



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**ADSORCIÓN DE ÁCIDO CAFEICO Y CLOROGÉNICO PROVENIENTES
DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAFÉ MEDIANTE CARBÓN
ACTIVADO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

I.Q. EYDEN STEFANIA HERNÁNDEZ PADILLA

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DR. OMAR GONZÁLEZ ORTEGA

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. 1 DE MARZO 2021





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO



**ADSORCIÓN DE ÁCIDO CLOROGÉNICO Y CAFEICO PROVENIENTES DEL
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAFÉ MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

I.Q. EYDEN STEFANIA HERNÁNDEZ PADILLA

DIRECTORES:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DR. OMAR GONZÁLEZ ORTEGA

SINODALES

**Dr. Raúl Ocampo Pérez
Director, FCQ/UASLP**

Firma

**Dr. Omar González Ortega
Co-director, FCQ/UASLP**

Firma

**Dr. Fernando Azael Gómez Durán
Asesor, FCQ/UASLP**

Firma

**Dr. Pablo Delgado Sánchez
Asesor externo, FAC. Agronomía/UASLP**

Firma

El programa de Maestría de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000896.

Número de registro de la beca por CONACYT: 1006615



ADSORCIÓN DE ÁCIDO CLOROGÉNICO Y CAFEICO PROVENIENTES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAFÉ MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO por Eyden Stefania Hernández Padilla se distribuye bajo una Licencia Creative Commons.

AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

(CONACYT)

Registró 000896

No. de registro de beca 1006615

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme existencia.

A mi mamá Emma Padilla por apoyarme, alentarme y amarme.

A mis hermanos Sara y Luis, por contar siempre con ustedes y estar siempre conmigo.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por darme la oportunidad trabajar con él y por dejarme ser parte de su grupo de investigación, por sus enseñanzas y apoyo.

Al Dr. Omar González Ortega, por sus consejos en la realización de este proyecto.

A mis asesores, Dr. Fernando Azael Gómez Durán y Dr. Pablo Delgado Sánchez, por su apoyo en la revisión de esta tesis.

A la Dra. Ana Itzel Zarate Guzmán por su apoyo y consejo académico.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Oyarvide, Elías García, Charlzzz, Liñán, Arturito, Mariana, Carito, Forgiony, Ray, Adriana, José, Samuel y Alberto, por su amistad y por contar con ustedes personalmente y académicamente.

A mis compañeros de materias, Uriel, Janet, Pantoja, Uziel, Israel por hacer clases más amenas.

A mis compañeros de posgrado, Aby, María, Diana y Eva, por darme ánimos y compartirme sus experiencias.

A la Familia Padilla que me apoyan sentimentalmente y económicamente.

A Jonathan Cruz Terrazas, por su cariño y apoyo.

A mis amigos de toda la vida, Campi, Ossiell, Jazz, Sarahí, Anayeli, Xo, Barrios, Lettychu, Sam, Fer, Hilma, demás amigos y personas que fueron esenciales para poder cumplir esta meta.

A todo el equipo de trabajo de La Huastequita y Frutería.

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al M.C. Juan Carlos Serna Carrizales por su ayuda en cada duda con respecto al uso de los equipos espectrofotómetro UV-visible y el cromatógrafo de líquidos de alta resolución HPLC.

A la Dra. Ana Itzel Zarate Guzmán por su apoyo en la interpretación de los estudios de estabilidad química, de adsorción individual y adsorción binaria.

A la Dra. Erika Padilla Ortega por su apoyo en la interpretación de los estudios de adsorción binaria.

RESUMEN

El presente trabajo aborda la recuperación de los ácidos clorogénico (ACG) y cafeico (AC) mediante un proceso de adsorción sobre carbón activado granular comercial. Para ambos compuestos, se estudió el equilibrio de adsorción individual a pH 3, 5 y 7. Las isothermas de adsorción fueron interpretadas empleando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, obteniendo capacidades máximas de adsorción de 1.33 y 1.62 mmol/g para ácido cafeico y ácido clorogénico, respectivamente; y se encontró que el mecanismo de adsorción fue debido a interacciones dispersivas π - π e interacciones electrostáticas. Se realizó el estudio de equilibrio adsorción binaria y los datos se interpretaron empleando el modelo de Langmuir multicomponente extendido y se encontró que la adsorción binaria de ácido cafeico y ácido clorogénico es de tipo antagónica. Los datos experimentales de velocidad de adsorción fueron interpretados mediante diversos modelos matemáticos para evaluar las resistencias a la transferencia de masa presentes y gobernantes durante el proceso. Los resultados al aplicar los modelos cinéticos de primer y segundo orden arrojaron que este último los interpretó de mejor manera obteniendo valores de R^2 cercanos a la unidad. Finalmente, los datos experimentales de velocidad de adsorción se interpretaron mediante modelos difusionales: Modelo de difusión superficial (MDS) y Modelo de difusión en el volumen de poro (MDVPS), encontrándose la presencia de diferentes resistencias a la transferencia de masa durante el proceso de adsorción. Para AC la difusión está controlada por la difusión superficial, mientras que para ACG tanto la difusión superficial como en el volumen de poro son importantes.

Palabras clave: ácido cafeico, ácido clorogénico, adsorción, carbón activado granular, café.

ABSTRACT

The present Thesis addresses the adsorption of chlorogenic and caffeic acid using commercial granular activated carbon. For both compounds, the single adsorption equilibrium was studied at pH 3, 5 and 7. The experimental adsorption isotherms were interpreted using the Langmuir and Freundlich isotherm models, obtaining a maximum adsorption capacities of 1.33 and 1.62 mmol/g for caffeic and chlorogenic acid, respectively. It was found that the adsorption mechanism of both compounds was due to π - π and electrostatic interactions. Also, the binary adsorption equilibrium study was performed and the experimental data were interpreted using the extended multicomponent Langmuir model. The results evidenced that the binary adsorption of caffeic acid and chlorogenic acid is antagonistic in nature. The experimental adsorption rate data were interpreted using several mathematical models to evaluate the mass transfer resistances involved during the process. The results obtained by applying the first and second order kinetic models showed that the latter interpreted better the experimental data, obtaining R^2 values close to unity. Finally, the experimental adsorption rate data were interpreted by means of diffusional models: Surface Diffusion Model (SDM) and Pore Volume Diffusion Model (PVDM), finding the presence of different mass transfer resistances during the adsorption process. For caffeic acid the intraparticle diffusion is controlled by surface diffusion, while for chlorogenic acid both surface and pore volume diffusion are important.

Keywords: caffeic acid, chlorogenic acid, adsorption, granular activated carbon, coffee.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES 2

2.1 EL CAFÉ, SU HISTORIA Y GENERALIDADES 2

2.1.1 Generalidades del cafeto..... 2

2.1.2 Producción mundial del café 4

2.1.3 El mercado del café en México..... 7

2.1.4 Tipos de café..... 15

2.1.5 Descripción del fruto de café..... 17

2.1.6 Procesamiento del grano de café..... 18

2.1.7 Subproductos del café. 20

2.2 COMPUESTOS FENÓLICOS 24

2.2.1 Ácido clorogénico (ACG) 25

2.2.2 Ácido cafeico (AC) 26

2.3 ADSORCIÓN 27

2.3.1 Definición de adsorción..... 27

2.3.2 Equilibrio de adsorción 28

2.3.3 Isotermas de adsorción 28

2.3.4 Factores que influyen en la adsorción en solución acuosa 29

2.4 CARBÓN ACTIVADO 31

2.4.1 Definición de carbón activado 31

2.4.2 Materias primas utilizadas como precursores de carbón activado..... 32

2.4.3 Carbonizado..... 32

2.4.4 Formas de carbón activado 33

2.4.5 Procesos de activación física 34

2.4.6 Procesos de activación química 35

2.4.7 Propiedades físicas de carbón activado	37
2.4.8 Propiedades químicas de carbón activado	37
2.4.9 Mecanismos de adsorción.....	40
CONCLUSIONES	41
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición química de la pulpa de café (%) [11]. 21

Tabla 2.2 Contenido de otros compuestos en la pulpa de café [11]. 22

Tabla 2.3 Contenido de cenizas y de minerales en la pulpa de café [11]..... 22

Tabla 2.4 Constituyentes de paredes celulares y polisacáridos estructurales en la pulpa de café (g%) [11]..... 23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Planta de cafeto [7].....	4
Figura 2.2 Principales países productores de café, ciclo 2016-2017.....	5
(Millones de sacos de 60 kg, equivalente en café verde) [9].	5
Figura 2.3 Producción mundial de café por región.....	6
Figura 2.4 Producción mundial de café por categorías.....	6
Figura 2.5 Estados productores de café en México.	8
Figura 2.6 Participación de los principales estados productores [9].	8
Figura 2.7 Producción de café verde en las principales entidades federativas, ciclo 2016-2017.....	9
Figura 2.8 Superficie sembrada de café en México [9].	10
Figura 2.9 Superficie cosechada de café en México [9].	11
Figura 2.10 Destino de las exportaciones de café mexicano 2016 (miles de toneladas) [9].	11
Figura 2.11 Orígenes de las importaciones mexicanas de café (miles de millones de toneladas) [9].	13
Figura 2.12 Producción y consumo de café en México 2004-2017 (millones de sacos de 60 kg, equivalente en café verde).	14
Figura 2.13 Consumo mundial de café 2002-2016 (millones de sacos de 60 kg, equivalente en café verde).....	15
Figura 2.14 Corte longitudinal de una cereza de café.....	18
Figura 2.15 Procesamiento de transformación del café [11].....	20
Figura 2.16 Estructura del carbón activado.....	31
Figura 2.17 Grupos funcionales presentes en la estructura del plano grafénico del carbón activado.	39

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El café es uno de los principales productos agrícolas que se comercializan en los mercados internacionales y es importante en las exportaciones de los países productores debido a que se clasifica como un bien genérico. La producción de café tiene diferentes pasos importantes que determinan la calidad final del producto. El aumento de la producción de café originado por los actuales hábitos de consumo de la población trae como consecuencia la generación de residuos y el incremento de las descargas de agua de desecho del proceso. Estas aguas son consideradas como una de las fuentes de mayor contaminación orgánica en la zona cafetalera debido a que si no se manejan adecuadamente generan dificultades al ambiente ya que su pH oscila entre 4.0 y 4.5 y la demanda química de oxígeno (DQO [1], expresa el déficit de oxígeno ocasionado por la contaminación presente en el agua) tiene un valor cercano a 27,400 mg/L [2]. Las altas concentraciones ácidas presentes en el agua de desecho son producidas en el lavado de café por el mucílago fermentado del café, lo que ocasiona que diferentes moléculas de carácter ácido se laven o lixivien y se concentren en la fase acuosa. Compuestos ácidos como los ácidos clorogénico y cafeico son algunos de los más detectados en las aguas de desecho. Estas moléculas se caracterizan por poseer propiedades benéficas para la salud [3]. También presentan un alto valor comercial ya que son empleadas en la síntesis de compuestos farmacéuticos y como inductores de resistencia a enfermedades [4]. Debido a lo anterior, es importante su recuperación de las aguas de desecho. Una manera de recuperar los compuestos orgánicos es mediante la adsorción que es un método versátil, eficiente y rentable, y mediante la aplicación de carbón activado, el cual es un material altamente poroso que presenta propiedades fisicoquímicas modificables, entre ellas una rica química superficial que puede favorecer la recuperación del ácido clorogénico y cafeico del agua.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES**2.1 EL CAFÉ, SU HISTORIA Y GENERALIDADES.**

El café como grano es una semilla que procede del árbol o arbusto del cafeto, perteneciente al género *Coffea* de la familia Rubiáceas. El árbol de café tiene su origen en Abyssinia, actual república de Etiopía. Existen dos posibles orígenes del nombre de la bebida, uno establece que se deriva de la palabra árabe qahwah (similar a su uso y pronunciación en los idiomas de origen eslavo) que significa excitante, energético, vigorizador; y otro que lo conecta etimológicamente con la provincia Kaffa del suroeste de Etiopía (Abyssinia) acreditada como la cuna de la planta que da origen a la bebida. Los árabes fueron los primeros en descubrir las virtudes y las posibilidades económicas del café ya que desarrollaron todo el proceso del cultivo y lo guardaron como un secreto, además de que trataron de evitar la extradición del producto. De África Oriental el grano viajó a Europa y de la mano de los muchos europeos que se lanzaron a la aventura americana; el café llegó al otro lado del Atlántico. A causa de la revolución haitiana, muchos oriundos y emigrantes europeos escaparon a Brasil y llevaron consigo el café; lo que convirtió a ese país, con el paso del tiempo, en el primer productor mundial. En Colombia se plantaron las primeras semillas en 1732, a cargo de misioneros Jesuitas españoles. La planta del cafeto llegó al México en el año de 1796 a la ciudad de Córdoba, Veracruz. Posteriormente se introdujeron otras plantas al estado de Michoacán en 1823 y a la región de Tuxtla Chico, Chiapas, durante 1847 [5].

