



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de carbón activo a partir de residuos orgánicos para
la eliminación de colorantes presentes en aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: José Arturo Palomino Díaz

DIRECTORES: Rocío Maceiras Castro

Leticia Pérez Rial

CURSO ACADÉMICO: 2025-2026

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de carbón activo a partir de residuos orgánicos para
la eliminación de colorantes presentes en aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la valorización de residuos orgánicos, concretamente posos de café, mediante su transformación en materiales carbonosos con capacidad adsorbente para la eliminación de contaminantes presentes en aguas. Para ello, los posos de café se someten a un proceso de carbonización hidrotermal que permite obtener biochar. Este procedimiento posibilita convertir un residuo abundante, de bajo coste y escasa utilidad en un material carbonoso con potencial aplicación en procesos de tratamiento y depuración de aguas.

Una vez obtenido el biochar, este se somete a distintos procesos de activación e impregnación destinados a modificar su estructura interna. Estos tratamientos buscan incrementar el área superficial del material y favorecer el desarrollo de una red porosa adecuada para los procesos de adsorción. Posteriormente, los materiales obtenidos se caracterizan mediante diversos ensayos físico-químicos, entre los que se incluyen el cálculo de la densidad aparente, la densidad relativa o real, la porosidad, el análisis inmediato y elemental, el BET y la difracción de rayos X.

Finalmente, se evalúa la capacidad adsorbente de los materiales mediante ensayos de eliminación de azul de metileno en disolución acuosa, siguiendo la evolución de la concentración del colorante a lo largo del tiempo mediante técnicas de espectrofotometría. En conjunto, los resultados obtenidos permiten analizar la influencia de los distintos tratamientos de activación e impregnación sobre las propiedades del material y su eficacia en la eliminación de colorantes.

PALABRAS CLAVE

Biochar, Azul de metileno, Adsorción, Activación, Impregnación.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis tutoras Rocío Maceiras y Leticia Pérez por su implicación constante en el trabajo, así como su paciencia y esfuerzo dedicados, y por animarme en los momentos críticos del mismo, sabiendo sacar lo mejor de mí en cada una de las partes de este corto pero intenso camino.

Gracias a mis compañeros de laboratorio, por hacer esas tardes más amenas y por echarme una mano cuando la situación se me iba de control; y a mis compañeros de la camareta 102, Juan, Mariano y Nick, por mostrar interés a diario y hacer de la rutina algo menos monótono.

Gracias a mi familia, mi primera línea, por estar siempre ahí, a Luis por su constancia y cariño, a Lucía, Jaime y Carlota, por su preocupación y su apoyo incondicional, y sobre todo a mi madre, por confiar en mí cuando ni yo mismo lo hice, por no fallar nunca y por enseñarme día a día. Gracias a mi padre, por iluminarme el camino y llevarme de la mano por él, por cuidarme y por dejarme sentirle siempre tan presente.

Gracias a Mari, por preocuparse constantemente por mi asegurándose que todo va bien, por esas tapitas en su casa y esa sonrisa que no tiene precio. Gracias a todos los que ya no están, porque os debo lo mejor de mí, y sin duda esto no hubiese sido posible sin vosotros.

También quiero agradecer a mi pareja, por acompañarme cada uno de los días de este trabajo, los mejores y los no tan buenos, por su empatía y por estar a mi lado sin importar lo demás.

Por último, pero no por ello menos importante, quiero dar las gracias a mis amigos, los hijos de Emilio, por estar siempre al pie del cañón en todas, haciendo de los momentos malos, momentos no tan malos, y de los buenos los mejores.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	4
Índice de Tablas	6
Índice de Ecuaciones	7
1 Introducción y objetivos	8
1.1 Introducción	8
1.2 Objetivos	9
2 Estado del arte	11
2.1 Contaminación por colorantes en aguas residuales	11
2.1.1 Origen de los colorantes en efluentes industriales	11
2.1.2 Impacto ambiental y sanitario:	12
2.1.3 Necesidad de tratamientos específicos para su eliminación	13
2.2 Tecnologías existentes para el tratamiento de aguas coloreadas	13
2.2.1 Métodos físico-químicos	13
2.3 Adsorción como tecnología de tratamiento de aguas	16
2.3.1 Fundamentos del proceso de adsorción en fase líquida	16
2.3.2 Ventajas frente a otros tratamientos:	17
2.3.3 Papel del carbón activo como adsorbente de referencia y limitaciones del carbón activado comercial	18
2.4 Biochar como adsorbente sostenible	19
2.4.1 Definición de Biochar	19
2.4.2 Biochar obtenido a partir de diversos residuos orgánicos	19
2.4.3 Uso de biochar en la eliminación de colorantes	20
2.5 Activación del biochar para tratamiento de aguas	21
2.5.1 Activación física y activación química	22
2.5.2 Efecto general de la activación	22
2.5.3 Justificación de su uso en aplicaciones de tratamiento de aguas	23
2.6 Estudios cinéticos	24
3 Desarrollo del TFG	27
3.1 Obtención del biochar	28
3.1.1 Residuo seleccionado y pretratamiento	28
3.1.2 Biochar	28
3.2 Modificación del biochar	30
3.2.1 Activación del biochar	30
3.2.2 Impregnación del biochar	32
3.3 Ensayos de caracterización	32

