y Ecuación (2):

$$\%Remoción = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{W} * V \quad (2)$$

Donde C_0 y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio del colorante AMD, respectivamente, en mg/dm^3 ; V , el volumen de la disolución en dm^3 , y W es la cantidad de adsorbente usado en g.

La Tabla 2 muestra la variación del porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción para cada una de las concentraciones iniciales de colorante AMD. Se observa que al aumentar la concentración de AMD desde 2 hasta $35 \text{ mg}/\text{dm}^3$, el porcentaje de remoción de la borra de café disminuye de 80 a 17.1 %; mientras que, para el carbón activado CA20, al aumentar la concentración desde 5 hasta $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$, el porcentaje disminuye de 100 a 91.2%; los carbones CA40 y CA60 presentan una tendencia similar. De acuerdo con Baskaralingam, Pulikesi, Ramamurthi y Sivanesan (2007), así como Ahmad y Alrozi (2010), el comportamiento anterior se debe a la mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción a bajas concentraciones; por lo tanto, gran parte de las moléculas de AMD puede removerse de la disolución; a medida que la concentración inicial aumenta, más moléculas de AMD compiten por los sitios disponibles y aun después de haber alcanzado el equilibrio, quedan moléculas en la disolución, lo que reduce el porcentaje de remoción.

Tabla 2. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentajes de remoción de los diferentes adsorbentes.

Tipo de adsorbente	C_0 (mg/dm^3)	C_e (mg/dm^3)	Porcentaje de remoción (%)	q (mg/g)
Borra de café	2	0.4	80.0	0.16
	6	3.2	46.6	0.28
	10	7.0	30.0	0.30
	25	20.0	20.0	0.50
	35	29.0	17.1	0.60
CA20	5	0,0	100.0	0.50
	10	0.0	100.0	1.00
	25	0.0	100.0	2.50

	50	0.0	100.0	5.00
	75	0.0	100.0	7.50
	100	7.6	92.4	9.24
	200	17.6	91.2	18.24
CA40	5	0.3	94.0	0.47
	10	1.0	90.0	0.90
	25	2.6	89.6	2.24
	50	5.3	89.4	4.47
	75	8.5	88.7	6.65
	100	29.3	70.7	7.07
	200	43.3	78.4	15.67
CA60	5	0.5	90.0	0.45
	10	1.3	87.0	0.87
	25	2.8	88.8	2.22
	50	4.8	90.4	4.52
	75	10.2	86.4	6.48
	100	54.4	45.6	4.56
	200	69.5	65.3	13.05

En lo que respecta a la capacidad de adsorción, la Tabla 2 muestra que aumenta en la medida que lo hace la concentración inicial para todos los adsorbentes utilizados. De acuerdo con Ahmad y Hameed (2010), la fuerza motriz de los procesos de adsorción es la diferencia de concentración del colorante presente en el adsorbente y en disolución; un gradiente de concentración bajo causa un transporte lento debido a la disminución del coeficiente de difusión o del coeficiente de transferencia de masa; mientras que al aumentar la concentración inicial ocasiona un transporte más rápido y, en consecuencia, incrementa la capacidad de adsorción.

Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción en esta investigación tuvo lugar entre una fase sólida (borra de café y carbón activado) y una fase líquida (agua) que contiene disuelto el colorante AMD. Cuando se establece una afinidad entre adsorbente y colorante, este último es atraído hacia el sólido por adsorción física o química, continuando el proceso hasta que se alcance el equilibrio entre ambos, es decir, cuando las velocidades de adsorción y desorción del colorante sean las mismas. Este equilibrio se describe mediante modelos matemáticos (isotermas de adsorción), que relacionan la cantidad removida de colorante y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura constante (Figura 4).