2.1.1 Generalidades del cafeto.

Por las características del cafeto, su producción está acotada por límites geográficos comprendidos por los Trópicos de Cáncer y de Capricornio. A nivel mundial se cultiva en más de 70 países ubicados en esta franja, destacando de manera importante Brasil, Colombia,

Indonesia, India y más recientemente Vietnam. El café necesita de condiciones ambientales especiales para su producción, todas ellas tienen importancia. Estas plantas necesitan climas tropicales, calurosos y con abundante agua; con una temperatura ambiente comprendida entre los 15 y los 29 °C. La temperatura es muy importante porque si es menor a 16 °C se pueden quemar los brotes, si la temperatura sobrepasa los 27 °C hay más riesgo de deshidratación de la planta con reducción de la fotosíntesis. Los vientos también son importantes en la producción del café ya que si superan los 30 km/h se produce un daño en la planta con la caída de hojas, rotura de flores y frutos y deshidratación de las yemas. El agua natural que reciben las plantas es esencial, pero si es excesiva puede ser perjudicial. Por ello el rango establecido de precipitaciones necesarias para la producción de café es entre 1,000 y 3,000 mm/año. Si llueve más se producen hongos y si recibe menos lluvias la producción disminuye ya que se reduce el crecimiento de las plantas de café. La humedad es también muy importante y va de la mano de las precipitaciones. Si la humedad relativa es mayor a 90 % hay riesgo de que la planta se enferme con hongos. La altura apropiada para la producción del café es entre 900 y 1,600 m sobre el nivel del mar. Si se cultiva el café a menor altura, los costos de producción aumentan ya que se reduce la calidad de los granos de café. En cambio, si se cultiva a mayor altura de la aconsejada se produce un menor crecimiento de las plantas. La planta del café alcanza entre 2 y 12 m de altura, da frutos a los 2 años, alcanzando sus cosechas óptimas luego de 4/5 años de sembrado y puede llegar a vivir 50 años; tiene su tronco recto, sus hojas son de forma elíptica y son las responsables de la fotosíntesis, transpiración y respiración de la planta. El cafeto es el órgano reproductivo de la planta. Su fecundación ocurre entre la unión de polen y el óvulo. La iniciación floral da paso a la formación de frutos. Seguido de un periodo de latencia donde ocurre el crecimiento del botón

floral y la apertura de las yemas [6]. En la Figura 2.1 se muestra la planta de cafeto destacándose hojas delgadas y alargadas y frutos de 1 a 2 cm de diámetro.



Figura 2.1 Planta de cafeto [7].

2.1.2 Producción mundial del café

El café es una bebida de carácter universal que se consume en todos los países del mundo. Actualmente más de 80 países lo cultivan en sus diferentes tipos. Es importante debido a que más de 50 países lo exportan. El café es el segundo producto más comercializado a nivel mundial. Por el valor que representa, el café es uno de los principales productos agrícolas con un peso importante en el comercio mundial; llegando a generar ingresos anuales de miles de millones de dólares para los países exportadores y dando ocupación directa e indirecta a poco más de 20 millones de personas dedicadas al cultivo, transformación, procesamiento y comercialización del producto en todo el mundo.

En el mercado del café a nivel mundial se observan tasas moderadas de crecimiento en la producción. Los datos reportados en la Figura 2.2 revelan que los principales países

productores de café en países asiáticos son Vietnam y Malasia; en América los países son Colombia, Honduras y Perú. En la Figura 2.2 también se muestra que Brasil destaca con 56 millones de sacos, Vietnam con 27.3 millones de sacos y Colombia con 13.3 millones de sacos [8].

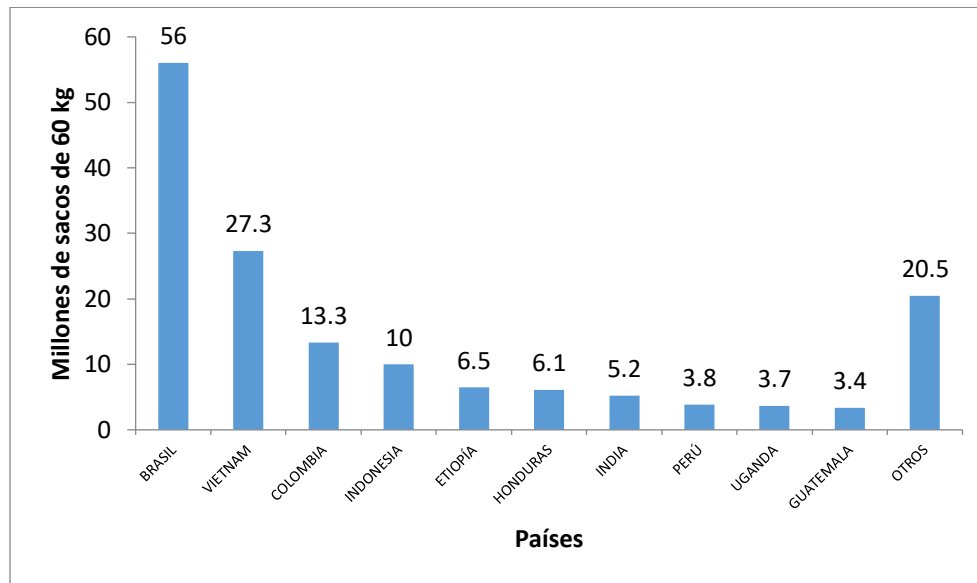


Figura 2.2 Principales países productores de café, ciclo 2016-2017

(Millones de sacos de 60 kg, equivalente en café verde) [9].

Entre los principales países importadores hasta el ciclo 2016-2017 destaca la Unión Europea al ocupar el primer lugar en importaciones de café, se estima un importe de 45.5 millones de sacos de 60 kg lo que representa un 37% del total importado en el mundo. El segundo comprador de café en el mercado mundial es Estados Unidos con 25.3 millones de sacos de 60 kg, es decir un 20%; seguidos por Japón con 7%, Filipinas con 4% y Canadá con 4%. Mientras que los principales países exportadores son: Brasil con 34.2 millones de sacos de 60 kg, Vietnam con 26.1 millones de sacos y Colombia con 13.1 millones de sacos.

En el mercado internacional se distinguen cuatro categorías de café de acuerdo con el tipo de grano. En orden descendente con respecto a la calidad y el precio son: i) suaves colombianos, granos de arábica lavados, producidos principalmente en Colombia; ii) otros suaves, granos de arábica, cuyos principales productores son México y Centroamérica; iii) brasileños naturales, granos de arábica sin lavar, provenientes de Brasil y otros países sudamericanos; y iv) robustas, producidos en África, Asia y algunos países sudamericanos. En las Figuras 2.3 y 2.4 se presenta el % de producción mundial de café en 2 modalidades: por categoría y por región.

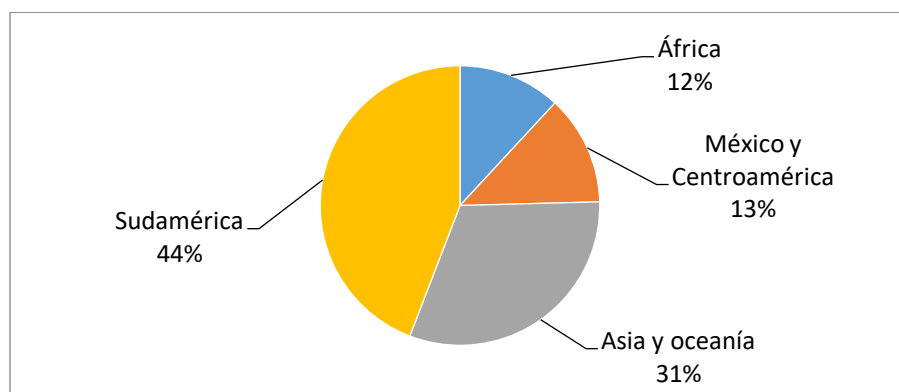


Figura 2.3 Producción mundial de café por región.

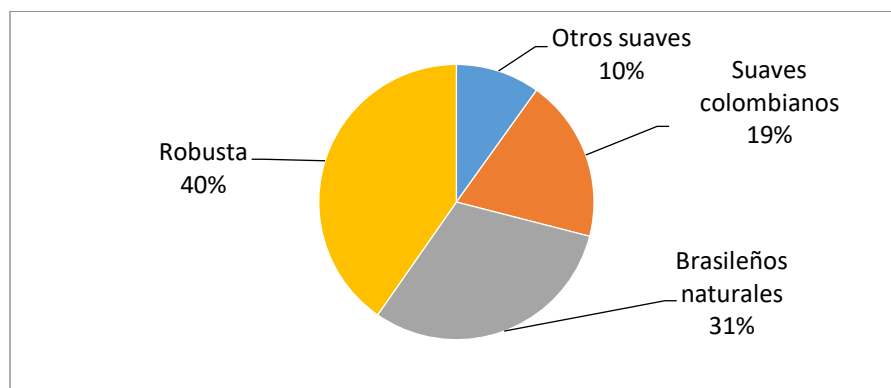


Figura 2.4 Producción mundial de café por categorías.

2.1.3 El mercado del café en México.

El cultivo del café es una de las actividades más importantes dentro de la agricultura mexicana; tanto por el número de productores que intervienen como por su importancia económica en los ingresos que se generan como producto de su exportación, además presenta grandes perspectivas de crecimiento en el mercado internacional. Se comercializa en los principales mercados de materias primas y de frutos [10].

El café es un cultivo de clima tropical, en México las regiones cafetaleras se concentran en cuatro grandes zonas que van desde la frontera sur que colinda con Guatemala hasta el estado de Nayarit en el Pacífico Norte, las vertientes del Golfo de México y del Océano Pacífico, la zona Centro-Norte y la del Soconusco en Chiapas, en el sureste mexicano, que en conjunto abarcan 398 municipios en los 12 estados productores [10].