3.3.1 Densidad aparente	33
3.3.2 Densidad relativa (o real)	33
3.3.3 Porosidad.....	34
3.3.4 Análisis inmediato.....	34
3.3.5 Análisis elemental	35
3.3.6 BET	35
3.3.7 Difracción de rayos X	36
3.4 Determinación del rendimiento	37
3.5 Eliminación de compuestos coloreados de las aguas.....	37
3.5.1 Recta de calibrado	37
3.5.2 Ensayos previos de adsorción	39
3.5.3 Ensayos de adsorción	41
3.5.4 Eficiencia de eliminación del compuesto coloreado	42
4 Resultados	44
4.1 Caracterización de los materiales	44
4.1.1 Análisis inmediato.....	44
4.1.2 Análisis elemental	46
4.1.3 Densidad y porosidad.....	47
4.1.4 BET	48
4.1.5 Difracción de Rayos X.....	52
4.2 Rendimiento.....	53
4.3 Estudio de eliminación del azul de metileno	55
4.3.1 Residuo de partida y biochar.....	55
4.3.2 Tratamiento con ácido clorhídrico (HCl).....	56
4.3.3 Tratamiento con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)	57
4.3.4 Tratamiento con cloruro de zinc ($ZnCl_2$)	58
4.3.5 Tratamiento con hidróxido de potasio (KOH)	59
4.4 Eficiencia de eliminación del colorante.....	60
4.5 Cinética.....	62
4.5.1 Biochar	62
4.5.2 Ácido clorhídrico (HCl)	64
4.5.3 Ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)	65
4.5.4 Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$)	67
4.5.5 Hidróxido potásico (KOH).....	68
5 Conclusiones	71
5.1 Conclusiones.....	71
5.2 Líneas futuras.....	72

6 Bibliografía.....73

Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales 80

Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales 81

Anexo III: Declaración del uso de inteligencia artificial.....82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Efluente coloreado por la industria textil [7].....	12
Figura 2-2 Impacto ambiental (Hecha con IA).....	13
Figura 2-3 Coagulación-Floculación [16]	14
Figura 2-4 PAO para tratamiento de aguas [21].....	15
Figura 2-5 Filtración por membranas [26]	16
Figura 2-6 Adsorción Física y Química (Hecha con IA)	17
Figura 2-7 Carbón activado (Hecha con IA)	19
Figura 2-8 Biochar a partir de residuos orgánicos (Hecho con IA)	20
Figura 2-9 Efecto de la activación (Hecho con IA).....	23
Figura 2-10 Estudio cinético en procesos de adsorción (Hecho con IA)	26
Figura 3-1 Diagrama de flujo del desarrollo	27
Figura 3-2 Posos de café	28
Figura 3-3 Reactor HTC	29
Figura 3-4 Estufa	29
Figura 3-5 Posos de café antes del tratamiento (izquierda) y biochar producido (derecha)	30
Figura 3-6 Picnómetro	33
Figura 3-7 Mufla	34
Figura 3-8 Muestras con distintas concentraciones de azul de metilo	38
Figura 3-9 Espectrofotómetro y estudio de adsorbancias.....	38
Figura 3-10 Recta de calibrado (concentración-longitud de onda)	39
Figura 3-11 Adsorción no deseada del azul de metileno por parte del material filtrante.....	40
Figura 3-12 Aspecto de la muestra tras el proceso de centrifugación.....	40
Figura 3-13 Inmovilización de los carbones activos	41
Figura 3-14 Lavado de "bolitas" de carbón activo	42
Figura 3-15 "Bolitas" y disolución en el agitador magnético.....	42
Figura 4-1 Comparación poros a) Posos de café y b) biochar.....	49
Figura 4-2 Comparación poros a) Activación HCl 3M y 5M y b) Impregnación HCl 3M y 5M	49
Figura 4-3 Comparación poros a) Activación C ₂ H ₂ O ₄ 0,3M y 0,5M, y b) Impregnación C ₂ H ₂ O ₄ 0,3M y 0,5M.....	50
Figura 4-4 Comparación poros a) Activación ZnCl ₂ 0,5M y 1,5M, y b) Impregnación ZnCl ₂ 0,5M y 1,5M.....	50
Figura 4-5 Comparación poros a) Activación KOH 2M y 6M, y b) Impregnación KOH 2M y 6M	50
Figura 4-6 Evolución del área superficial a) Activación y b) Impregnación	52

