



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

**“EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA
VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL
SOBRE MATERIALES DE CARBONO”**

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

PRESENTA:
IQ. ALBERTO SÁNCHEZ DIAZ

DIRECTORES:
DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DRA. ESTHER MARÍA JOSÉ BAILÓN GARCÍA



SAN LUIS POTOSÍ. S.L.P. AGOSTO DE 2021

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de beca otorgada por CONACyT 1008270.



Efecto del ultrasonido sobre la velocidad global de adsorción de Fenol sobre materiales de carbono por Sánchez Díaz Alberto se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

“EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE MATERIALES DE CARBONO”

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

PRESENTA:

IQ. ALBERTO SÁNCHEZ DIAZ

DIRECTORES:

**DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ
DRA. ESTHER MARÍA JOSÉ BAILÓN GARCÍA**

SINODALES:

Dr. Raúl Ocampo Pérez
Presidente

Firma

Dra. Erika Padilla Ortega
Secretaria

Firma

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo
Vocal

Firma

Dra. Esther María José Bailón García
Vocal

Firma



San Luis Potosí, S.L.P.
Agosto 2021



**Comité Académico del Posgrado
En Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas / UASLP
Presente:**

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría IQ. Alberto Sánchez Díaz, titulada “EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE LA VELOCIDAD GLOBAL DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE MATERIALES DE CARBONO”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para dar inicio a los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar tentativamente el próximo 24 de agosto a las 12:00 hrs. En el Auditorio Chico (G203), de la Facultad.

ATENTAMENTE

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Dra. Erika Padilla Ortega

**Dr. Nahum Andrés
Medellín Castillo**

**Dra. Esther María
José Bailón García**



DEDICATORIA

A mi Familia, motor y origen de todo lo que soy ahora. Con profundo amor les dedico el fruto de mi trabajo.

A mi Pareja y compañera de vida, Ana Elizabeth Luna Martínez. Todo éxito en mi vida te pertenece a ti también.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, la Vida y el Destino por haberme traído a este momento y darme la oportunidad de luchar por el mundo que quiero.

A mis padres por respaldar cada una de mis decisiones, apoyarme, ayudarme y darme la libertad de ser yo mismo.

A mi amada Luna por hacer de mi vida un emocionante y divertido proyecto y por convertir cada momento en un verdadero tesoro.

A mi hermano Homar por ser un apoyo fundamental en mi vida y por enseñarme que en la vida es necesario romper expectativas para crear tus propios caminos.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su ilustre apoyo, su paciencia y sobre todo por su confianza para permitirme llevar a cabo este proyecto.

A la Dra. Esther María José Bailón García por su apoyo y consejos en la realización de esta Tesis.

A mis sinodales, Dra. Erika Padilla Ortega y Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo por su apoyo en la revisión de esta tesis, sus consejos en la realización de esta.

A mis amigos Diego, Yesica y Claudia, un equipo insuperable. A Israel y Víctor amigos íntimos y confiables. A mis amigos miembros de Vuela Alto por todas las experiencias vividas y retos superados.

A todos los profesores que fueron parte de mi formación, gracias por ilustrarme y convertirme en quien soy ahora.

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)

CVU No. 1008270

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Granada, España

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

A la Dra. Esther María José Bailón García por su apoyo en la parte de caracterización de los materiales adsorbentes presentes en este artículo.

A mis compañeros del grupo de investigación PAO's por capacitarme en el uso de los equipos de laboratorio y apoyarme en la parte experimental.

RESUMEN

El objetivo de esta Tesis fue investigar el equilibrio y velocidad de adsorción de fenol sobre una serie de pellets de carbón activado con diferentes características químicas y texturales en presencia de agitación convencional y ultrasonido de alta frecuencia. Adicionalmente, los datos de velocidad de adsorción se modelaron empleando un modelo de difusión en tres dimensiones para considerar la geometría del adsorbente y, así, esclarecer que la resistencia a la transferencia de masa se mejora en presencia de ultrasonido. La muestra original empleada, fue un carbón activado comercial preparado a partir de cáscara de coco, el cual fue sometido a un proceso de activación física con CO₂ a tiempos de 1, 2, 4 y 6 h. Estos materiales se caracterizaron químicamente, textural y morfológicamente empleando XPS, adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K, y microscopía electrónica de barrido. Los resultados demostraron que los materiales tuvieron un área específica de 997 a 1158 m²/g y un diámetro de microporo que va de 0.74 a 1.44 nm, ambos valores incrementaron conforme aumentó el tiempo de activación del material. Los datos de equilibrio de adsorción de fenol para los distintos materiales a 25°C y 45°C se correlacionaron de mejor manera con el modelo de Redlich-Peterson y mostraron que la capacidad de adsorción está directamente relacionada con la accesibilidad del fenol a la microporosidad del material, ya que se incrementó a medida que se aumentó la anchura promedio de los microporos. Por otra parte, los datos experimentales de velocidad de adsorción en presencia y ausencia de ultrasonido se correlacionaron con tres modelos de difusión (PVDM, PVSDM y SDM) con el objetivo de estimar el mecanismo de difusión gobernante. Para ambas estrategias, el modelo PVSDM mostró ser el más apropiado para ajustar los resultados experimentales pues considera la participación en paralelo de dos

mecanismos de difusión intraparticular: la difusión superficial y la difusión en el volumen del poro. También demostró que la difusión superficial tiene un impacto mucho mayor en el sistema, que la difusión en el volumen del poro, por lo cual es el mecanismo que gobierna la difusión intraparticular de fenol. Finalmente, se demostró que la presencia de ultrasonido favorece la velocidad global de adsorción. A manera de ejemplo, para la muestra PCA (sin modificación) y PCA-6 (con 6 horas de reactivación) la difusión superficial (D_s) tuvo un incremento de 138.6% y 76.7% respectivamente utilizando ultrasonido de 20kHz y 30% de amplitud, comparado con agitación convencional, esto también se refleja en el tiempo de equilibrio el cual se redujo un 43% y 44% respectivamente.

Palabras clave: adsorción, ultrasonido, carbón activado modificado, equilibrio de adsorción, cinética de adsorción.

ABSTRACT

The objective of this Thesis was to investigate the equilibrium and adsorption rate of phenol on a series of activated carbon pellets with different chemical and textural characteristics in the presence of conventional agitation and high frequency ultrasound. Additionally, the adsorption rate data were modeled using a three-dimensional diffusion model to consider the adsorbent geometry and, thus, to clarify which mass transfer resistance is enhanced by the presence of ultrasound. The original sample used was a commercial activated carbon prepared from coconut shell, which was subjected to a physical activation process with CO₂ at times of 1, 2, 4 and 6 h. These materials were chemically, texturally and morphologically characterized using XPS, N₂ adsorption at 77 K and CO₂ adsorption at 273 K, and scanning electron microscopy. The results showed that the materials had a surface area ranging from 997 to 1158 m²/g and a micropore width between 0.74 and 1.44 nm, both values increased as the activation time augmented. The phenol adsorption equilibrium data for the different materials at 25°C and 45°C correlated best with the Redlich-Peterson model, and showed that the adsorption capacity is directly related to the accessibility of phenol towards the microporosity of the material, since it increased as the average width of the micropores augmented.