Cada una de estas regiones muestra características propias, pero en su mayoría con condiciones adecuadas para la generación de café de calidad. Sin embargo, el cultivo de café en México se concentra en cuatro entidades federativas (Chiapas, Veracruz, Oaxaca y Puebla) que producen cerca del 85% del total nacional de café verde, mientras que el porcentaje restante se distribuye en ocho entidades.

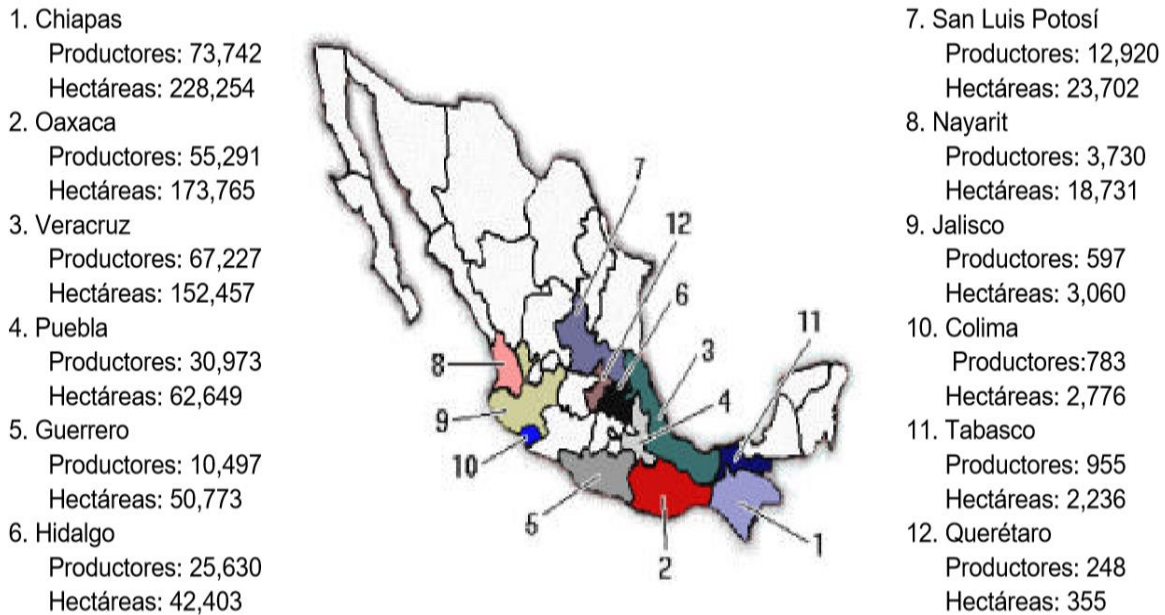


Figura 2.5 Estados productores de café en México.

En la Figura 2.6 se observa que el estado de Chiapas aporta el 39% del volumen nacional, seguido de Veracruz con el 30% y Oaxaca con el 13%. Otros importantes estados productores de café son Puebla, Guerrero, Hidalgo, Nayarit y San Luis Potosí; entidades que participan en la generación nacional de este producto [8].

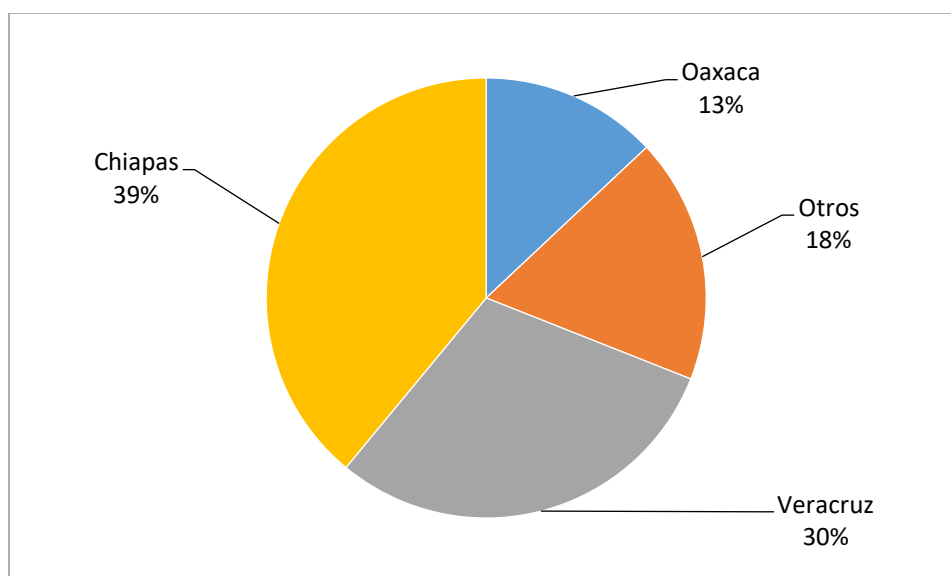


Figura 2.6 Participación de los principales estados productores [9].

En Chiapas se cosechó una superficie de 207,052 hectáreas, en la Figura 2.7 se aprecia que se tuvo una producción de 1,317,011 sacos de 60 kg de café verde, con un rendimiento promedio por hectárea de 2,032 toneladas de café cereza [8].

En Veracruz se cosecharon 115,630 hectáreas y se obtuvieron 1,029,219 sacos de 60 kg de café oro, con un rendimiento promedio por hectárea de 2,844 toneladas de café cereza [8].

En Oaxaca se produjeron 438,130 sacos de 60 kg de café verde en una superficie cosechada de 111,754 hectáreas, con un rendimiento promedio de 1252 toneladas de café cereza por hectárea [8].

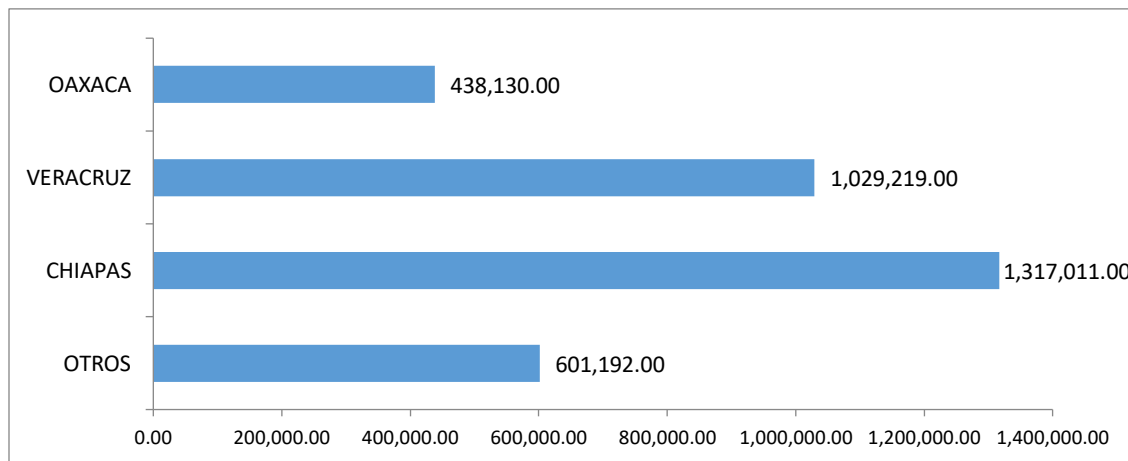


Figura 2.7 Producción de café verde en las principales entidades federativas, ciclo 2016-2017.

Marcos Gottfried, director general de Expo Café 2017, dijo que en el periodo 2016-2017 México se colocó como el onceavo productor de café a nivel mundial con 1.6% de la producción global y en el doceavo lugar a nivel internacional como exportador [8].

A nivel nacional la superficie sembrada de café ha disminuido drásticamente, se observa en la Figura 2.8 la comparación entre el año 2010 en donde se sembraron 781,016 hectáreas, mientras que en 2017 solo se sembraron 717,388 hectáreas [8].

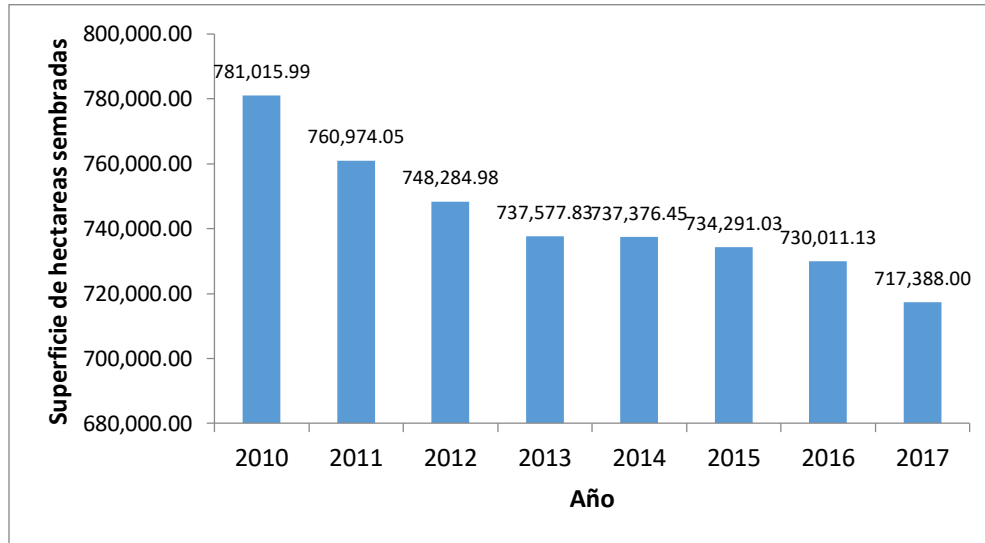


Figura 2.8 Superficie sembrada de café en México [9].

La producción nacional se concentra en los meses de diciembre a marzo, la superficie cosechada ha estado en declive durante los últimos años donde ha pasado de 741,411 hectáreas en 2010 a 641,478 hectáreas en 2017. Lo anterior se debe a diferentes factores como el climático que aunado a un mal manejo agrícola producen el ambiente necesario para el desarrollo de plagas como la roya que es devastadora para este cultivo. Otro factor importante es el económico ya que la inestabilidad del precio en el mercado provoca que los cafeticultores dejen perder sus cosechas, la inversión en mano de obra es mayor que las ganancias obtenidas por la venta de su producto. Los años 2015, 2016 y 2017 son en los que se registraron un menor número de hectáreas cosechadas (Figura 2.9) [8].