Figura 4-7 Difracción de rayos X a) Posos de café y biochar, b) Impregnación y activación con HCl, c) Impregnación y activación con $H_2C_2O_4$, d) Impregnación y activación con $ZnCl_2$, y e) Impregnación y activación con KOH	53
Figura 4-8 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno: a) Posos de café y b) Biochar	55
Figura 4-9 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno mediante HCl a) Activado 3M, b) Activado 5M, c) Impregnado 3M, y d) Impregnado 5M	56
Figura 4-10 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno usando $H_2C_2O_4$ a) Activado 0,3M, b) Activado 0,5M, c) Impregnado 0,3M, y d) Impregnado 0,5M.....	57
Figura 4-11 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno: $ZnCl_2$ a) Activado 0,5M, b) Activado 1,5M, c) Impregnado 0,5M, y d) Impregnado 1,5M.....	58
Figura 4-12 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno: KOH a) Activado 2M, b) Activado 6M, c) Impregnado 2M, y d) Impregnado 6M.....	59
Figura 4-13 Gráficas cinética (Biochar) a) Primer orden, y b) Segundo orden	62
Figura 4-14 Q calculado frente al experimental del biochar 15 mg/L	63
Figura 4-15 Gráficas cinética (HCl 3M ACTIVADO 15 mg/L) a) Primer orden, y b) Segundo orden	64
Figura 4-16 Q calculado frente al experimental del HCl 3M ACTIVADO 15 mg/L	65
Figura 4-17 Gráficas cinética ($H_2C_2O_4$ 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L) a) Primer orden y b) Segundo orden	65
Figura 4-18 Q calculado frente al experimental del $H_2C_2O_4$ 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L.....	66
Figura 4-19 Gráficas cinética ($ZnCl_2$ 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L) a) Primer orden y b) Segundo orden	67
Figura 4-20 Q calculado frente al experimental del $ZnCl_2$ 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L	68
Figura 4-21 Gráficas cinética (KOH 6M IMPREGNADO 15 mg/L) a) Primer orden y b) Segundo orden	69
Figura 4-22 Q calculado frente al experimental del KOH 6M IMPREGNADO 15 mg/L	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Activaciones e impregnaciones realizadas.....	30
Tabla 4-1 Análisis inmediato de las diferentes muestras	45
Tabla 4-2 Análisis elemental.....	46
Tabla 4-3 Densidad y porosidad.....	48
Tabla 4-4 Porosidad BET para las distintas muestras	51
Tabla 4-5 Rendimiento producción de Biochar y modificaciones	54
Tabla 4-6 Eficiencia de eliminación del azul de metileno del biochar activado	60
Tabla 4-7 Eficiencia de eliminación del azul de metileno del biochar impregnado	61
Tabla 4-8 Cinéticas café y biochar	63
Tabla 4-9 Cinéticas HCl.....	64
Tabla 4-10 Cinéticas $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	66
Tabla 4-11 Cinéticas ZnCl_2	67
Tabla 4-12 Cinéticas KOH	69

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1	25
Ecuación 2-2	25
Ecuación 2-3	25
Ecuación 2-4	25
Ecuación 2-5	25
Ecuación 2-6	25
Ecuación 3-1	33
Ecuación 3-2	33
Ecuación 3-3	34
Ecuación 3-4	37
Ecuación 3-5	39
Ecuación 3-6	43

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La motivación de este trabajo aparece como consecuencia de la contaminación del agua por compuestos coloreados, lo cual constituye uno de los problemas ambientales más persistentes y preocupantes asociados a la actividad industrial y urbana. Los colorantes sintéticos, utilizados en sectores como la industria textil, papelera o alimentaria, presentan una elevada estabilidad química y resistencia a la biodegradación, lo que dificulta su eliminación mediante los tratamientos convencionales de aguas residuales [1, 2]. Además, incluso a bajas concentraciones, estos compuestos pueden generar impactos visuales y ecológicos significativos, afectando la calidad del agua y la biodiversidad acuática. Por ello, el desarrollo de tecnologías eficientes, sostenibles y de bajo coste para la eliminación de colorantes es una línea prioritaria en la investigación ambiental y en la gestión de recursos hídricos [3].