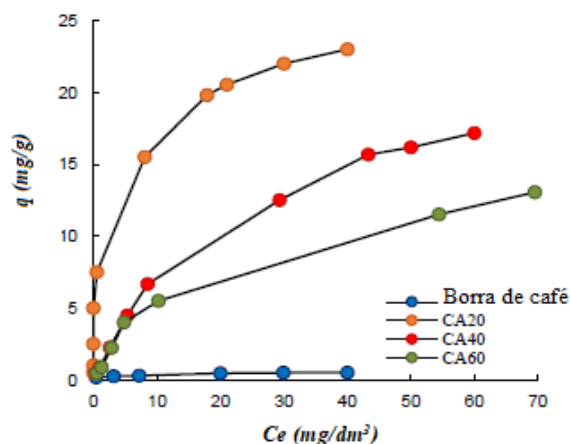


Figura 4. Isotermas de adsorción.

Para el estudio de equilibrio por lote se realizaron experimentos variando la concentración inicial, manteniendo constante la temperatura al pH natural de las disoluciones durante ocho horas. La Figura 4 muestra la capacidad de adsorción (q) frente a la concentración del colorante en el equilibrio (C_e); es decir, la concentración medida después de transcurridas ocho horas (tiempo estimado por estudio previo, donde la concentración no se modifica). Se observa que los carbones activados CA20, CA40 y CA60 adsorben por completo el colorante AMD a concentraciones bajas, pero en la medida que ésta aumenta, se van saturando sus sitios activos hasta alcanzar la condición de equilibrio. Este comportamiento es menos pronunciado para la borra de café. Los resultados de los experimentos por lote se ajustaron a dos modelos de isotermas de adsorción: Langmuir y Freundlich.

El modelo de isoterma de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios activos idénticos de la superficie del adsorbente, restringiéndose al cubrimiento en monocapa; es decir, una vez el soluto ocupa un lugar, no puede ocurrir otra adsorción en este mismo sitio y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Por otro lado, este modelo considera que el calor de adsorción es igual en todos los lugares y es independiente de la superficie cubierta (Langmuir, 1916).

La isoterma de Langmuir, de acuerdo con Anastopoulos *et al.* (2017), puede representarse de la siguiente manera:

$$q_e = \left(\frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \right) \quad (3)$$

Donde q_{max} , b y C_e son las constantes de Langmuir y representan la capacidad máxima de adsorción de la fase sólida (mg/g), la constante de energía relacionada con el calor de adsorción (dm^3/mg) y la concentración en el equilibrio (mg/dm^3), respectivamente. Esta ecuación puede ser rearmada de forma lineal por la conveniencia del trazado y determinación de las constantes de Langmuir de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{b q_{m\acute{a}x}} \quad (4)$$

Los valores de $q_{m\acute{a}x}$ y b pueden determinarse a partir de la pendiente y la ordenada al origen cuando se grafica C_e/q_e contra C_e de la Ecuación (4).

El modelo de isoterma de Freundlich asume que el calor de adsorción no es constante, porque varía exponencialmente con la extensión de la superficie cubierta, una condición más cercana a la realidad que lo asumido por Langmuir. Este supuesto implica que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades; en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y después se va ocupando el resto; asimismo, en su aplicación se asume que la unión es de tipo físico (Freundlich, 1906).

La isoterma de Freundlich de acuerdo con Anastopoulos *et al.* (2017) puede representarse de la siguiente manera:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbible removido por unidad de masa de adsorbente (mg/g); C_e , la concentración en el equilibrio (mg/dm³); K_F , la constante de equilibrio (mg/g(dm³/mg)^{1/n}), y n es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el soluto. La Ecuación (5) puede linealizarse aplicando logaritmo natural:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

De forma que, representando $\ln q_e$ contra $\ln C_e$, de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, se obtienen los parámetros de la isoterma de Freundlich K_F y n .

La Tabla 3 muestra los valores de las constantes de Langmuir y Freundlich después del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación (4) y Ecuación (6). Se observa en esta tabla que los coeficientes de correlación lineal R^2 para ambos modelos son muy cercanos, lo cual indica que tanto la quimisorción como la fisisorción se están presentando. De acuerdo con Órfão *et al.* (2006), esto incluye fuerzas de valencia, donde se comparten o intercambian electrones, como también a interacciones físicas tipo fuerzas de dispersión; fuerzas de interacción entre los electrones π en el plano basal de los adsorbentes y los electrones libres de las moléculas de AMD presentes en los anillos aromáticos y enlaces múltiples, como también a los enlaces de hidrógeno.