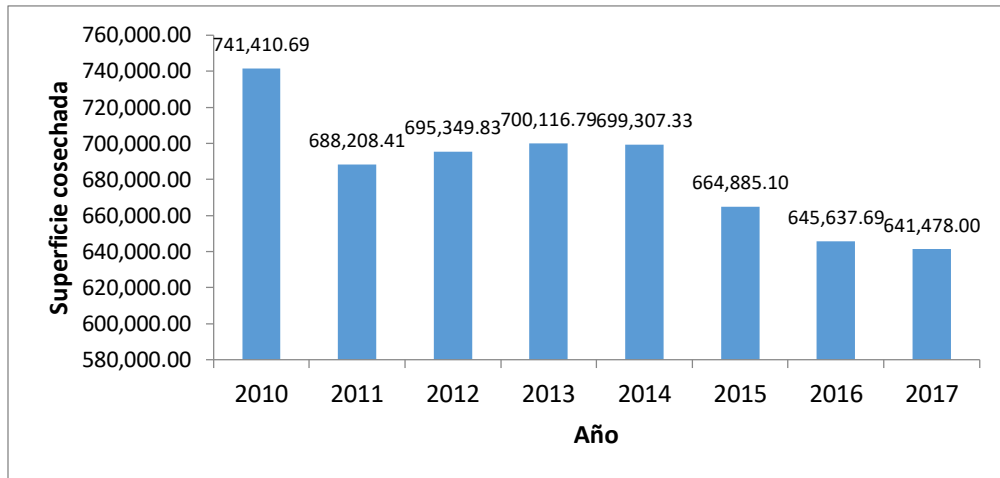


Figura 2.9 Superficie cosechada de café en México [9].

De acuerdo con datos de la SAGARPA, la producción de café en México rebasa el medio millón de toneladas, por esto ocupa el onceavo lugar en producción de café verde; lo que lo posiciona como líder en exportación de Café en el mercado Europeo ya que envía más de 28 mil toneladas (Figura 2.10) [8].

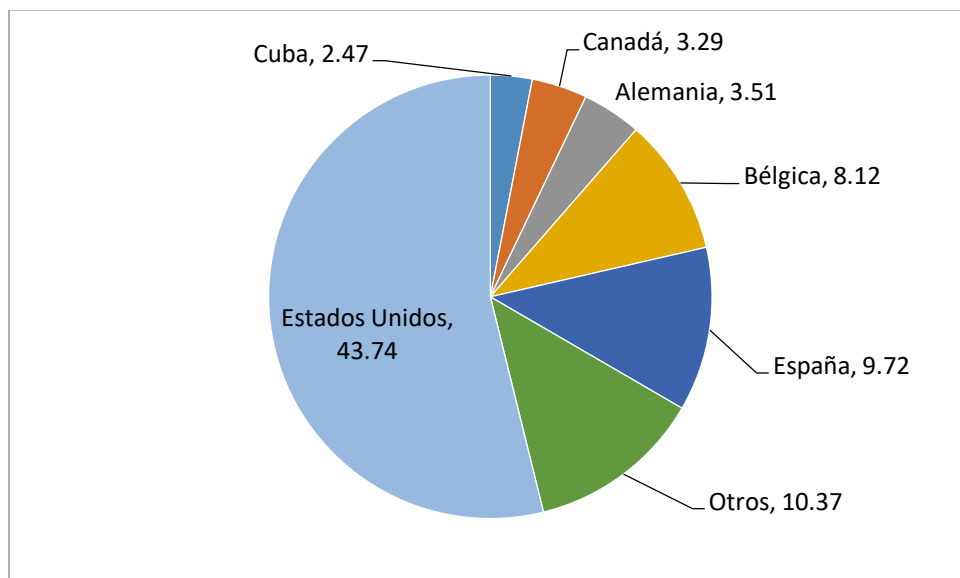


Figura 2.10 Destino de las exportaciones de café mexicano 2016 (miles de toneladas) [9].

México participa en el mercado cafetalero con el 1.5% del volumen de las exportaciones mundiales, por lo cual se ubica en el lugar 12 entre los países exportadores. De acuerdo con información del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), durante los últimos cinco ciclos comerciales el volumen de las exportaciones mexicanas decreció a una tasa promedio anual de 11.9%, mientras que las importaciones se incrementaron a una tasa promedio anual de 8.2%. Así, durante el ciclo comercial 2015/16 se exportaron 2.025 millones de sacos, mientras que las importaciones ascendieron a 1.815 millones de sacos de 60 kg (equivalente en café verde) [8].

Las ventas de café mexicano en el exterior registraron su nivel mínimo desde 2004/05, mientras que las compras del exterior ascendieron a un nivel máximo histórico. El 64.2% del volumen exportado correspondió a café verde sin tostar, el 6.2% a café tostado y molido, y el 29.6% a café soluble [8].

Alrededor del 62% del volumen exportado tiene como destino a Estados Unidos. El aromático mexicano se exporta a 45 países de los cinco continentes; siendo Estados Unidos, Bélgica, España y Alemania nuestros principales clientes [8].

Las exportaciones representan el 8.98% de la disponibilidad total de café en México.

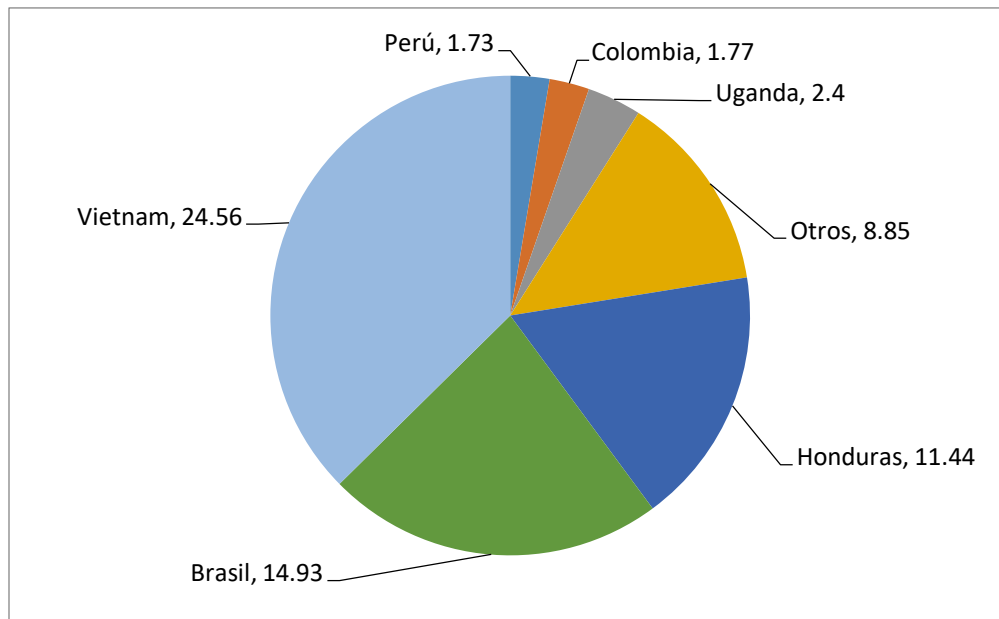


Figura 2.11 Orígenes de las importaciones mexicanas de café (miles de millones de toneladas) [9].

El origen de las importaciones mexicanas de café deriva principalmente de Vietnam (24.56 millones de toneladas), Brasil (14.93 millones de toneladas) y Honduras (11.44 millones de toneladas) [8].

De acuerdo con la planeación agrícola nacional 2017–2030, en 2030 se estima un aumento en el consumo nacional de 0.80 a 0.94 mmt y que la producción nacional pase de 0.82 a 4.70 mmt, lo cual representa un crecimiento acumulado de 16.48 y 471.46%, respectivamente [8].

De acuerdo con el USDA, en México en 2016 el 48% de la producción nacional de café verde se destinó a consumo doméstico y el resto a exportaciones [8].

El consumo per cápita de café en el país es de mil 600 kg anuales. De acuerdo con la PROFECO, 85% de los mexicanos toman de una a tres tazas al día y son los hombres los que

consumen más (3 tazas frente a dos tazas que toman las mujeres). De acuerdo con Fideicomisos Instituidos en Relación con la Agricultura (FIRA) en México el consumo de café aumenta 2% cada año [8].

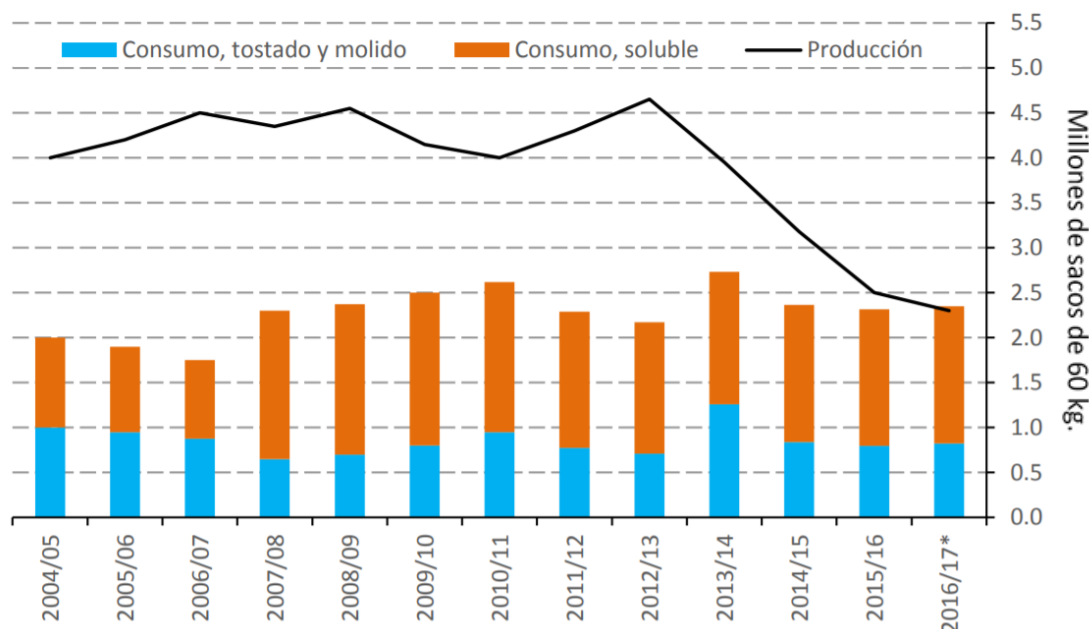


Figura 2.12 Producción y consumo de café en México 2004-2017 (millones de sacos de 60 kg, equivalente en café verde).

A pesar de que el consumo per cápita sigue aumentando, México consume café por debajo de otros países, de acuerdo con datos presentados en Expo café. A nivel mundial Brasil tiene un consumo per cápita de café de 6 kg, mientras que en Estados Unidos es de 4.5 kg. La Unión Europea es representado por Francia e Italia con un consumo per cápita de 5.6 y 5.1 kg, respectivamente [8].

El consumo mundial de café presenta una tendencia al alza de 2.2% anual. A partir de los ciclos cafetaleros desde 2003, el consumo ha superado a la producción mundial, es decir el incremento porcentual del consumo es mayor que el de la producción. En el periodo

de 2015/16 el consumo alcanzó un nivel máximo histórico de 149.0 millones de sacos de 60 kg (2.1% más que el ciclo previo) [8].

Entre los países que más consumen el aromático se encuentra la Unión Europea con 28.9% del consumo global, seguido de Estados Unidos con el 16.6% y Brasil con el 13.8%. A nivel mundial, 85.4% lo toma tostado y molido y 14.6% soluble [8].