On the other hand, the experimental adsorption rate data in the presence and absence of ultrasound were correlated with three diffusion models (PVDM, PVSDM and SDM) to estimate the governing diffusion mechanism. In general, the PVSDM model proved to be the most appropriate to fit the experimental results as it considers the parallel participation of two intra-particle diffusion mechanisms. It also showed that surface diffusion has a much greater impact on the system than pore volume diffusion, thereby being the mechanism that governs the intraparticle diffusion of phenol.

Finally, it was demonstrated that the presence of ultrasound favors the overall adsorption rate. As an example, for the PCA sample (without modification) and PCA-6 (with 6 hours of reactivation) the surface diffusion (SD) had an increase of 138.6% and 76.7% respectively using ultrasound of 20kHz and 30% amplitude, compared to conventional agitation, this is also reflected in the equilibrium time which was reduced by 43% and 44% respectively.

Keywords: adsorption, ultrasound, modified activated carbon, adsorption balance, adsorption kinetics.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	3
2.1 CARBÓN ACTIVADO	4
2.2 EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN	8
2.2.1 Adsorción	8
2.2.2 Velocidad de adsorción	9
2.3 GENERALIDADES DEL ULTRASONIDO.....	11
2.3.1 Aplicaciones del ultrasonido.....	13
CAPITULO 3. EFECTO DEL ULTRASONIDO SOBRE EL EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE PELLETS DE CARBÓN ACTIVADO	16
3.1 INTRODUCCIÓN.....	16
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.2.1 Adsorbato	21
3.2.2 Adsorbente	23
3.2.2.1 XPS.....	24
3.2.2.2 FESEM	24
3.2.2.3 Isotermas de adsorción de N ₂ y CO ₂	25
3.2.3 Obtención de los datos de equilibrio de adsorción	25
3.2.3.1 Modelo de Langmuir	27
3.2.3.2 Modelo de Freundlich.....	27
3.2.3.3 Modelo de Redlich-Peterson	28
3.2.3.4 Desviación estándar normalizada	29
3.2.4 Obtención de los datos de velocidad de adsorción en ausencia y presencia de ultrasonido	29

3.2.5 Modelado matemático de la velocidad de adsorción	32
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.3.1 Activación Física del Carbón activado.	34
3.3.2 Morfología de la superficie	37
3.3.3 Propiedades texturales de los carbones activados.....	39
3.3.5 Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)	44
3.3.6 Equilibrio de adsorción	48
3.3.7 Velocidad de adsorción	54
3.3.7.1 Interpretación de los datos experimentales con el modelo PVDM.....	56
3.3.7.2 Aplicación de los modelos PVSDM y SDM.....	58
3.3.7.3 Efecto de la velocidad de agitación en ausencia y presencia de ultrasonido sobre la velocidad global de adsorción	66
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFIA	83
ANEXO: NOMENCLATURA	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Representación esquemática de la estructura del grafito. 3

Figura 2. 2. Representación esquemática de la estructura de un carbón activado..... 4

Figura 2. 3. Ionización de los grupos funcionales presentes en el carbón activado en función del pH del medio. 7

Figura 2. 4. Ciclo de vida de una burbuja de cavitación 12

Figura 3. 1. Diagrama de distribución de especies del fenol..... 22

Figura 3. 2. Diagrama esquemático para la obtención de los adsorbentes modificados con CO₂..... 24

Figura 3. 3. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de equilibrio de adsorción de Fenol sobre los diferentes adsorbentes..... 26

Figura 3. 4. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de velocidad de adsorción sin asistencia de ultrasonido..... 31

Figura 3. 5. Diagrama esquemático para la obtención de los datos de velocidad de adsorción con asistencia de ultrasonido..... 31

Figura 3. 6. Diagrama esquemático de la aplicación del modelo general de difusión. 33

Figura 3. 7. Diagrama de equilibrio de la reacción de Boudouard con exceso de carbón. 34

Figura 3. 8. Equilibrio de la reacción de Boudouard: Variaciones de la concentración de CO. 35

Figura 3. 9. Micrografías de las muestras PCA (a, d, g), PCA-2 (b, e, h) y PCA-6 (c, f, i) a 10, 500 y 10000 aumentos, respectivamente. 38

Figura 3. 10. Isotermas de adsorción de N ₂ a a) 77 K y b) CO ₂ a 273K, respectivamente.	40
Figura 3. 11. Variación de las propiedades texturales a) S _{N2} , b) S _{mic} , c) W _{0.95} , d) W _o (N ₂), e) W _{meso} y f) L _o (N ₂) en función del tiempo de reactivación.	43
Figura 3. 12. Distribución de tamaños de poro obtenida mediante la aplicación del modelo 2D-NLDFT.	44
Figura 3. 13. Deconvolución de los espectros XP para las regiones O1s: a) PCA, b) PCA-2 y c) PCA-6 y región C1s: a) PCA, b) PCA-2 y c) PCA-6.	47
Figura 3. 14. Isotherma de adsorción de Fenol sobre los distintos carbones activados a 25°C.	48
Figura 3. 15. Variación de la máxima capacidad de adsorción de los distintos carbones (PCA, PCA-1, PCA-2, PCA-4, PCA-6) a 25°C con distintas propiedades de textura.	49
Figura 3. 16. Isotherma de adsorción de Fenol sobre los distintos carbones activados a 45°C.	50
Figura 3. 17. Curvas de decaimiento de la concentración de fenol para las muestras a) PCA y b) PCA-6. Las líneas representan la predicción del modelo PVDM.	58
Figura 3. 18. Curvas de decaimiento de la concentración de Fenol sobre la muestra a) PCA y b) PCA-6. Las líneas representan la predicción del modelo PVSDM.	59
Figura 3. 19. Variación de D _s respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio (q _e) para los diferentes materiales adsorbentes.	60
Figura 3. 20. Evolución de los perfiles de concentración de fenol durante su adsorción en la muestra PCA para el Exp. 5.	61

Figura 3. 21. Evolución de la magnitud y dirección de a) N_{AS} y b) N_{AP} durante la adsorción de Fenol para el Exp. 5..... 62

Figura 3. 22. Evolución de SDCP% durante la adsorción de Fenol para el Exp. 5. 63

Figura 3. 23. Curvas de decaimiento de la concentración de fenol sobre las muestras a) PCA b) PCA-6, junto con la predicción del modelo SDM (a PCA y b PCA-6) 65

Figura 3. 24. Comparación del valor de D_s obtenido con el modelo PVSDM con el modelo SDM en función de la cantidad adsorbida en el equilibrio para a)PCA y b) PCA-6. 66

Figura 3. 25. Cinéticas de adsorción de Fenol a 500 mg/L sobre PCA a 25°C variando las revoluciones de agitación con modelado PVSDM. 67

Figura 3. 26. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de Fenol a una concentración inicial de 700 mg/L sobre PCA con y sin asistencia de Ultrasonido ajustado al modelo PVSDM. 70