Tabla 3. Valores de las constantes de los modelos de Freundlich y Langmuir.

Adsorbente	Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
	k_f	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b (dm ³ /mg)	R^2
Borra de café	0.20	4.53	0.99	0.55	0.30	0.98
CA20	9.00	3.71	0.99	25.8	0.20	0.99
CA40	1.08	1.33	0.99	23.3	0.04	0.99
CA60	0.86	1.48	0.98	16.2	0.06	0.99

Los valores de n calculados a partir de la isoterma de Freundlich se encuentran entre 1.33 y 4.53, lo cual sugiere que el colorante AMD se adsorbe de manera favorable sobre los diferentes adsorbentes. Pero en el caso de la borra de café es importante anotar que su capacidad de adsorción se debe sobre todo a la influencia de su química de superficie (Valencia & Castellar, 2013), pues a pesar de presentar una baja área superficial, también muestra grupos superficiales ácidos (Tabla 1), que le permite generar afinidad con el colorante AMD ($n = 4.53$).

Al aplicar el método de regresión lineal a los datos experimentales ajustados al modelo de isoterma de Langmuir se logró obtener la capacidad máxima de adsorción ($q_{m\acute{a}x}$) de cada uno de los adsorbentes (Tabla 3). El carbón activado preparado a partir de la borra de café con 20% de H_3PO_4 (CA20) registró la mayor capacidad, con un valor de 25.8 mg/g. El hecho de que el AMD sea un colorante ácido explica el porqué a pesar de utilizar carbones activados con áreas superficiales mayores, la capacidad de adsorción disminuye debido a que se hacen más ácidos, como lo muestran los resultados del análisis Boehm.

Al comparar la capacidad máxima de adsorción obtenida en esta investigación con la reportada por otros investigadores (Tabla 4) muestra que los resultados difieren, dependiendo de: 1) el precursor usado: cáscara de café, granos de café molido y borra de café, etcétera; 2) agente activante empleado y condiciones de activación; 3) naturaleza del colorante que se remueve; 4) condiciones de la remoción, y 5) área superficial, entre otras.

Tabla 4. Comparación de la capacidad máxima de adsorción de colorantes sintéticos para varios precursores de carbón activado.

Precursor	Colorante eliminado	Condiciones experimentales					Ref.
		Dosis (g/100 cm ³)	pH	Temperatura (°C)	Rango de concentración (mg/dm ³)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	
Cáscara de café ^a	Azul de metileno	0.1	5 ± 0.5	25 ± 2	25-1000	398	Gonçalves <i>et al.</i> (2013)
Borra de café ^b	Cristal violeta	0.5	6	20 ± 2	80-400	125	Lafi <i>et al.</i> (2014)
	Azul de toluidina	0.5	6	20 ± 2	80-400	142.5	
Borra de café ^c	Naranja ácido 7	0.1	3	10	100-1500	1 222	Jung <i>et al.</i> (2017)

							Jung <i>et al.</i> (2017)
Granos de café molido ^d	Naranja de metilo	0.03	3	30	300	658	Rattanapan, Srikrum y Kongsune (2017)
Cáscara de café ^e	Cristal violeta	3.0	3	25	2.448-12.2394	2.0238	Cheruiyot, Wanyonyi, Kiplimo y Maina (2019)
Borra de café ^f	Azul marino directo	1.0	6 ± 0.5	25	5-200	25.8	Este trabajo

^aModificada con ZnCl₂.

^bSin modificar.

^cModificada con KOH.

^dModificado con HNO₃.

^eSin modificar.

^fModificada con H₃PO₄.

Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción es importante, porque permite establecer no sólo la velocidad de adsorción como criterio de la eficiencia del adsorbente sino también el mecanismo de adsorción (Aljeboree, Alshirifi, & Alkaim, 2017). La Figura 5 muestra la variación de la capacidad de adsorción como una función del tiempo. La velocidad de adsorción del colorante inicialmente es rápida y disminuye de forma gradual con el tiempo de contacto a medida que se acerca al equilibrio.