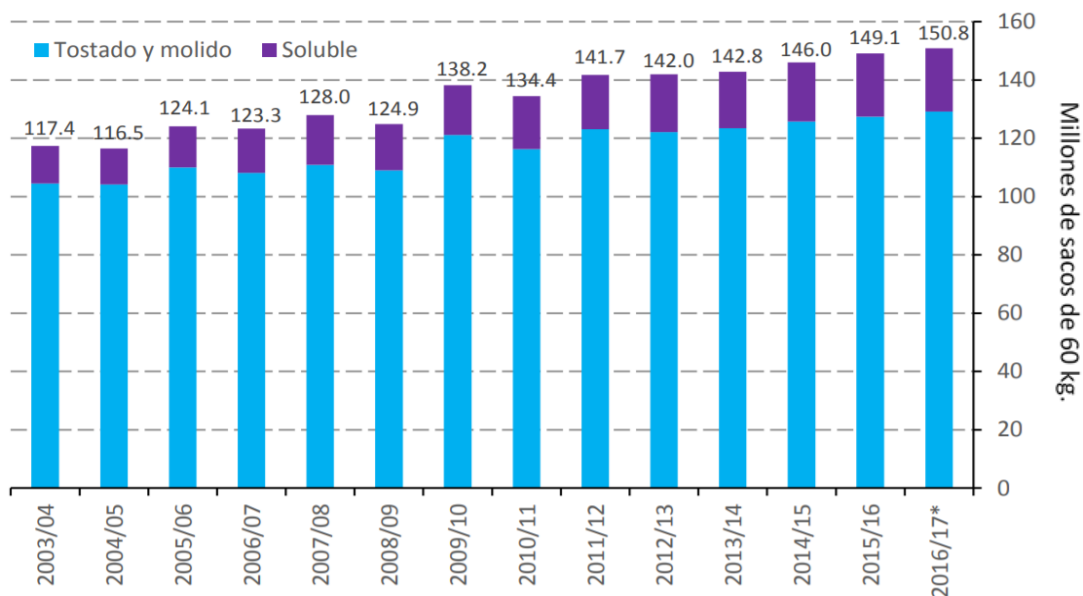


Figura 2.13 Consumo mundial de café 2002-2016 (millones de sacos de 60 kg, equivalente en café verde).

2.1.4 Tipos de café

La familia de las rubiáceas, a la que pertenece el café, tiene unos 500 géneros y más de 6,000 especies. Existen dos especies de café importantes comercialmente: arábigo (arábica) y robusta (canephora), las cuales se diferencian no solo genética y morfológicamente, sino por su composición química y cualidades organolépticas. Tanto el

café arábica (Centroamérica, Suramérica, Asia y este de África) como el café robusta (África, Brasil y Asia) suman aproximadamente el 99% de la producción mundial [5].

El café arábica es nativo de las tierras altas de Etiopía, también es posiblemente nativo de otras partes de África y Arabia en Asia. El café robusta es nativa de los bosques ecuatoriales de África. Las plantas de Arábica suelen elevarse de 2.5 a 4.5 m, mientras que las de Robusta suelen tener un tamaño que puede llegar hasta los 6 m. El café arábica tiene la mitad de cafeína que un café robusta, es decir en la misma taza de café se está consumiendo el doble de cafeína o incluso más si lo que se toma es un café robusta. Esto hace que el café robusta sea más amargo. Si bien toda la producción el café se extiende por toda el área intertropical del planeta, lo cierto es que el café arábica requiere además que la producción tenga lugar en altura. El café arábica cultivado en altitudes superiores a 900 m se considera superior a los cafés cultivados en altitudes más bajas que es generalmente de la variedad robusta. Las elevaciones más altas de las montañas mantienen las plantas de café arábica a una temperatura cercana a los 20°C y con vientos moderados, un entorno de crecimiento muy favorable para el cafeto de arábica. El cultivo de café robusta por lo tanto es mucho más agradecido que el de arábica, con mayor producción y régimen de lluvias menos exigente. Como contrapartida se tiene menos calidad en el café y menos aroma [5].

El café de origen arábica es considerado de mayor calidad. La consecuencia lógica es que los precios de los café arábica en verde son más elevados que los precios de las robustas. Por lo tanto, un café robusta es más barato de producir que un arábica y por esto cuesta menos a la hora de comprarlo en una tienda o supermercado.

2.1.5 Descripción del fruto de café.

Un corte longitudinal de un fruto de café muestra las fracciones anatómicas del fruto (Figura 2.14). El grano de café o endosperma es la parte del fruto que una vez tostada y molida se utiliza para la producción de café. El grano presenta un corte central que se encuentra con otra parte igual dentro del fruto, cada mitad está recubierta por un delicado tejido conocido como película o tegumento que se caracteriza como una cubierta muy delgada de color plateado; las dos fracciones se sostienen dentro del endocarpio con una cubierta que se denomina pergamino o cáscara, es duro y quebradizo cuando se seca, rodea individualmente a cada una de las dos fracciones que constituyen un grano y una vez que se ha secado la semilla se separa del grano de café. Entre el endocarpio y el mesocarpio hay capa de pectina, la cual es una sustancia gelatinosa y azucarada que recibe el nombre de baba o mucílago que es la que queda una vez que el café es descerezado y se le retira por medio del proceso de fermentación. Debido a la consistencia viscosa del mucílago, una leve presión sobre el fruto es suficiente para expulsar fuera de él las dos mitades que constituyen el grano. Esta característica ha sido aprovechada en el proceso que desde hace largo tiempo se utiliza para separar los granos del resto de los componentes estructurales del fruto; el epicarpio es la cubierta o piel exterior del fruto conocida como pulpa de café [11].



Figura 2.14 Corte longitudinal de una cereza de café.

2.1.6 Procesamiento del grano de café.

El café es plantado dependiendo de la altitud sobre el nivel del mar. El café de tierra cálida madura más temprano que el de tierra fría. Los frutos se cosechan al llegar a su madurez, la cual se advierte por el color marrón intenso que adquiere el grano, aunque existen también variedades que presentan un color amarillo cuando están maduras. Después de cosechado el fruto del café, es sometido a un proceso del cual existen dos vías de transformación: el método húmedo y el método seco.

La vía seca es un proceso antiguo y simple que consta de la etapa de cosecha de las cerezas, el secado (comúnmente al sol), el morteo, la clasificación y el ensacado.

La vía húmeda es un procedimiento para la obtención de café suave o lavado, es el café más costoso y complejo; este procedimiento de transformación incluye las etapas de beneficiado húmedo y de beneficiado seco. El proceso inicia con la recepción, etapa donde los frutos son

recibidos en un tanque (sifón) lleno de agua para evitar que el fruto se caliente y comience a fermentar. Se eliminan todas sus impurezas y se seleccionan por su densidad; posteriormente, la materia prima pasa a la sección de despulpado, esta etapa es el proceso de separación de la pulpa y cascarilla del grano de café. Una vez obtenidos los granos de café del despulpe; éstos pasan a la fermentación, etapa en la que se elimina el mucílago del grano debido a que es insoluble en agua. Existen dos formas de retirarlo: fermentación natural y en su mayoría por remoción químico-mecánica, esta fase tiene una duración promedio de 24 h; consecutivamente se da paso al lavado, una vez removido el mucílago de la superficie del grano; éste se debe lavar con agua limpia para la remoción de los residuos de mucílago. El secado es la etapa posterior a la remoción del mucílago, principalmente esta etapa consiste en reducir la humedad del grano de 52 al 12%. Al concluir el secado del café, se requieren de por lo menos de 3 h para homogeneizar la humedad. En esta etapa ya se tiene como producto café oro y por último se procede a almacenar. El método emplea a los cafés arábicas de alta calidad con la finalidad de conservar todas sus propiedades, por tal razón son los cafés más caros o mejor pagados. Todo este proceso trae como consecuencia la generación de residuos como pulpa y aguas mieles, los cuales si no se manejan adecuadamente generan dificultades al ambiente [12].

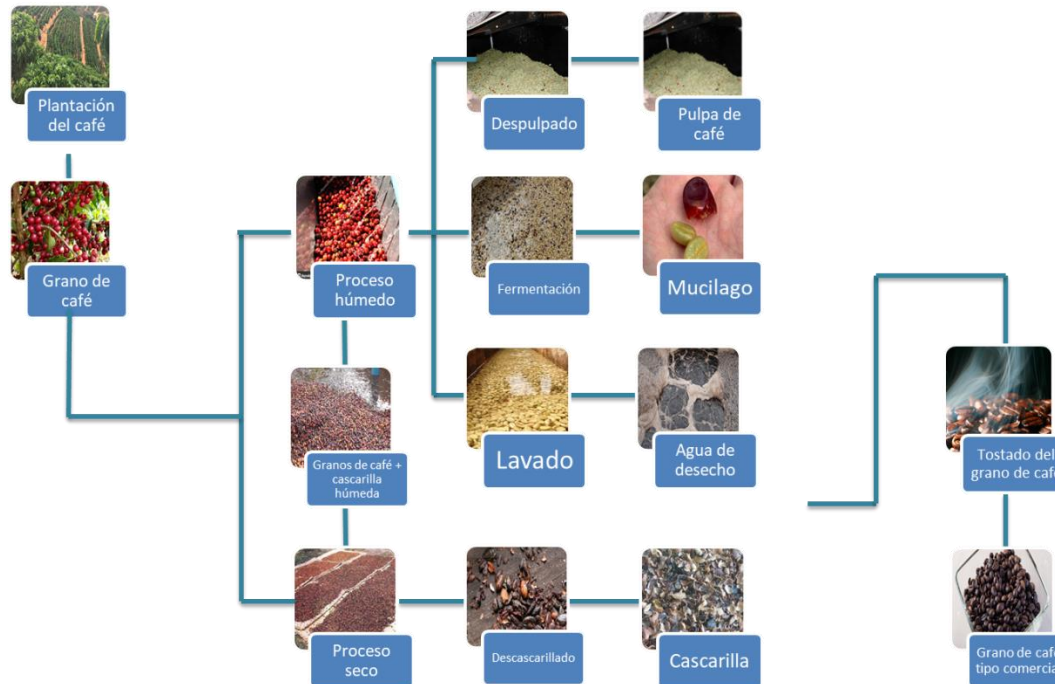


Figura 2.15 Procesamiento de transformación del café [11].

2.1.7 Subproductos del café.

Se han llevado a cabo estudios referentes al rendimiento de granos de café y otras fracciones. Del balance de materia de este proceso, de 1,000 g de frutos de café se obtienen 432 g de pulpa de café por medio del despulpado, lo cual representa 28.7% en peso del fruto en base seca. De los 568 g de café despulpado, el proceso de fermentación y lavado deja como resultado una recuperación de 450 g. La pérdida de peso, expresada en base seca, es de 4.9%, lo cual representa el mucílago y los azúcares libres. Procesamientos adicionales de los granos de café dan como resultado 61 g de cascarilla de café y 389 g de granos de café propiamente dicho. Estos resultados son equivalentes en base seca a 11.9% de cascarilla y 55.4% de granos de café. En resumen, de 100 g de frutos de café, alrededor de 29% de su peso seco representa pulpa de café, 12% cascarilla de café, 55% granos de café y alrededor de 4% de mucílago [11].

Tabla 2.1 Composición química de la pulpa de café (%) [11].