Figura 3. 27. Curvas de decaimiento de la concentración en la adsorción de Fenol a una concentración inicial de 700 mg/L sobre PCA-6 con y sin asistencia de Ultrasonido ajustado al modelo PVSDM. 71

Figura 3. 28. Resultados de la Difusión superficial aplicando el modelo PVSDM a los resultados de adsorción de Fenol sin ultrasonido y con asistencia de ultrasonido a 30% y 40% de amplitud. 73

Figura 3. 29. Resultados de la capacidad de adsorción en el equilibrio aplicando el modelo PVSDM a los resultados de adsorción de Fenol sin ultrasonido y con asistencia de ultrasonido a 30% y 40% de amplitud. 74

Figura 3. 30. Variación de la difusividad superficial respecto a q_e para PCA y PCA-6 con y sin implementación de ultrasonido. 75

Figura 3. 31. Variación del coeficiente de transporte externo de masa K_L con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 con y sin aplicación de ultrasonido. 76

Figura 3. 32. Variación de la capacidad de adsorción respecto a la concentración en equilibrio de fenol en los sistemas de adsorción con PCA y PCA-6, con y sin asistencia de ultrasonido. 77

Figura 3. 33. Variación del valor de difusividad superficial respecto a a) Diámetro promedio de microporo y b) Volumen de microporo de los distintos materiales adsorbentes con y sin presencia de ultrasonido. 78

Figura 3. 34. Análisis térmico de la influencia de ultrasonido sobre medios acuosos, con baño a temperatura constante y con diferentes amplitudes de onda (amp). 79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3. 1. Propiedades fisicoquímicas del fenol.	22
Tabla 3. 2a. Características texturales de los carbones activados. (área específica y volumen de microporos).	42
Tabla 3. 2b. Características texturales de los carbones activados. (Volumen de poros y tamaño de microporos).	42
Tabla 3. 3. Energías de enlace (eV) de las regiones C1s y O1s para las muestras PCA, PCA-2 y PCA-6.	46
Tabla 3. 4. Parámetros de las isothermas obtenidas de la adsorción de fenol a 25°C	52
Tabla 3. 5. Parámetros de las isothermas obtenidas de la adsorción de fenol a 45°C	52
Tabla 3. 6. Máximas capacidades de adsorción de Fenol en distintos materiales adsorbentes reportadas en la literatura.	53
Tabla 3. 7. Condiciones experimentales y tiempos de equilibrio alcanzados durante la adsorción de fenol sobre los distintos adsorbentes a $T = 25^{\circ}\text{C}$	55
Tabla 3. 8. Parámetros del ajuste del modelo PVSDM.	64
Tabla 3. 9. Resultados del modelado de los resultados experimentales de la adsorción de Fenol sobre pellets de carbón con asistencia de ultrasonido y con distintas velocidades de agitación.	72

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico que ha ganado importancia en los últimos años gracias a su aplicación para la eliminación de diversos contaminantes en solución acuosa. Mas aun, esta tecnología es de fácil implementación, flexible y requiere bajos costos energéticos. No obstante, una de las principales limitantes al momento de implementar sistemas de adsorción es el gran volumen requerido para los equipos del sistema, esto gracias a la baja velocidad de adsorción de la mayoría de los adsorbentes. Por lo tanto, desde hace algunos años se han buscado métodos para mejorar la cinética de adsorción y, al mismo tiempo, reducir los grandes volúmenes de los equipos.

El ultrasonido de baja frecuencia se utiliza actualmente en proceso industriales para múltiples tareas que van desde la eliminación de impurezas en diversos metales [1], para encontrar desperfectos en equipos y tuberías [2], y actualmente se estudia su contribución para mejorar la velocidad de adsorción debido a las ventajas de acción mecánica y cavitación acústica que genera este tipo de onda sobre la transferencia de masa. A pesar de que existen estudios que justifican la implementación del ultrasonido para mejorar la cinética de adsorción en determinados sistemas, no hay muchos estudios que expliquen cuál de los fenómenos involucrados en el proceso de adsorción es el que se beneficia con la presencia del ultrasonido.

Los materiales de carbono se encuentran entre los adsorbentes más utilizados en la industria debido a su estructura porosa interna y su gran área específica, así como su fácil manipulación para agregar grupos funcionales. En los últimos años el estudio de este material se ha enfocado a su producción en base a precursores abundantes y económicos como son subproductos agrícolas [3]. En diversos artículos se ha estudiado la efectividad de los

materiales de carbono para la adsorción de fenol en el agua, el cual es un contaminante proveniente de la industria del petróleo y petroquímica y es común en aguas residuales.

En este estudio se busca dar respuesta a la pregunta ¿Cómo beneficia el ultrasonido la velocidad global de adsorción y que mecanismos de transferencia de masa se potencian?

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

El carbono como elemento tiene un número atómico de 6 y presenta la siguiente configuración electrónica $[\text{He}]2s^2 2p^2$. Los átomos de este elemento pueden tener hasta tres tipos de hibridación de orbitales, los cuales son sp^3 , sp^2 y sp . Estos tipos de hibridación dan lugar a las estructuras básicas del carbono, las cuales son: diamante (hibridación sp^3) con estructura tetraédrica, grafito (hibridación sp^2) con estructura trigonal plana y carbonos (hibridación sp) con estructura lineal. El diamante presenta además de su estructura tetraédrica una estructura cúbica centrada en las caras, además, la lonsdaleíta también tiene hibridación sp^3 y está constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo wurtzita, pero esta estructura es mucho menos frecuente [4].

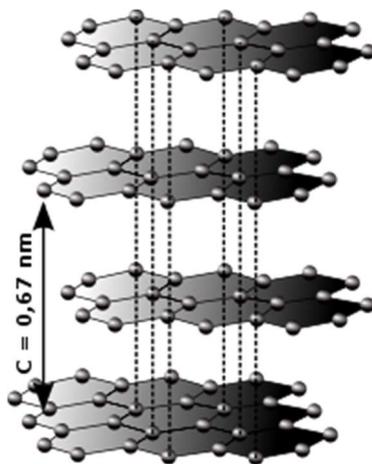


Figura 2. 1. Representación esquemática de la estructura del grafito.

En el grafito, los átomos de carbono están colocados en forma de láminas, por lo que cada átomo está rodeado de otros 3 a una distancia de 0.142 nm. Las láminas se sitúan de forma paralela en su estructura cristalina teniendo una distancia entre ellas de 0.335 nm. Esta distancia se puede considerar grande para que exista un verdadero enlace por lo que se deduce que estas láminas están unidas por fuerzas más débiles [5]. Gracias a que los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 , estos se pueden unir a otros átomos de carbono formando

un plano y a su vez formando ángulos de 120° con los otros átomos, dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen una lámina. Las láminas de grafito son eléctricamente neutras y están unidas a las dos inmediatas mediante fuerzas de van der Waals. La estructura química del carbón activado puede definirse como una forma bruta de grafito, con una estructura amorfa aleatoria altamente porosa con poros de distintas dimensiones, desde cavidades y huecos visibles hasta otros de dimensiones moleculares [6].