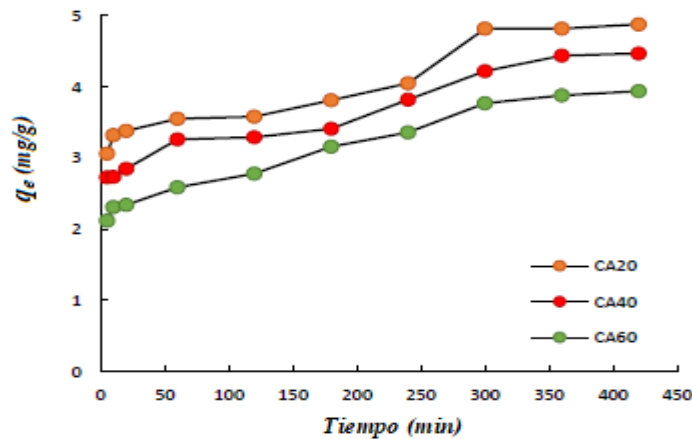


Figura 5. Cinéticas de adsorción de los tres carbones activados. Condiciones experimentales: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $C_0 = 50\text{ mg/dm}^3$.

Con el fin de analizar el mecanismo de adsorción, los datos experimentales se ajustaron a dos modelos cinéticos: pseudo primer orden y pseudo segundo orden. La ecuación de pseudo primer orden está dada por:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad (7)$$

Donde q_t (mg/g) es la cantidad de colorante adsorbido a un tiempo t ; q_e (mg/g), la capacidad de adsorción en el equilibrio; k_f (min^{-1}), la constante de velocidad de pseudo primer orden, y t (min) es el tiempo de contacto (Aljeboree *et al.*, 2017). Los valores de q_e y k_f fueron calculados de las gráficas lineales de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (Konicki, Aleksandrak, & Mijowska, 2017). El modelo de pseudo segundo orden está expresado como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Donde k_s (g/mgmin) es la constante de pseudo segundo orden. Los valores de k_s y q_e se calcularon a partir de la pendiente e intercepto de la línea recta que resulta de graficar t/q_t versus t (Figura 6).

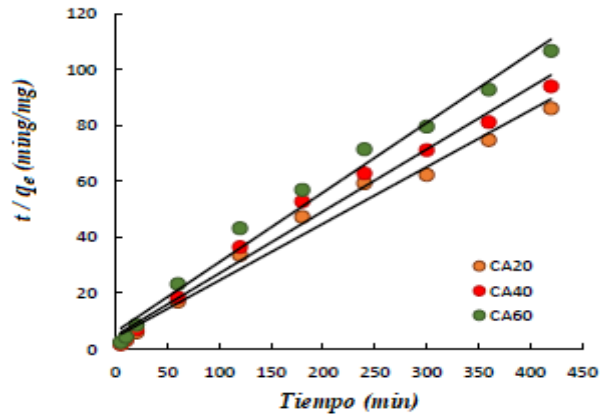


Figura 6. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de pseudo segundo orden y los resultados cinéticos.

Para conocer mejor sobre el mecanismo de difusión del colorante AMD en los diferentes carbones activados, los resultados cinéticos se ajustaron al modelo de difusión intrapartícula, el cual se expresa como:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (9)$$

Donde C (mg/g) es la constante relacionada con el espesor de la capa límite y k_p (mg/gmin^{0.5}) es la constante de difusión intrapartícula; ambas constantes se calcularon por la pendiente e intercepto de la línea recta al graficar q_t versus $t^{0.5}$ (Konicki *et al.*, 2017). Los valores de todas las constantes de los tres modelos estudiados y sus coeficientes de correlación (R^2) se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Constantes cinéticas de los tres carbones activados.