	Fresca	Deshidratada	Fermentada naturalmente y deshidratada
Humedad	76.7	12.6	7.9
Materia seca	23.3	87.4	92.1
Extracto etéreo	0.48	2.5	2.6
Fibra cruda	3.4	21.0	20.8
Proteína cruda N × 6.25	2.1	11.2	10.7
Cenizas	1.5	8.3	8.8
Extracto libre de nitrógeno	15.8	44.4	49.2

Como se puede observar en la Tabla 2.1, el contenido de humedad en la pulpa es muy alto. En realidad, el nivel de agua de este material representa una de las mayores desventajas en su utilización desde el punto de vista de transporte, manejo, procesamiento y uso directo en la alimentación animal. Sin embargo, el material ya deshidratado contiene cerca de 10% de proteína cruda, 21% de fibra cruda, 8% de cenizas y 4% de extracto libre de nitrógeno. Es de interés indicar también que la composición química de la pulpa de café fermentada y deshidratada es muy similar a la de la pulpa de café deshidratada no fermentada [11].

Existen otros compuestos orgánicos de interés en la pulpa de café (Tabla 2.2). Estas sustancias son de interés como materia prima para uso industrial y para la formulación de

dietas para animales ya que se cree que estos compuestos son los responsables de la toxicidad observada en la pulpa de café. La composición mineral de la pulpa de café se muestra en la Tabla 2.3 [11].

Tabla 2.2 Contenido de otros compuestos en la pulpa de café [11].

Compuesto	% base seca
Taninos	1.80-8.56
Sustancias pécticas totales	6.5
Azúcares reductores	12.4
Azúcares no reductores	2.0
Cafeína	1.3
Ácido clorogénico	2.6
Ácido cafeico total	1.6

Tabla 2.3 Contenido de cenizas y de minerales en la pulpa de café [11].

Compuesto	Contenido
Ceniza, g%	8.3
Ca, mg%	554
P, mg%	116
Fe, mg%	15
Na, mg%	100
K, mg%	1,765
Mg	Trazas
Zn, ppm	4
Cu, ppm	5
Mn, ppm	6.25
B, ppm	26

La concentración de los principales constituyentes de la fracción de carbohidratos expresados en porcentaje y en base seca es la siguiente: celulosa 27.65, azúcares reductores como glucosa 12.40, azúcares no reductores 2.02 y sustancias pépticas totales 6.52. Los carbohidratos que están presentes en la pulpa de café se muestran en la Tabla 2.4 [11].

Tabla 2.4 Constituyentes de paredes celulares y polisacáridos estructurales en la pulpa de café (g%) [11].

Compuesto	Contenido (g%)
Contenido celular	63.2
Fibra detergente neutra	36.8
Fibra ácida detergente	34.5
Hemicelulosa	2.3
Celulosa	17.7
Lignina	17.5
Proteína lignificada	3.0
Proteína cruda	10.1
Cenizas insolubles	0.4

La proteína de la pulpa de café contiene niveles altos de aminoácidos. La menor concentración de los aminoácidos puede deberse al hecho de que solamente alrededor del 60% del nitrógeno proviene de la proteína ya que Bendaña y Gómez-Brenes (1977) encontraron que la recuperación de nitrógeno a partir de la suma de todos los aminoácidos

representaba solamente el 60% de la concentración de nitrógeno total en la pulpa de café [11].

El mucílago es un subproducto de interés que está localizado entre la pulpa y la cáscara del grano de café y representa alrededor del 5% del peso seco de éste. El mucílago constituye una capa de 0.5 a 2 mm de espesor que está fuertemente adherida a la cáscara del grano de café. Desde el punto de vista físico, el mucílago es un sistema coloidal líquido, liofílico; siendo, por lo tanto, un hidrogel. Químicamente, el mucílago contiene agua, pectinas, azúcares y ácidos orgánicos. Durante la maduración del grano de café, el pectato de calcio, localizado en la laminilla media; y la protopectina de la pared celular son convertidos en pectinas [11].

La transformación o hidrólisis de las protopectinas resulta en la desintegración de la pared celular, dejando un plasma celular libre. En este plasma además de pectinas se encuentran azúcares y ácidos orgánicos, derivados del metabolismo y la conversión del almidón en azúcares [11].

Finalmente, el pergamino de café es la parte anatómica que envuelve el grano inmediatamente después de la capa mucilaginoso y representa alrededor de 12% del grano de café en base seca [11].

2.2 COMPUESTOS FENÓLICOS

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios producidos por los productos de origen vegetal. En su estructura química tienen en común la existencia de anillos aromáticos con grupos hidroxilos que son los responsables de su actividad. Existen distintos tipos de compuestos fenólicos, entre los que se pueden destacar los siguientes: ácidos fenólicos, ácidos hidroxibenzoicos, ácidos hidroxicinámicos y flavonoides entre los que se encuentran los flavonoles, flavanonas, isoflavonas, estilbenos, cumarinas y antocianinas [13].

Los compuestos fenólicos poseen propiedades beneficiosas para la salud humana debido a su potente actividad antioxidante y al amplio número de propiedades farmacológicas que presentan.

Estos compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en las frutas y hortalizas. Tienen distintas funciones en los productos vegetales que van desde la pigmentación para que se produzca su polinización y la diseminación de sus semillas hasta funciones de defensa frente a insectos y animales herbívoros. Además, las sustancias fenólicas juegan un papel muy relevante en la calidad de los productos hortofrutícolas. Están relacionadas con el color de éstos ya que muchas de ellas son pigmentos antocianicos (responsables de la pigmentación de las uvas, ciruelas, fresas, etc.) y otros son susceptibles de oxidarse enzimáticamente para dar lugar al pardeamiento de los tejidos, lo cual generalmente conduce a una pérdida de calidad. Además, tienen un papel destacado en el sabor y aroma de algunos de estos productos [13].

En los granos de café, los compuestos fenólicos están presentes principalmente como una familia de ésteres formados por ácidos hidroxicinámicos y quínico, conocidos como los ácidos clorogénicos. Otros compuestos fenólicos como los taninos, antocianinas y ligninas también están presentes en las semillas de café, aunque en pequeñas cantidades. Además, estos compuestos tienen varias propiedades beneficiosas para la salud en gran medida por su potente actividad antioxidante [14].

2.2.1 Ácido clorogénico (ACG)

Los ácidos clorogénicos son una familia de ésteres que derivan de la unión éster entre el ácido cafeico y el ácido quínico. Dentro de los ácidos clorogénicos más comunes se encuentran algunos monoésteres de ácido cafeoilquínicos, ácidos feruloilquínicos, ácidos

dicafeoilquínicos, ácidos p-cumaroilquínicos y ácidos cafeoilferuloilquínicos; siendo el ACG el de mayor cantidad en los granos de café. La bebida de café es una de las principales fuentes de ACG de consumo diario. Su contenido varía en función de la especie entre el 6-8 % en base de la materia seca. Los ácidos clorogénicos se encuentran en la superficie del grano de café con la cera cuticular en el citoplasma adyacente a la pared celular del endosperma parenquimático. Se ha asociado a los ácidos clorogénicos con el sabor amargo y astringente de la bebida de café [14]. La explicación más aceptada ante esta afirmación es que durante el tostado del grano los ácidos clorogénicos sufren una hidrólisis que libera residuos de ácido quínico y compuestos fenólicos, responsables del incremento del sabor amargo en la bebida. También se ha identificado que los ácidos clorogénicos pueden servir como inductores de resistencia a enfermedades como *Hemileia vastatrix* Berk y *Ceratocystis fimbriata* [15].

2.2.2 Ácido cafeico (AC)

El AC (ácido 3,4-dihydroxicinámico), anteriormente llamado ácido carbónico, es un compuesto fenólico natural muy común que se encuentra naturalmente en muchas frutas, vegetales y hierbas. Se encuentra también en el café, aunque en cantidades diferentes dependiendo de la planta. La bebida de café es una de las principales fuentes de AC. Se afirma que el nutriente tiene muchos beneficios para la salud debido a que exhibe propiedades antiinflamatorias, antiproliferativas y antioxidantes. Los antioxidantes ayudan a prevenir la oxidación de otras moléculas en el cuerpo. La oxidación produce radicales libres que dañan a las células. Esto a su vez puede provocar inflamación, enfermedad cardíaca o incluso cáncer. El AC como antioxidante puede ser útil para mejorar la salud general a medida que envejecemos. Sus propiedades antioxidantes ayudan a mejorar el rendimiento de los atletas y a reducir las posibilidades de desarrollar diabetes, enfermedades neurodegenerativas como

la enfermedad de Parkinson, enfermedades cardíacas, cáncer y otras enfermedades de la vejez como la enfermedad de Alzheimer. Además, puede mantener la piel más joven al protegerla del daño del sol. Se ha demostrado que el AC actúa como un inhibidor de cancerígenos [16], Kanimozhi y Prasad (2015) evaluaron el mecanismo anticancerígeno del AC en líneas celulares de cáncer. El tratamiento con AC mejoró los niveles reactivos de especies de oxígeno y el potencial de membrana mitocondrial alterado en las células cancerosas; por lo que, se puede concluir que el AC posee efecto anticancerígeno a través de su propiedad prooxidante [17].

2.3 ADSORCIÓN

2.3.1 Definición de adsorción

La adsorción es el proceso por el que átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase; son retenidos en la superficie de otra sustancia que se encuentra en fase sólida. La adsorción es, por tanto, un fenómeno superficial que implica el aumento de la concentración de un determinado compuesto sobre la superficie de un sólido. La sustancia que se adsorbe se conoce adsorbato y la sustancia que retiene al adsorbato en la superficie se conoce como adsorbente. Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato en solución y la superficie del adsorbente, la adsorción se puede clasificar en física y química. En la adsorción física o fisisorción, las interacciones que se establecen entre la superficie del sólido y el adsorbato son de naturaleza física, fundamentalmente fuerzas de Van der Waals. No se produce, por tanto, compartición ni transferencia de electrones; manteniéndose la individualidad del sólido y del adsorbato. Se trata de un proceso reversible, con calores de adsorción bajos. En la adsorción química o quimisorción, las fuerzas que se establecen son verdaderos enlaces químicos covalentes, perdiéndose la individualidad de las moléculas y

resultando un fenómeno irreversible. No ocurre sobre toda la superficie del sólido, solamente sobre los centros activos. Los calores de adsorción son mayores [18].

2.3.2 Equilibrio de adsorción

En el equilibrio de adsorción existe una proporción definida de soluto repartida entre las dos fases, líquida y sólida. La forma habitual de expresar esta distribución es la capacidad de equilibrio que está definida en la Ecuación 2.1.

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{W} V \quad (2.1)$$

Donde:

q_e , es la capacidad de equilibrio que informa de la concentración de adsorbato en fase sólida.

C_o , es la concentración inicial de adsorbato en fase líquida.

C_e , es la concentración del adsorbato fase líquida en el equilibrio.

V , es el volumen de disolución.

W , es la masa de adsorbente.

2.3.3 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la representación matemática de la relación entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a una determinada temperatura. Existen varios modelos matemáticos de isotermas de adsorción, de los cuales los más utilizados son los de Freundlich y Langmuir [18].

En 1906, Freundlich propuso un modelo empírico de isoterma de adsorción que se presenta en la Ecuación 2.2.

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Donde:

C_e , es la concentración de soluto en el equilibrio en mg/L.

k , es la constante relacionada a la capacidad de adsorción en $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$.

n , es la intensidad de la adsorción.

q_e , es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente en mg/g.

En 1916, Langmuir derivó otro modelo empírico de isoterma de adsorción que se presenta en la Ecuación 2.3.

$$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e} \quad (2.3)$$

Donde:

K , es la constante relacionada con el calor de adsorción en L/mg,

q_m , es la concentración máxima de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente en mg/g.