2.1 CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado puede considerarse una combinación armónica de la estructura del diamante y el grafito, pues durante mucho tiempo se consideraron carbones amorfos, sin embargo, ahora se sabe que tiene una estructura microcristalina que de acuerdo con su forma de preparación se asemeja más a la estructura del grafito [7].

Un carbón activado está constituido por microcristales elementales en el que los planos hexagonales no están bien orientados, sino solapados o desplazados unos de otros por lo que aparentan tener una estructura desordenada. Esta diferencia estructural con el diamante o el grafito es lo que le permite al carbón activado tener una mayor extensión de superficie accesible para moléculas que desean adsorberse.



Figura 2.2. Representación esquemática de la estructura de un carbón activado.

El carbón activado se puede definir como un material de origen biológico que se prepara de forma artificial dotándolo de una estructura porosa. Su característica más importante es su capacidad adsorbente debido a su estructura porosa [8], sin embargo, las propiedades de cada carbón dependen en gran medida del material precursor, ya que este determina de forma esencial las características estructurales del carbón activado [9]. Ya se ha podido demostrar que existen una gran cantidad de materiales biológicos con los cuales se puede sintetizar el carbón activado, algunos de estos son el hueso y orujo de aceituna, la madera de olivo, la cáscara de almendra, el hueso de melocotón, el hueso de ciruela, el hueso de albaricoque y el hueso de cereza; estos son subproductos agrícolas que proporcionan carbones activados granulares que presentan características similares a los utilizados directamente en la industria [10-15].

La importancia de utilizar subproductos agrícolas para la elaboración de carbón activado radica en que tiene un costo de materia prima muy bajo y a la vez muy abundante, a la vez que puede ser elaborado cerca las industrias que van a comprarlo.

Existen dos procesos de activación: activación física [16], y activación química.

Activación física. La activación física o térmica involucra dos etapas, la carbonización del precursor a temperaturas entre 400°C y 900°C en atmósfera inerte y la activación del char resultante en presencia de agentes gasificantes. Algunos agentes activantes pueden ser dióxido de carbono o vapor de agua [17]. Durante la etapa de carbonización la mayoría de los heteroátomos del precursor, como O, H y N, son liberados como especies volátiles, con lo que se produce un enriquecimiento en carbono y un aumento de la aromaticidad, comparado con el precursor. Debido a la masa liberada, este incremento de la aromaticidad está acompañado de un aumento de la microporosidad incipiente, ya que las capas aromáticas están entrecruzadas de forma aleatoria e irregular, dejando intersticios.

Estos intersticios se llenan con material tipo alquitrán o productos de descomposición que bloquean la estructura. Esta estructura es la que se desarrolla y mejora durante la activación. Durante la etapa de activación tiene lugar la reacción entre los átomos de carbono y el gas utilizado en la activación. En términos sencillos, la activación física es un proceso de gasificación selectiva de átomos de carbono, donde no todos los átomos tienen la misma reactividad. Suele considerarse que hay dos etapas diferenciadas, una primera, en la que se gasifica todo el material desorganizado, y una segunda, en la que se abren los poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados.

La activación química involucra una etapa inicial de impregnación del agente activante. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado a una temperatura inferior a 100°C. En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido, por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire en un rango de temperaturas entre 400°C y 900°C. En esta etapa, el agente químico deshidrata la materia prima y se incrementa el grado de aromatización del carbón, creando la estructura porosa tridimensional. Posteriormente, se necesita una etapa de lavado para eliminar el exceso de agente activante. Algunos químicos que pueden implementarse en esta etapa son cloruro de zinc, cloruro de aluminio o ácido fosfórico [18].

En la elaboración de carbón activado se busca mantener un equilibrio entre los poros de transporte y los poros de adsorción, o lo que es lo mismo, hay que buscar un elevado transporte del adsorbato hasta los sitios activos, y por supuesto, tener suficientes sitios activos para cumplir con la capacidad de adsorción deseada.

Varios estudios se han realizado para explicar el mecanismo de adsorción de los compuestos orgánicos sobre carbón activado, obteniéndose lo siguiente [19]:

La interacción entre los compuestos aromáticos y la superficie del carbón involucra fuerzas dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del adsorbato y los electrones π de los planos grafénicos de la superficie del carbón activado. Así, los grupos funcionales, tanto del adsorbato como del carbón activado, que sean activantes (donadores de electrones) potenciarán el proceso de adsorción; por el contrario, los grupos desactivantes (aceptores de electrones) disminuirán la adsorción. Por lo tanto, debido a que, en general, los grupos funcionales de oxígeno del carbón presentan propiedades desactivantes, retiran electrones de la banda π de la superficie del carbón activado; por consiguiente, un incremento en la concentración de los mismos provocará una disminución en la capacidad de adsorción del carbón activado.

Otro mecanismo de adsorción de los compuestos orgánicos es la formación de un complejo donador-aceptor que involucra a los complejos superficiales tipo carbonilo, los cuales actúan como donantes y el anillo aromático del compuesto orgánico que actúa como aceptor.

2.2 EQUILIBRIO Y VELOCIDAD DE ADSORCIÓN

2.2.1 Adsorción

La adsorción, de acuerdo con el “Compendium of chemical terminology” IUPAC de 1997, se define como un fenómeno que involucra el incremento de la concentración de masa de un adsorbato (ya sea gas o líquido) en la superficie de un material adsorbente (generalmente un sólido). Este proceso ocurre en la región entre dos fases, conocida como interfase y puede ser del tipo gas-sólido o líquido-sólido [21].

La adsorción, de igual forma, es el resultado de la aparición de fuerzas moleculares en la superficie de un adsorbente. Cuando el adsorbente se somete en la fase líquida o gaseosa, se producen interacciones para compensar las fuerzas intermoleculares, mediante la atracción de moléculas presentes en esta fase.

De acuerdo con la naturaleza del proceso de adsorción existen dos tipos:

- 1- Adsorción física o fisisorción. Este proceso es reversible e involucra interacciones físicas débiles como las fuerzas electrostáticas y las fuerzas de Van der Waals, entre las partículas que se adsorben y la superficie del adsorbente.
- 2- Adsorción química o quimisorción. Este proceso, por lo general irreversible, es el resultado de una interacción química (del mismo tipo de un enlace químico) entre la superficie del material adsorbente y el adsorbato. En muchos procesos ambos tipos de adsorción ocurren a la vez.

Existen dos tipos de adsorción, la adsorción gas/sólido y líquido/sólido. Ambos tipos se pueden clasificar según el tipo de interacción que produce la separación y si el proceso ocurre en fase dinámica o estática.

Existen varios factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido, como son: la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, contenido de cenizas, grupos funcionales), la naturaleza del adsorbato (pKa, grupos funcionales presentes, polaridad, peso molecular y tamaño de molécula) y, por último, las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la concentración del adsorbato.