Adsorbente	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	Modelo pseudo primer orden			Modelo pseudo segundo orden			Modelo difusión intrapartícula		
		k_f (min ⁻¹)	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	R^2	k_s (g/mgmin)	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	R^2	k_p (mg/gmin ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
CA20	5.0	0.0030	2.4	0.86	0.17	4.9	0.98	0.096	2.8	0.89
CA40	4.5	0.0012	2.8	0.96	0.24	4.5	0.98	0.098	2.4	0.95
CA60	4.0	0.0015	2.3	0.95	0.38	4.0	0.98	0.100	1.9	0.98

Los valores de R^2 obtenidos del ajuste al modelo de pseudo segundo orden son muy cercanos a la unidad (0.98); de igual manera, los valores de q_e calculados a partir del modelo cinético son muy similares a los obtenidos experimentalmente. En consecuencia, es el modelo que mejor se ajusta e indica que la cinética está controlada por quimisorción. La Figura 7 muestra el gráfico del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción del colorante AMD sobre los carbones activados. De acuerdo con la Ecuación (9), la gráfica de q_t versus $t^{0.5}$ debe ser una línea recta; si ésta pasa por el origen, entonces la difusión intrapartícula es la etapa controlante de la velocidad. Pero como se observa de la Figura 7, se forman dos trazos lineales diferentes para cada una de las etapas de adsorción. La primera parte de la línea (punteada) se atribuye a la difusión del colorante a través de la solución hacia la superficie externa del adsorbente (transferencia de masa externa). La segunda parte de la línea (sólida) describe la fase de adsorción gradual; como la línea no pasa a través del origen, indica que la difusión intrapartícula está implicada en el proceso de adsorción, pero no es la única que controla el régimen; resultados similares han sido reportados por Murillo, Giraldo y Moreno (2011), y Konicki *et al.* (2017).

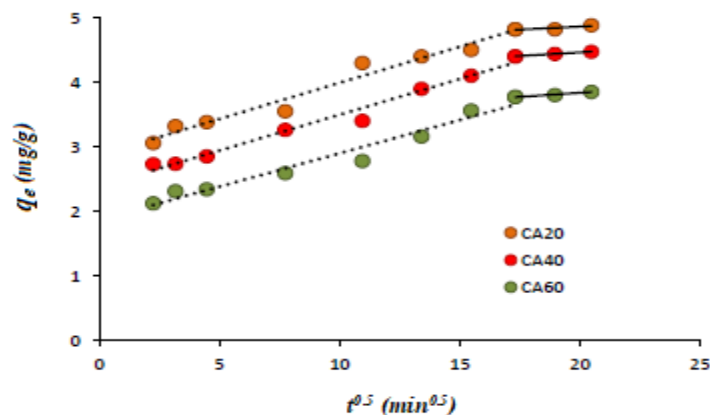


Figura 7. Aplicación del modelo de difusión intrapartícula en la remoción del colorante AMD sobre diferentes carbones activados.

Conclusiones

Los carbones activados obtenidos a partir del tratamiento de la borra de café con H_3PO_4 a diferentes concentraciones presentan grupos funcionales orgánicos oxigenados tipo ácidos carboxílicos, fenoles y lactonas, con desarrollo de porosidad, que les permitió aumentar su área superficial. Los datos experimentales muestran buen ajuste a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, al comparar los factores de correlación. El carbón activado CA20 preparado al 20% m/v de H_3PO_4 presentó la mayor capacidad de remoción del colorante azul marino directo (25.8 mg/g). El modelo cinético que mejor se ajusta es el de pseudo segundo orden, es decir, la cinética está controlada por reacciones químicas entre el colorante y los adsorbentes formando una monocapa en la superficie, con posterior crecimiento en multicapa. La borra de café tiene características fisicoquímicas que la potencializan como precursora para la producción de carbón activado.

Referencias

- Ahmad, A., Loh, M., & Aziz, J. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, 75(2), 263-272.
- Ahmad, M. A., & Alrozi, R. (2010). Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 883-890.
- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 298-303.
- Ahsan, M. A., Jabbari, V., Islam, M. T., Kim, H., Hernandez-Viezcas, J. A., Lin, Y., Díaz-Moreno, C. A., Lopez, J., Gardea-Torresdey, J., & Noveron, J. C. (2018). Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 309-319.

- Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2017). A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 555-565.
- Albis, A., Martinez, J., & Santiago, P. (2017). Remoción de zinc (II) de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*): experimentos en columna. *Prospectiva*, 15(1), 16-28.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381-S3393.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2007). Modified hectorites and adsorption studies of a reactive. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 207-214.
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: A critical. *Carbon*, 40(2), 145-149.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46.
- Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., & Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, e00116.
- Dai, Y., Zhang, K., Meng, X., Li, J., Guan, X., Sun, Q., Sun, Y., Wang, W., Lin, M., Liu, M., Yang, S., Chen, Y., Gao, F., Zhang, X., & Liu, Z. (2019). New use for spent coffee ground as an adsorbent for tetracycline removal in water. *Chemosphere*, 215, 163-172.
- De La Rosa, A. (2010). *Estudio del efecto de un novedoso proceso de desacidificación en el sabor y composición del café* (tesis de maestría). Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Santiago de Querétaro, México.
- El-Messaoudi, N., El-Khomri, M., Dbik, A., Bentahar, S., Lacherai, A., & Bakiz, B. (2016). Biosorption of Congo red in a fixed-bed column from aqueous solution using jujube shell: Experimental and

- mathematical modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 3848-3855.
- Fernández, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2014). Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products*, 62, 437-445.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 387-470.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.
- Gonçalves, M., Guerreiro, M., De Oliveira, L., & De Castro, C. (2013). A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Management*, 127, 206-211.
- Gutiérrez, A. (2002). Café, antioxidantes y protección a la salud. *Medisan*, 6(4), 72-81.
- Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 344-351.
- Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Al-Ghouti, M. A., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2015). Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 99-105.
- Jagtøyen, M., & Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon*, 36, 1085-1097.
- Jung, K. W., Choi, B. H., Hwang, M. J., Jeong, T. U., & Ahn, K. H. (2016). Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresource Technology*, 219, 185-195.
- Jung, K. W., Choi, B. H., Hwang, M. J., Choi, J. W., Lee, S. H., Chang, J. S., & Ahn, K. H. (2017). Adsorptive removal of anionic azo dye from

- aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues. *Journal of Cleaner Production*, 166, 360-368.
- Kyzas, G. Z., Lazaridis, N. K., & Mitropoulos, A. C. (2012). Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 148-159.
- Konicki, W., Aleksandrak, M., & Mijowska, E. (2017). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 35-49.
- Lafi, R., Fradj, A., Hafiane, A., & Hameed, B. H. (2014). Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(12), 2198-2206.
- Lafi, R., & Hafiane, A. (2016). Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 424-433.
- Langmuir, I. (1916). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Ma, X., & Ouyang, F. (2013). Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. *Applied Surface Science*, 268, 566-570.
- Murillo, Y., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91-103.
- Órfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C., & Pereira, M. F. R. (2006). Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 480-489.
- Pavlović, M. D., Buntić, A. V., Mihajlovski, K. R., Šiler-Marinković, S. S., Antonović, D. G., Radovanović, Z., & Dimitrijević-Branković, S. I. (2014). Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted

- coffee grounds: A response surface methodology approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1691-1699.
- Peláez, A. (2013). *Alternativas de solución para el tratamiento de efluentes textiles* (tesis de doctorado). Academia de Ingeniería de México, Ciudad de México, México.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140, 32-42.
- Puerta, G. I. (2011). Composición química de una taza de café. *Ciencia, Tecnología e Innovación para la Caficultura Colombiana*, 414(2), 1-12.
- Ramos, J. (2010). *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre cuncho de café* (tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Rattanapan, S., Srikrum, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of methyl orange on coffee grounds activated carbon. *Energy Procedia*, 138, 949-954.
- Tehrani, N., Aznar, J., & Kiros, Y. (2015). Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons. *Journal of Cleaner Production*, 91, 64-70.
- Valencia-Ríos, J. S., & Castellar-Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 66, 141-158.
- Wen, X., Liu, H., Zhang, L., Zhang, J., Fu, C., Shi, X., Chen, X., Mijowska, E., Chen, M. J., & Wang, D. Y. (2019). Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes. *Bioresource Technology*, 272, 92-98.
- Yakout, S., & Sharaf, G. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1155-1162.