2.3.4 Factores que influyen en la adsorción en solución acuosa

La adsorción en fase líquido-sólido se debe a las interacciones entre el soluto en solución y los sitios activos en la superficie del adsorbente; la capacidad de adsorción dependerá de todas aquellas variables o factores que influyan en estas interacciones, relacionados a las características o propiedades del adsorbente, soluto o solución. Los principales factores son: pH, temperatura, propiedades de textura y fisicoquímicas del adsorbente y características fisicoquímicas del adsorbato.

- Propiedades de textura del adsorbente: se caracterizan por el área superficial, el volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros. Estas propiedades se determinan por medio de un equipo de fisiorción de nitrógeno líquido y permiten conocer la estructura porosa del adsorbente. La capacidad de adsorción depende de

estas propiedades ya que afectan la disponibilidad y accesibilidad del área donde se efectúa la adsorción [19].

- Carga superficial del adsorbente: la superficie de un adsorbente en solución acuosa puede estar cargada positiva, neutra o negativa; dependiendo de la naturaleza de la superficie de la solución, tipo de iones presentes y pH de la solución. La carga superficial de un adsorbente se genera como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante debido a que ayuda a explicar la adsorción de iones y dilucidar el mecanismo de adsorción. El punto de carga cero (PCC) se define como el pH al que la carga neta del adsorbente es neutra [19].
- Efecto del pH de la solución: es el factor más importante en la adsorción de iones en solución acuosa sobre sólidos porosos. Influye en el equilibrio de adsorción ya que la carga de la superficie del adsorbente y las especies o complejos iónicos que forma el adsorbato son función del pH [19].
- Efecto de la temperatura: el equilibrio de adsorción ocurre cuando no existe gradiente de potencial químico entre el soluto en solución acuosa y el soluto adsorbido en la superficie del adsorbente. Las interacciones entre el soluto y los sitios activos de la superficie dependen de la temperatura. Dependiendo del adsorbente y el soluto; la temperatura puede favorecer, desfavorecer o no afectar el equilibrio de adsorción [19].
- Efecto de las características del adsorbente: éstas dependen de la materia prima y del procedimiento de preparación. Los sitios activos donde se efectúa la adsorción

dependen de la naturaleza del adsorbente y esto determina la capacidad de adsorción [19].

2.4 CARBÓN ACTIVADO

2.4.1 Definición de carbón activado

El carbón activado forma parte de un grupo de materiales carbonosos en los que la estructura y propiedades son similares a la estructura y propiedades del grafito, solo que el orden en la estructura del carbón activado es menos perfecto.

Un carbón activado está constituido por microcristales elementales y lo componen estructuras bidimensionales de planos hexagonales de átomos de carbono (Figura 2.20), pero que carecen de orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las láminas; es decir, los planos se encuentran desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada. Ellos pueden adsorber una amplia variedad de sustancias, son capaces de atraer moléculas a su superficie interna y por lo tanto actuar como adsorbente.



Figura 2.16 Estructura del carbón activado.

2.4.2 Materias primas utilizadas como precursores de carbón activado

El carbón activado puede ser producido a partir de cualquier material rico en carbono, pero sus propiedades estarán muy influenciadas por la naturaleza de la materia prima (material precursor) y por la calidad y tipo de proceso de activación.

Entre los principales materiales precursores se destacan los carbones minerales, concha de coco, maderas, bagazo de caña, semillas, desechos de maíz, residuos del petróleo, algas marinas, huesos de frutos, cascara de arroz y turba.

La selección de la materia que se utilizará para la obtención del producto final dependerá de un grupo de factores que deben ser considerados como la disponibilidad y costo de la materia prima, tecnología disponible y la demanda en el mercado de un determinado tipo de carbón activado.

2.4.3 Carbonizado

La obtención del carbón activado está basada en dos etapas fundamentales: la carbonización de la materia prima y la activación del producto carbonizado. En general todos los materiales carbonosos pueden ser transformados en carbón activado, siendo las propiedades del producto final dependientes de la naturaleza de la materia prima, del agente activante y de las condiciones del proceso de activación. Durante la carbonización por pirólisis de la materia prima en ausencia de aire y sin la adición de productos químicos, se desarrolla una estructura porosa básica. La activación del material carbonizado consiste en el desarrollo de la estructura porosa antes generada, mediante la adición de agentes oxidantes. La activación puede llevarse a cabo tanto por métodos físicos como químicos. El método de activación física tiene lugar en dos etapas: carbonización y activación del material carbonizado mediante la acción de gases oxidantes como vapor de agua, dióxido de carbono,

aire o mezclas de éstos; siendo el oxígeno el agente activante responsable de oxidarquemar las partes más reactivas de la estructura carbonosa y el alquitrán retenido dentro de la estructura porosa; la extensión del quemado depende de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación. Es característico en este método un alto consumo de agente activante y la existencia de instalaciones auxiliares para su producción; teniendo un bajo rendimiento en la etapa de activación (30%). El método de activación química se caracteriza porque la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por la descomposición térmica de la materia prima impregnada con agentes químicos tales como ácido fosfórico, cloruro de zinc, hidróxido de potasio o tiocianato potásico. La activación química se realiza casi exclusivamente para carbones producidos a partir de materia prima vegetal de origen reciente. El agente activante influye en el proceso de pirólisis, de tal forma que se restringe a un mínimo la formación de alquitrán y la cantidad de fase acuosa en el destilado. Se obtienen rendimientos de hasta un 50% y la economía del proceso depende principalmente de la recuperación del agente activante utilizado. Este método de activación emplea agentes químicos de elevado precio en el mercado y además no es factible de utilizar cuando se desea alcanzar un aprovechamiento integral de la biomasa con el proceso de pirólisis.

2.4.4 Formas de carbón activado

Los adsorbentes carbonosos se caracterizan generalmente por la apariencia en forma de polvo, gránulos, pellets o fibras. En la práctica estos productos se llaman a menudo carbono decolorante en polvo, carbón granular de tratamiento de agua o catalizador de carbono granulado. En la industria, los adsorbentes carbonosos se clasifican a menudo por sus distribuciones de poro y radio en carbón activado, coque activado y tamices moleculares de carbono [20].

2.4.5 Procesos de activación física

Esta forma de activación es la más utilizada; como materia prima emplea el carbón vegetal granulado, obtenido previamente en métodos de carbonización a temperaturas entre 400 y 600°C. El carbón vegetal, materia prima, es sometido a una molienda; enseguida clasificado, empleando tamices de diferentes tipos de abertura con el propósito de uniformizar el tamaño de partículas antes de la activación. El carbón vegetal, molido, se coloca dentro de un lecho de activación (construido en material resistente a altas temperaturas) por donde se hace pasar corrientes gaseosas a temperaturas entre 800 y 1000°C.

Como gases para la activación se emplea el vapor de agua, dióxido de carbono, cloro, gases provenientes de una combustión u otros gases que actúan sobre los materiales volátiles; provocando su arrastre y separación de la estructura del carbón. Se recomienda el empleo de gases con oxígeno en su composición para aumentar la reactividad del carbón. Entre los agentes activadores también se puede utilizar el aire a 600 °C; sin embargo, a pesar de su bajo costo su uso genera reacciones exotérmicas difíciles de controlar. Por lo general, los gases activadores son gases inertes que permiten obtener carbones activados de buena calidad. El dióxido de carbono se aplica a 900°C y el vapor de agua, de bajo costo, alrededor de 1000°C [21].

La activación propiamente dicha puede ser un proceso totalmente independiente de la carbonización o llevarse a cabo a continuación de ésta. Consiste en hacer reaccionar al agente activante con los átomos de carbono del carbonizado que está siendo activado; de forma que se produce un “quemado selectivo” que va horadado progresivamente al carbonizado, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en un carbón activado. Los agentes activantes que se suelen usar son: oxígeno (raramente a escala

industrial), aire, vapor de agua (el más usado) y CO₂. Estos agentes dan lugar a reacciones químicas donde se eliminan átomos de carbono produciendo así la porosidad [22].

2.4.6 Procesos de activación química

Se obtiene mediante un tratamiento termoquímico, comúnmente denominado tratamiento químico. Mediante este tratamiento, sea con cloruro de zinc, ácido fosfórico u otros reactivos químicos; la materia prima se transforma en carbón, pero adquiriendo propiedades con una gran actividad y capacidad de adsorción. El proceso de activación química es aplicado directamente al material precursor, a diferencia de la activación física donde tiene que haber una carbonización previa a la activación. Se obtiene mezclando la materia prima, principalmente aserrín de madera seco con un agente químico activante como cloruro de zinc o ácido fosfórico. La carbonización/activación se realiza en un horno de retorta con una temperatura de tratamiento entre 500 y 900°C; a temperaturas altas, la activación es mayor. Concluido el proceso se descarga, enfría y lava el carbón para recuperar el agente activador. Luego el carbón activado se filtra y se seca. Los procedimientos químicos de activación son obtenidos por impregnación empleándose sustancias deshidratantes como el cloruro de zinc, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico, sulfuro de potasio y sulfatos de magnesio y sodio. Al igual que el cloruro de zinc, el ácido fosfórico actúa sobre la materia prima; deshidratándola y combinándose con los compuestos oxigenados e hidrogenados para dar agua como subproducto. Esta reacción favorece la activación ya que habrá menor cantidad de material volátil incorporado en la estructura del carbón. Los reactivos se mezclan con la materia prima, teniendo en cuenta variables como tiempo y temperatura de reacción apropiados. Al inicio del tratamiento se produce la carbonización y consecutivamente la activación, produciéndose gases oxidantes y la degradación de las moléculas orgánicas por deshidratación; restringiéndose así la formación

de brea [23]. La activación química con $ZnCl_2$ fue el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera. Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad debido a los problemas medioambientales que conlleva. No obstante, algunos países como China aún siguen usando este método para producir carbón activado. La activación química con H_3PO_4 prácticamente ha desplazado al $ZnCl_2$ y los precursores en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso de $ZnCl_2$, residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.).

La activación con H_3PO_4 implica las siguientes etapas: I) molienda y clasificación del material de partida, II) mezcla del precursor con H_3PO_4 (reciclado y fresco), III) tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 100 y 200°C, manteniendo la temperatura aproximadamente 1 h, seguido de un nuevo tratamiento térmico hasta 400-500°C y manteniendo esta temperatura por 1 h, y IV) lavado, secado y clasificación del carbón activado y reciclado de H_3PO_4 . La proporción H_3PO_4 : precursor más empleada suele ser 1:5 (aunque proporciones diferentes dan lugar a carbones con distintas propiedades), el rendimiento en carbón activado suele ser del 50% [22].

La activación química con KOH se desarrolló durante los años 70 para producir los denominados “carbones superactivados” con superficies específicas del orden de los 3000 m^2/g . A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles para la activación con KOH son aquellos de bajo contenido en compuestos volátiles y alto contenido en carbono como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. En esta activación el KOH se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física, en proporciones entre 2:1 y 4:1. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero a temperaturas bajas, pero superiores a los

200°C (que se utiliza sólo para evaporar el agua y dispersar el KOH) y el segundo entre 700 y 900°C [22].