2.2.2 Velocidad de adsorción

La mayoría de los adsorbentes comerciales usados en el proceso de adsorción son materiales porosos, los cuales poseen altas capacidades de adsorción y grandes áreas

específicas lo que resulta en una amplia distribución de tamaños de poro. Las moléculas de adsorbato que se encuentran en el seno de la solución deben difundirse dentro de las partículas para llegar a los sitios activos donde se adsorben. Dependiendo de la estructura del adsorbente, varios tipos de mecanismos de difusión pueden ser el mecanismo controlante del proceso, o algunas veces dos o tres mecanismos pueden ser importantes. Varios autores han concordado que los dos principales mecanismos de difusión intraparticular en fase líquida son: la difusión en el volumen del poro y la difusión superficial [22, 23]. Así, la velocidad global de adsorción de un soluto o adsorbente desde la solución hasta los sitios activos de un adsorbente poroso, puede ser interpretada por un modelo que considera tres etapas [24].

El mecanismo del fenómeno de adsorción ocurre en tres etapas las cuales pueden ser las etapas controlantes de la velocidad de adsorción:

- 1- Transferencia de masa externa: Esta fase consiste en que la partícula que se convertirá en adsorbato se aproxima a la superficie del adsorbente atravesando el medio.
- 2- Transferencia de masa interna: denominada también difusión intraparticular. Esta etapa se ve afectada por la morfología del material adsorbente y puede mejorarse con incrementos de temperatura o aumentando el área específica del material adsorbente.
- 3- Adsorción: El adsorbato queda retenido en los sitios activos. Este puede desplazarse sobre la superficie del poro a través de la difusión superficial [25].

De las etapas anteriores, la difusión intraparticular en la mayoría de los casos es la etapa controlante en la velocidad de adsorción, de este punto se origina la idea de que deban

buscarse soluciones para incrementar la velocidad de adsorción al interior de los poros como lo es la aplicación del ultrasonido.

2.3 GENERALIDADES DEL ULTRASONIDO

Al aplicar una fuerza sobre cierto objeto con propiedades elásticas se va a generar sobre él una deformación, la cual se va a producir en forma de una compresión o de elongación. La deformación se transmitirá a través del cuerpo de dicho objeto en forma de un movimiento ondulatorio u onda elástica [26]. Esta vibración hace que se impulse el medio alrededor de él, de manera que el medio copia el movimiento ondulatorio del objeto, produciendo la transmisión de la onda a través de éste. La onda al propagarse por el medio presenta una frecuencia característica, si esta frecuencia se encuentra en el rango audible por el humano, podemos detectarla a través del oído como sonido. El sonido se propaga generalmente en forma de ondas longitudinales que se irradian de la fuente de origen en forma radial. Para su propagación el medio debe tener ciertas características de densidad y temperatura que determinarán la velocidad del sonido emitido. La transmisión de ondas implica transferencia de energía a través del espacio [27].

La onda elástica va a tener un modelo sinusoidal, lo que significa una oscilación repetitiva y suave, que se modifica por distintas magnitudes variables, tales como la intensidad, la longitud, amplitud y la frecuencia. La intensidad de un sonido se define como la energía media que atraviesa la superficie en dirección perpendicular a la propagación de la unidad de onda en una unidad de tiempo. La longitud de onda se define como la distancia que existe entre cada repetición de la curva descrita por la onda (medida generalmente en nanómetros nm) y la frecuencia se define como la variable que considera al número de oscilaciones o ciclos que se generan en un segundo [26, 27]. La unidad que mide la frecuencia de las ondas se denomina Hercio (Hz), y se define como la frecuencia de un movimiento

vibratorio que ejecuta una vibración cada segundo [28]. El sentido de audición humano tiene capacidad de percibir ondas entre 16 Hz a 20 kHz. La aplicación, estudio y uso de las ondas con frecuencia mayor de 20 kHz corresponde al campo de la ultrasónica, rama de la acústica, la cual tiene una amplia gama de aplicaciones como en ingeniería mecánica, eléctrica y química, en biología, e ingeniería sanitaria, y en la medicina [29].

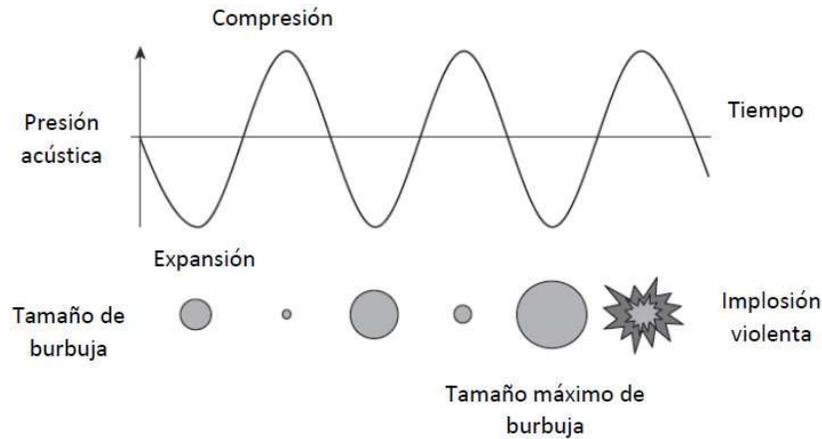


Figura 2. 4. Ciclo de vida de una burbuja de cavitación

Un transductor es un dispositivo capaz de transformar o convertir un determinado tipo de energía de entrada en otra de diferente a la salida. En el caso de los transductores de ultrasonido, la energía ultrasónica se genera en el transductor que contiene a los cristales piezoeléctricos. Éstos poseen la capacidad de transformar la energía eléctrica en sonido y viceversa, de tal manera que el transductor o sonda actúa como emisor y receptor de ultrasonidos, Existen varios tipos de transductores que difieren tan sólo en la manera en que están dispuestos sus componentes [30]. El fenómeno magnetostrictivo ocurre con ciertos materiales dieléctricos (mal conductor o aislante) denominados ferroeléctricos, los cuales tienen la capacidad de deformarse ante la presencia de un campo magnético aplicado en una dirección determinada. La intensidad de la deformación será proporcional al cuadrado de la magnitud del campo aplicado [29].

También, el ultrasonido crea un fenómeno energético cuando pasa a través de un medio líquido. El fenómeno consiste en una interacción entre las ondas del ultrasonido y el líquido generando un estado de excitación del gas disuelto conocido como cavitación acústica, caracterizado por la generación y evolución de microburbujas en el medio líquido. La cavitación se produce en los lugares dentro del volumen del líquido sometidas a presiones de alta amplitud que alternan rápidamente. Las burbujas crecen y alcanzan un tamaño crítico en el cual implosionan o colapsan liberando toda la energía acumulada (Figura 1.4.). Esta liberación produce lugares en el líquido con un incremento de temperatura instantáneo. Este incremento se disipa rápidamente sin generar un cambio importante de temperatura del líquido tratado. La energía liberada, así como el choque mecánico asociado al fenómeno de implosión afectan la estructura de los materiales situados en el microentorno. La interacción de las ondas del sonido con la materia altera la velocidad y atenuación de las ondas del sonido, favoreciendo mecanismos como el de absorción o dispersión [31].

2.3.1 Aplicaciones del ultrasonido.

El ultrasonido puede dividirse en dos categorías principales en función de su frecuencia e intensidad: baja y alta intensidad. El ultrasonido de baja intensidad (bajo poder, o baja energía) es considerado como aquel donde no se modifica el medio en el cual se expone el ultrasonido. El de alta intensidad (alto poder, alta energía) que se emplea en el tratamiento de desechos industriales, modifica el medio en o sobre el cual es aplicado. El ultrasonido de baja intensidad se utiliza en frecuencias mayores a 100 kHz con intensidades debajo de $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$. El ultrasonido de alta intensidad utiliza frecuencias entre 20 y 500 kHz e intensidades mayores $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ [32].

El ultrasonido de baja intensidad se puede utilizar para análisis y monitoreo no invasivos de diversos materiales alimenticios durante el procesamiento y almacenamiento

para garantizar una alta calidad y seguridad [32]. También se utiliza para tratamientos de diagnóstico, control de calidad, fenómenos de relajación, así como ecografías y aplicaciones terapéuticas [32, 33].

El ultrasonido de alta intensidad es destructivo e induce efectos sobre las propiedades físicas, mecánicas o químicas / bioquímicas de los alimentos. Estos efectos son prometedores en el procesamiento, conservación y seguridad de los alimentos. Esta tecnología emergente se ha utilizado como alternativa a las operaciones convencionales de procesamiento de alimentos para controlar la microestructura y modificar las características de textura de los productos grasos (sonocristalización), emulsionar, desespumar, modificar las propiedades funcionales de diferentes proteínas alimentarias, inactivar o acelerar la actividad enzimática para mejorar la vida útil y la calidad de los productos alimenticios, inactivación microbiana, congelación, descongelación, liofilización y concentración, secado y facilitación de la extracción de diversos alimentos y componentes bioactivos. También, se utiliza para tratamientos de procesamiento o estabilización de alimentos, así como rompimiento celular, permeabilización de membrana celular, cambios estructurales y fisicoquímicos y homogenización de emulsiones [32, 33].

También, se puede referir a las aplicaciones del ultrasonido de acuerdo con sus mecanismos de acción. Como por ejemplo la cavitación que es el mecanismo más utilizado del ultrasonido. Este mecanismo consiste en aprovechar la energía que se desencadena por la implosión de burbujas creadas por los cambios de presión en el líquido. Los procesos de desinfección, inactivación enzimática, homogeneización de emulsiones y mecanismos de transferencia de materia como la adsorción aprovechan este mecanismo [33].

Otros mecanismos son: i) la formación de radicales libres que consiste en la sonólisis del agua para producir iones (OH⁻) y (H⁺) y peróxido de hidrogeno que se aprovecha para

procesos de inactivación bacteriana y enzimática. ii) El mecanismo de choques micro-mecánicos intracelulares produce disrupción de las células y disminución del grosor de paredes celulares. iii) El mecanismo de generación de energía calórica y mecánica que se da por la propagación de la onda; decrece con la distancia al ser aplicado en material atenuante. Esta porción que es absorbida se traduce en calor. Esta energía se aprovecha en procesos con reacciones químicas que se favorecen con la temperatura y procesos con transferencia de materia. iv) El mecanismo de fuerza de radiación consiste en el movimiento o vibración local de un tejido por fuerza de radiación acústica y es aprovechada en Análisis clínicos. v) Por último, está el mecanismo de compresión y rarefacción que es una microcorriente acústica y se emplea para inactivación microbiana y enzimática [33].

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Se logró modificar un total de cuatro pellets de carbón activado sometidos a una reactivación durante diferentes tiempos en un horno a 850°C con una atmósfera de CO₂ durante un máximo de 6 horas llevando a cabo la reacción de Boundart. Los materiales resultantes mostraron tener distintas características texturales al material de origen PCA, pues el área específica del material pasó de ser 997 m²/g para el PCA a 1158 m²/g para el material PCA-6 (con el mayor tiempo de reactivación) esto representaría un incremento de 1.16 veces con respecto al valor inicial. De igual forma el diámetro promedio de microporo pasó de 0.74 nm para PCA a 1.44 nm para PCA-6 mostrando un incremento constante conforme aumenta el tiempo de reactivación del material.

Analizando las micrografías de los materiales se determinó que no existen diferencias morfológicas significativas, sin embargo, al aumentar el tiempo de reactivación del material se puede observar una superficie más rugosa debido posiblemente a la apertura de nuevos poros o al ensanchamiento de los ya existentes.

Se realizó un análisis de las isothermas de adsorción de los distintos materiales en la adsorción de Fenol. Las isothermas mostraron tener un comportamiento tipo L (subgrupo 2) de acuerdo con la clasificación de Giles [72]. Con el proceso de reactivación el valor de capacidad de adsorción a 25°C mostró un incremento lineal del 12.2%, 18.3%, 24.4% y 32.3% para las muestras PCA-1, PCA-2, PCA-4 y PCA-6 respectivamente. Esto concuerda con los resultados de las propiedades texturales de las muestras mencionados previamente, pues la capacidad de adsorción está relacionada directamente con la accesibilidad del fenol a la microporosidad del material. Los datos experimentales de equilibrio de adsorción se correlacionaron con el modelo de Redlich-Peterson.

Se lograron modelar apropiadamente los datos experimentales de los experimentos de velocidad de adsorción utilizando el modelo PVSDM programado en COMSOL. Este modelo considera la participación en paralelo de la difusión superficial y la difusión en el volumen del poro. También se demostró que la difusión superficial tiene un impacto mucho mayor en el sistema que la difusión en el volumen del poro, por lo cual es el parámetro que gobierna la velocidad de adsorción en el sistema.

Comparando los resultados de los experimentos de adsorción 5 y 25 (sin ultrasonido) con los experimentos 32, 33, 34 y 35 (con asistencia de ultrasonido) con los materiales PCA y PCA-6 con una concentración inicial cercana a 700 mg/L el equilibrio de adsorción no presentó una variación significativa, sin embargo, la velocidad de adsorción se vio enormemente favorecida pues para el adsorbente PCA (sin modificación) la difusión superficial paso de 1.337×10^{-7} cm²/s con agitación convencional a 3.19×10^{-7} cm²/s con asistencia de ultrasonido, de igual manera con PCA-6 la difusión superficial paso de 1.89×10^{-7} cm²/s con agitación convencional a 3.34×10^{-7} cm²/s con asistencia de ultrasonido.

La variación de la difusividad superficial con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 aparenta un comportamiento lineal tanto con agitación convencional como con asistencia de ultrasonido. Para PCA el aumento de D_s al incrementar q_e es mucho más pronunciado con la implementación de ultrasonido que con ausencia de este, por otro lado, para PCA-6 parece mantener la misma pendiente respecto a q_e con y sin implementación de ultrasonido.

Se analizó la variación del coeficiente de transporte externo de masa k_L con respecto a la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e para PCA y PCA-6 con y sin aplicación de ultrasonido, la tendencia muestra que al aumentar la q_e el valor de k_L disminuye de manera lineal manteniendo una pendiente similar en todos los casos.