2.4.7 Propiedades físicas de carbón activado

El carbón activado posee una estructura microcristalina, esta estructura que presenta el carbón activado da lugar normalmente a una distribución de tamaño de poro que se origina en la etapa de activación. La estructura porosa está conformada por una distribución de poros, los cuales se deben a las láminas de grafito con diversos defectos estructurales y apilados de forma desordenada. Las cavidades resultantes del apilamiento de las láminas constituyen la porosidad del carbón, siendo ésta la responsable de su elevada área específica. La mayoría de los carbones activados comerciales tienen áreas específicas entre 500 y 1,500 m²/g. De acuerdo con la IUPAC se pueden distinguir tres tipos de clasificación de poros según la distancia entre las paredes de un poro en forma de ranura: microporos para los que la anchura no excede 2 nm, mesoporos con anchura entre 2 y 50 nm y macroporos con anchura superior a 50 nm [24].

2.4.8 Propiedades químicas de carbón activado

El carbón activado contiene también pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, azufre e hidrógeno que están unidos químicamente en forma de diversos grupos funcionales tales como carbonilo, carboxilo, fenol, lactona, quinona y grupos éter. Estos óxidos superficiales a veces se derivan de la materia prima o se pueden formar durante o después del proceso de activación por la acción del aire o del vapor de agua [25].

Las propiedades adsorbentes de los carbones activados, determinados por su naturaleza química, son debidas a que contienen en su estructura pequeñas cantidades de heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno; lo que permite que sustancias polares sean débilmente retenidas sobre la superficie del carbón activado. Esto es debido a

que los átomos de carbono situados en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible ya que no están saturados de átomos de carbono y poseen electrones libres. Estos sitios están normalmente unidos a heteroátomos dando lugar a grupos funcionales superficiales que pueden modificar sus propiedades adsorbentes. De estos grupos superficiales, los que contienen oxígeno son los más usuales. Debido al área relativamente alta de fin de plano de los carbones activados, se presenta una fuerte propensión a quimisorber oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales [25].

Este proceso de oxidación es más significativo en carbones activados tratados a altas temperaturas. El contenido superficial del oxígeno no se debe sólo a reacciones con oxígeno, sino que puede reaccionar con otros gases o disoluciones oxidantes. Así, la superficie del carbón activado se conforma por oxidación con diferentes agentes oxidantes para crear grupos oxigenados superficiales o mediante su eliminación por tratamiento térmico [26].

Los átomos de carbono de los planos basales poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos [25].

La química superficial del carbón activado tiene una naturaleza anfótera debido a la coexistencia de grupos superficiales ácidos y básicos. Que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos y de la fuerza como ácido o base de éstos. El contenido de heteroátomos también puede modificar las propiedades ácido-base de las disoluciones que se ponen en contacto con el carbón o puede aumentar la acidez superficial posibilitando su actuación como catalizador. El que un carbón sea globalmente

ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza ácida o básica de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa [25].

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos; mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (PCC, pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero) tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario si el $\text{pH} < \text{pHPCC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones [22].

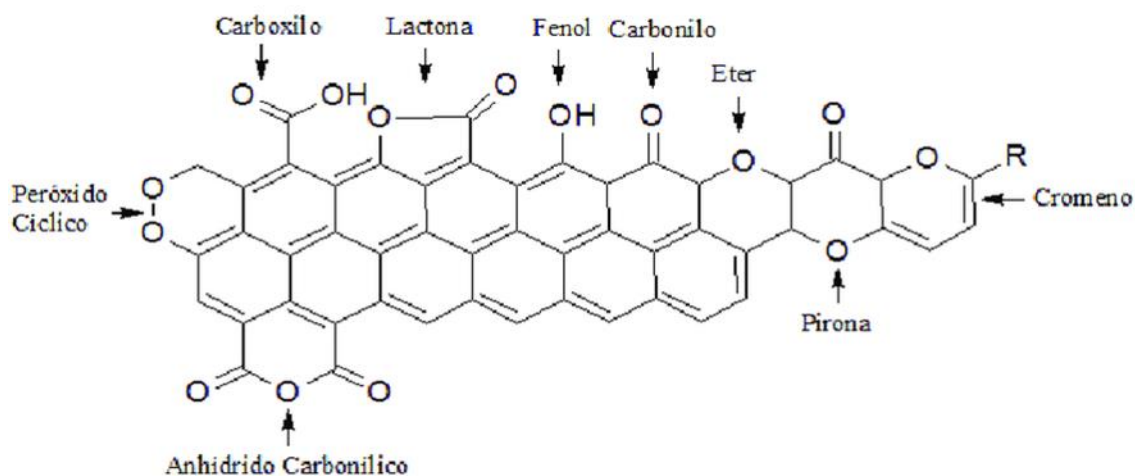


Figura 2.17 Grupos funcionales presentes en la estructura del plano grafénico del carbón activado.

2.4.9 Mecanismos de adsorción

El uso del carbón activado es una alternativa muy interesante para la depuración de aguas residuales y aguas destinadas al consumo humano. La adsorción de compuestos aromáticos en disolución acuosa por carbones activados ha sido ampliamente estudiada; sin embargo, para mejorar su eficiencia en el proceso de eliminación de estos contaminantes es necesario conocer el mecanismo responsable del mismo. Existe una cierta controversia con relación al mecanismo que gobierna este proceso por lo que se han propuesto diferentes mecanismos como:

- La existencia de interacciones entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado [27].
- Formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los grupos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como donantes, y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor [27].
- Establecimiento de interacciones electrostáticas/interacciones π y formación de enlaces por puente de hidrógeno [27].

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el equilibrio de adsorción individual y binario de AC y ACG sobre CAG. Adicionalmente, se realizó un estudio a profundidad sobre los mecanismos de transferencia de masa presentes durante la adsorción de ambos compuestos.

Los experimentos de adsorción individual demostraron que el CAG posee alta afinidad para remover individualmente estos compuestos alcanzándose capacidades máximas de adsorción de 1.33 y 1.62 mmol/g para el AC y ACG, respectivamente. El mecanismo de adsorción involucrado durante la adsorción de ambos compuestos se atribuyó principalmente a interacciones π - π e interacciones electrostáticas atractivas a los valores de pH estudiados.

La adsorción binaria demostró que la presencia de AC o ACG durante la adsorción de ACG o AC; respectivamente, disminuye la capacidad de adsorción, siendo esta disminución más drástica para el AC. Así, los resultados revelaron que la adsorción de ambos compuestos es antagónica debido a que poseen mecanismos de adsorción idénticos.

La interpretación de los datos experimentales mediante la aplicación de modelos cinéticos evidenció que el modelo cinético de pseudo segundo orden interpretó de mejor manera los datos experimentales al compararse con el modelo cinético de pseudo primer orden. Además, se demostró que el valor de la constante cinética disminuye a medida que se incrementa la cantidad adsorbida en el equilibrio debido a la disminución de los sitios activos desocupados.

La aplicación de la ecuación de difusión intraparticular corroboró la presencia de diferentes resistencias a la transferencia de masa durante la adsorción de ambos compuestos.

Finalmente, la interpretación de los datos experimentales con modelos difusionales reveló que la velocidad de adsorción de ambos compuestos está gobernada por la difusión intraparticular. Para el AC, la difusión intraparticular a su vez está controlada por la difusión superficial, mientras que para el ACG ambos mecanismos de difusión son importantes (difusión superficial y difusión en el volumen del poro).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. Matuk, G.I. Puerta, N. Rodríguez, Impacto biológico de los efluentes del beneficio húmedo de café, (1998).
- [2] D. Zambrano, N. Rodríguez, U. López, Construya su tanque tina para la fermentación y el lavado de café, (2011).
- [3] J. J. L. Cilliers, V. L. Singleton, Characterization of the products of nonenzymic autoxidative phenolic reactions in a caffeic acid model system, *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 1298.
- [4] W. Chang, C. Hsieh, M. Hsiao, W. Lin, Y. Hung, J. Ye, Caffeic acid induces apoptosis in human cervical cancer cells through the mitochondrial pathway. *Taiwanese Journal of Obstetrics and Gynecology.* 49 (2010) 419-424.
- [5] F. PÉREZ-SOTO, L. GODÍNEZ-MONTOYA, E. FIGUEROA-HERNÁNDEZ, La producción y el consumo del café, (2015).
- [6] M.N. Clifford, *Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [7] Bioenciclopedia, Cafeto arábigo, 2019 1-1.
- [8] Centro de Estudios para el Desarrollo Rural Sustentable y la Soberanía Alimentaria, El café en México y perspectiva. CEDRSSA. (2018).
- [9] S. SIAP, Servicio de información agroalimentaria y pesquera, Reporte Especial Naranja. (2015).
- [10] Centro de Estudios de las Finanzas Públicas, El mercado de café en México, CEFP. (2001).
- [11] J. Braham, R. Bressani, *Pulpa De Café: Composición, Tecnología Y Utilización*, CIID, Ottawa, ON, CA, 1978.
- [12] Aguilar-Rivera N., Houbron E., Rustrian E., Reyes-Alvarado L. C., Papel amate de pulpa de café (*Coffea arabica*), 10 (2014) 103-103-117.
- [13] C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Rémésy, L. Jiménez, Polyphenols: food sources and bioavailability, *Am. J. Clin. Nutr.* 79 (2004) 727-747.
- [14] A. Farah, C.M. Donangelo, Phenolic compounds in coffee, *Brazilian journal of plant physiology.* 18 (2006) 23-36.

- [15] N. González de Colmenares, M. Ramos Niño, J. Bustamante, Contenido de ácidos clorogénicos y cafeína en hojas sanas de cultivares de café resistentes y no resistentes a *Hemileia vastatrix* Berk y Br: Chlorogenic acids and caffeine content in healthy leaves of coffee varieties resistant and non resistant to *Hemileia vastatrix*, *Anales de Botánica Agrícola (Venezuela)* v.6 p.5-11. (1999).
- [16] M. Gotteland, S. De Pablo, Algunas verdades sobre el café, *Revista chilena de nutrición*. 34 (2007) 105-115.
- [17] G. Kanimozhi, N.R. Prasad, Chapter 73 - Anticancer Effect of Caffeic Acid on Human Cervical Cancer Cells, (2015) 655-661.
- [18] R. Leyva-Ramos, *Manual Ingeniería De Adsorción*. , 2010.
- [19] R. Leyva-Ramos, Fundamentos de adsorción en sistemas liquido-sólido, Situación del arsénico en la Región Ibérica e Iberoamericana. Posibles acciones articuladas e integradas para el abatimiento del arsénico en zonas aisladas. Argentina: CYTED. (2010) 43.
- [20] F.R. Reinoso, The versatility of carbon materials, *Boletín del Grupo Español del Carbón*. (2017) 2-7.
- [21] D. Luna, A. González, M. Gordon, N. Martín, Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco, *ContactoS*. 64 (2007) 39-48.
- [22] C.J. van Oss, A review of: "Active Carbon." R.C. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoeckli; Marcel Dekker, New York, 1988. pp. 482, \$135.00, *J. Dispersion Sci. Technol.* 11 (1990) 323-323.
- [23] T.J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, 2006.
- [24] J.R. Rangel-Méndez, Adsorption of toxic metals from water using commercial and modified granular and fibrous activated carbons. Tesis de Doctorado, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, England. (2001).
- [25] A.L. Grisales Motato, W. Rojas Arrieta, Obtención de carbón activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales, (2016).
- [26] Wiley-VCH, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed., Ullmann's, 2011.
- [27] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.