Se analizó la variación de la difusividad superficial respecto al Diámetro promedio de microporo L_0 y Volumen de microporos W_0 , el análisis demostró que al aumentar L_0 y W_0 se puede apreciar un ligero aumento en la difusión superficial tanto con asistencia de ultrasonido como con agitación convencional, pero este aumento es mucho menor al que se tiene con la implementación de ultrasonido.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Aslan, E. Salur, A. Güneş, ÖS. Şahin, H.B. Karadağ, A. Akdemir, The Effect of Ultrasonic Cleaning Upon Mechanical Properties of Metal Matrix Composites, Transactions of the Indian Institute of Metals 74 (2021) 107-118.
2. H.J. Shin, R. Yi, J.L. Rose, Defect detection and characterization in power plant tubing using ultrasonic guided waves, Oxford and IBH Publishing Co Pvt Ltd, India, 1996.
3. 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).
4. R.B. Heimann, J. Kleiman, N.M. Salansky, Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes), Carbon 22 (1984) 147-156.
5. S. Ergun, Chemistry and Physics of Carbon 3 (1968) 211.
6. H.P. Boehm, R.W. Coughlin, Carbon 2 (1964) 1.
7. H. Juntgen, Carbon 15 (1977) 273.
8. M.M. Dubinin, Chemistry And Physics Of Carbons 2 (1966) 51 Ed. Marcel Dekker, Nueva York.
9. J. Biscoe, B.E. Warren, J. Appl. Phys. 13 (1942) 364.
10. F. Martinez Vilchez, Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1980).
11. V. Gomez Serrano, Tesis Doctoral, Uníversidad De Granada (1982).
12. C. Berenguer Merelo, Tesis Doctoral, Universidad De Granada (1980).
13. C. Prado Burguete, Tesina De Licenciatura, Universidad de Alicante (1983).
14. I. Perez Lledo, Tesina De Licenciatura, Universidad De Alicante (1985).
15. M.A. Muñecas Vidal, Tesina De Licenciatura, Universidad de Alicante (1985).
16. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier. Amsterdam (2006).
17. J.R. Dacey, The Solid-Gas Interface 2 (1967) 995 Ed. E.A. Flood, Arnold, Nueva York.
18. M.M. Dubinin, K. Cumutov, Physico-Chemical Fundamentals Of Antigas Protection, Voy. Akad. Khim (1936).

19. L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon* 27 (2000) 227-405.
20. L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon* 40 (2002) 2085-2100.
21. M. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of chemical terminology (1997).
22. R. Leyva-Ramos, C.J. Geankoplis, Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids, *Chemical Engineering Science* 40 (1985) 799-807.
23. M. Friedrich, A. Seidel, D. Gelbin, Kinetics of adsorption of phenol and indole from aqueous solutions on activated carbons : Kinetik der Adsorption von Phenol und Indol aus wäßrigen Lösungen an Aktivkohlen, *Chem. Eng. Process* 24 (1988) 33-38.
24. Leyva-Ramos, R. y Geankoplis, C. J., Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion., *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994) 262-271.
25. E. Mohamed, Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation., Tesis doctoral (2011).
26. M. Alonso, E. Finn, *Física 2* (1976) Fondo educativo Interamericano.
27. I. Encyclopaedia Britannica Publishers, *Enciclopedia hispanica* 1 (1995).
28. Real academia española, *Diccionario de la lengua española* (1991).
29. J. Blitz, *Fundamento de los ultrasonidos* (1969) Ed. Alambra, Madrid.
30. M.T. Van Holsbeeck, J.H. Introcaso, *Physical principles of ultrasound imaging, Musculoskeletal ultrasound* (2001) 1-2, 3, 4, 5, 6, 7.
31. J.A. Cárcel, J.V. García-Pérez, J. Benedito, A. Mulet, Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound, *Journal of Food Engineering* 110 (2012) 200-207.
32. T.S. Awad, H.A. Moharram, O.E. Shaltout, D. Asker, M.M. Youssef, Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review , *Food Research International* 48 410-427.
33. J. Delgado, *Aplicación del Ultrasonido en la Industria de los Alimentos, Publicaciones e Investigación* 6 (2012) 141.
34. I. Tubert, V. Talanquer, Sobre adsorción, *Educación Química* 8 (1997) 186-190.

35. J. Pis, J. Parra, G. de la Puente, F. Rubiera, J.A. Pajares, Development of macroporosity in activated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off, *Fuel* 77 (1998) 625-630.
36. M.T. Olguín, *Zeolitas Características y Propiedades* (2002).
37. G. Karthikeyan, B.V. Apparao, S. Meenaskshi, Defluoridation properties of activated alumina, *Proceedings of the 2nd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water* (1997) 78-82.
38. R. Epsztein, O. Nir, O. Lahav, M. Green, Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 372-378.
39. C. Tovar, Á Ortiz, L. García, Estudio del efecto de la temperatura, concentración inicial de contaminante y dosis de adsorbente en la remoción de Níquel (II) usando residuos agroindustriales, *Prospectiva* 18 (2020).
40. R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, N.A. Medellín-Castillo, M. Sánchez-Polo, Kinetic Modelling of Naphthalenesulphonic Acid Adsorption from Aqueous Solution onto Untreated and Ozonated Activated Carbons, *Adsorption Science & Technology* 27 (2009) 395-411.
41. H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3584-S3594.
42. N.U. Yamaguchi, A.J. Rubio, R. Bergamasco, Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies , *Rev. Ambient. Água* 14 (2019).
43. A. Demirdöven, T. Baysal, The Use of Ultrasound and Combined Technologies in Food Preservation, *Food Rev. Int.* 25 (2008) 1-11.
44. R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, T.J. Mason, D.J. Walton, Voltammetry in the presence of ultrasound: mass transport effects, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 775-784.
45. A. Patist, D. Bates, Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production, *Innovative Food Science & Emerging Technologies - INNOV FOOD SCI EMERG TECHNOL* 9 (2008) 147-154.
46. L.A. Zevallos, Evaluación del porcentaje de níquel recuperado proveniente de catalizador agotado del cracking de petróleo mediante lixiviación asistida por ultrasonido, *Tesis de Maestría* (2016).

47. Yesenia Campo-Vera, Mauricio Contreras-Lozano, Alfredo Ayala-Aponte, Efecto del pretratamiento con ultrasonido en las cinéticas de secado convectivo de la uchuva (*physalis peruviana*), *Sostenibilidad, Tecnología y Humanismo* 11 (2020).
48. P. Li, Z. Chen, L. Sheng, Determination of optimum operation conditions in an ultrasound assisted fibrous porous media drying process, *Appl. Therm. Eng.* 138 (2018) 394-402.
49. I. Korkut, M. Bayramoglu, Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil, *Renewable Energy* 116 (2018) 543-551.
50. S. Bhavani, D. Rambabu, M.V.B. Rao, M. Pal, Ultrasound assisted site-selective alkynylation of 2,3,5,6-tetrachloropyridines under Pd/CCu catalysis, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 4189-4196.
51. J.M. Costa, A.F.d. Almeida Neto, Ultrasound-assisted electrodeposition and synthesis of alloys and composite materials: A review, *Ultrason. Sonochem.* 68 (2020) 105193.
52. K. Muthoosamy, S. Manickam, State of the art and recent advances in the ultrasound-assisted synthesis, exfoliation and functionalization of graphene derivatives, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 478-493.
53. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 15-22.
54. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, L. Tifouti, C. Pétrier, Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 10 (2003) 109-114.
55. D.D. Milenković, P.V. Dašić, V.B. Veljković, Ultrasound-assisted adsorption of copper(II) ions on hazelnut shell activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 557-563.
56. Z. Heidarinejad, O. Rahmanian, M. Fazlzadeh, M. Heidari, Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound, *Journal of Molecular Liquids* 264 (2018) 591-599.
57. A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E.A. Dil, Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 1-12.
58. M. Ondarts, L. Reinert, S. Guittonneau, S. Baup, S. Delpoux, J. Lévêque, L. Duclaux, Improving the adsorption kinetics of ibuprofen on an activated carbon fabric

through ultrasound irradiation: Simulation and experimental studies, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 163-172.

59. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Micropore Analysis. In: Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* , Particle Technology Series 16 (2004).

60. F. Wu, B. Liu, K. Wu, R. Tseng, A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 21-27.

61. K. Foo, B. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm , *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10.

62. P. Basu, *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*, CRC Press, 2006.

63. T. Lindstad, M. Syvertsen, R.J. Ishak, The influence of alkalis on the boundouard reaction, In *Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress*, Cape Town, South Africa, 1–4 February 2004; SAIMM: Johannesburg, South Africa (2004).

64. M.Á Caro Rodríguez, *Simulación numérica de la gasificación de carbón en un lecho fluido burbujeante mediante un modelo euleriano-euleriano de dos fluidos* (2012).

65. P. Hock, M.A. Ahmad Zaini, Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal – a commentary, *Acta Chimica Slovaca* 11 (2018) 99-106.

66. C. Saka, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95 (2012) 21-24.

67. Q.L. Zhuang, T. Kyotany, A. Tomita, *Carbon* 32 (1994) 539.

68. S. Morales-Torres, *Materiales monolíticos avanzados de carbón para la eliminación de contaminantes orgánicos mediante procesos catalíticos de oxidación en fase gaseosa y líquida*, Universidad de Granada (2009).

69. C. Jiang, G.A. Yakaboylu, T. Yumak, J.W. Zondlo, E.M. Sabolsky, J. Wang, Activated carbons prepared by indirect and direct CO₂ activation of lignocellulosic biomass for supercapacitor electrodes, *Renewable Energy* 155 (2020) 38-52.

70. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.

71. C. Moreno-Castilla, M. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 38 (2000) 1995-2001.

72. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
73. R. Leyva-Ramos, J.H. Soto-Zufiiga, J. Mendoza-Barron, Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on to Activated Carbon. Effect of Solvent, Temperature and Particle Size, *Adsorption Science & Technology* 17 (1999) 533-543.
74. R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon, *Adsorption* 19 (2013) 945-957.
75. P.M. Álvarez, J. Jaramillo, V. Gómez-Serrano, Adsorption of phenol from aqueous solution by activated carbons derived from cherry stones, *Boletín del Grupo Español del Carbón* 42 (2016) 11-15.
76. E. García-Hernández, Efecto de la hidrodinámica sobre la predicción de la velocidad global de adsorción de fenol sobre tela de carbón activado, Tesis de Maestría (2020).
77. L.V. Pérez-Tomas, Estudio de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas en la remoción de nitrofenoles y clorofenoles., *La Remoción De Nitrofenoles Y Clorofenoles* (2017).
78. N.G. Rincón-Silva, W.M. Ramirez-Gomez, C. Mojica-Sánchez, Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H₃PO₄. Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa., *inycomp* 16 (2014).
79. G. Delgadillo Gamboa, M.R. Sun Kou, Adsorción de fenol con carbones activados preparados a partir de pepas de níspero de palo por activación química, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 75 (2009) 64-75.
80. E. Lorenc-Grabowska, Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons, *Adsorption* 22 (2016) 599-607.
81. T. Furusawa, J.M. Smith, Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12 (1973) 197-203.
82. E.E. Gonzo, L.F. Gonzo, Application of the Film-Pore Diffusion Model to the Sorption of Phenol onto Activated Carbons Prepared from Peanut Shells, *Adsorption Science & Technology* 26 (2008) 651-659.
83. R. Leyva-Ramos, Surface diffusion in liquid-filled pores of activated carbon., The Ohio State University. ProQuest Dissertations Publishing (1981).

84. D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, 1st ed., Imperial College Press, London, UK, 1998.

85. M. Suzuki, Adsorption Engineering, 1st ed., Elsevier, Japan, 1990.

ANEXO: NOMENCLATURA

C_A	Concentración de soluto (Fenol) en solución acuosa, mg L^{-1} .
C_{Ae}	Concentración de soluto (Fenol) en equilibrio, mg L^{-1} .
$C_{Ar} _{r=R}$	Concentración de soluto (Fenol) en $r=R$ en la partícula, mg L^{-1} .
$C_{AP} _{Bp-s}$	Concentración de soluto (Fenol) en interfase sólido-líquido, mg L^{-1} .
C_{AP}	Concentración de soluto (Fenol) dentro de la partícula, mg L^{-1} .
C_{A0}	Concentración inicial de soluto (Fenol) en solución acuosa, mg L^{-1} .
D_{AB}	Coefficiente de difusión de soluto (Fenol) en agua, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
D_{ep}	Coefficiente de difusión efectivo, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
D_s	Coefficiente de difusión superficial, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir, L g^{-1} .
K_F	Constante de la isoterma de Freundlich, $\text{L}^{n-1} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$.
k_L	Coefficiente de transporte externo de masa, cm s^{-1} .
k_1	Constante cinética de primer orden, s^{-1} .
k_2	Constante cinética de segundo orden, $\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$.
K_{RP}	Parámetro de Redlich-Peterson.
L_0	Tamaño de microporos por Dubinin-Radushkevich, nm
m	Masa de adsorbente, g.
n	Constante adimensional de la isoterma de Freundlich.
q	Capacidad de adsorción, mg g^{-1} .
q_e	Capacidad de adsorción en equilibrio, mg g^{-1} .

R	Radio de la partícula, cm.
r	Distancia radial, cm.
S	Área externa por unidad de masa de adsorbente, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.
t	Tiempo, s.
W_0	Volumen de microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
W_{meso}	Volumen de mesoporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
$W_{0.95}$	Volumen de poro por la ley de Gurvich, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
V	Volumen de la solución, L.
V_{mic}	Volumen de microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.
α_{RP}	Parámetro adimensional de Redlich-Peterson.
β_{RP}	Parámetro adimensional de Redlich-Peterson.
Δq_e	Desviación estándar normalizada de q_e , %.
ε_p	Fracción hueca de la partícula.
ε_{ma}	Fracción de macroporos en la partícula.
ρ	Densidad del fluido, kg m^{-3} .
ρ_p	Densidad de la partícula, g cm^{-3} .