Dentro de las distintas estrategias de tratamiento, la adsorción sobre materiales carbonosos ha demostrado ser especialmente efectiva debido a su simplicidad, eficiencia y versatilidad. En este contexto, la utilización de biochar, un material carbonoso obtenido a partir de la carbonización hidrotermal de residuos orgánicos, se ha consolidado como una alternativa atractiva. El biochar no solo permite la recuperación de subproductos de bajo valor, sino que también presenta propiedades físico-químicas que pueden ser ajustadas para maximizar su capacidad adsorbente, como superficie específica, porosidad y grupos funcionales superficiales [4].

El aprovechamiento de residuos agroindustriales como precursores de biochar aporta un valor añadido significativo, al integrar criterios de economía circular y sostenibilidad. En particular, los posos de café constituyen un residuo orgánico abundante, de fácil acceso y con una composición química favorable para la producción de materiales carbonosos.

Transformar los posos de café en biochar no solo contribuye a la gestión eficiente de residuos, sino que también genera un material funcional para la eliminación de contaminantes en aguas residuales.

Este Trabajo Fin de Grado se centra en la evaluación del biochar derivado de posos de café como material adsorbente para la eliminación de colorantes en disoluciones acuosas. El estudio aborda tanto los fundamentos conceptuales sobre contaminación por colorantes y técnicas de adsorción, como la preparación del biochar y el análisis de su comportamiento en condiciones experimentales controladas. La importancia de este trabajo radica en la búsqueda de soluciones sostenibles y de bajo coste para la gestión de contaminantes, integrando el aprovechamiento de residuos urbanos en aplicaciones ambientales de valor añadido.

1.2 Objetivos

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como finalidad general contribuir al estudio de alternativas sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, mediante el aprovechamiento de residuos orgánicos como materia prima para la obtención de materiales adsorbentes. En este contexto, se plantean tres objetivos principales que estructuran el desarrollo del trabajo, desde la valorización del residuo hasta su aplicación en la eliminación de contaminantes en medio acuoso, así como diferentes objetivos secundarios.

- *Objetivo principal 1: Obtención de biochar a partir de un residuo orgánico*

El primer objetivo del trabajo consiste en la obtención de biochar a partir de un residuo orgánico de uso cotidiano, concretamente los posos de café. Este objetivo se enmarca en una estrategia de valorización de residuos, orientada a transformar un subproducto de bajo valor en un material con potencial aplicación ambiental.

Para ello, se aborda la selección y preparación de los posos de café como materia prima, así como su transformación mediante un proceso de tratamiento térmico adecuado que permita obtener un material carbonoso estable. Este paso es fundamental, ya que las propiedades del biochar resultante (estructura, composición superficial y características físicas generales) condicionan en gran medida su comportamiento posterior como precursor de materiales adsorbentes. La consecución de este objetivo permite, además, evaluar la viabilidad de los posos de café como fuente de carbono para aplicaciones en el ámbito del tratamiento de aguas.

- *Objetivo principal 2: Modificación de Biochar*

El segundo objetivo principal del trabajo es la transformación del biochar obtenido en un material con mayor capacidad adsorbente mediante un proceso de activación/impregnación. Esta etapa tiene como finalidad mejorar las propiedades del biochar en términos de porosidad y superficie específica, aspectos clave para su aplicación en procesos de adsorción de contaminantes.

La modificación del biochar se plantea como un paso de optimización del material precursor, orientado a incrementar su eficiencia como adsorbente.

Este objetivo permite analizar cómo los tratamientos aplicados al biochar influyen en su comportamiento posterior y en su idoneidad para la eliminación de compuestos presentes en disoluciones acuosas. Asimismo, se pone en valor la posibilidad de obtener carbones activados a partir de residuos orgánicos, como alternativa más sostenible frente a materiales comerciales de origen no renovable.

- *Objetivo principal 3: Aplicación del biochar modificado para la eliminación de colorantes en aguas teñidas con tintes industriales*

El tercer objetivo principal del trabajo consiste en evaluar la capacidad del biochar modificado obtenido a partir de posos de café para la eliminación de colorantes presentes en aguas teñidas con tintes industriales. Este objetivo representa la aplicación final del material desarrollado, conectando las etapas de producción y modificación del biochar con un problema ambiental real: la contaminación del agua por compuestos colorantes.

Para ello, se plantean ensayos de adsorción en medio acuoso que permitan estudiar el comportamiento del biochar modificado frente a disoluciones de colorantes, analizando su eficacia en la reducción de la intensidad de color del agua. Este objetivo permite valorar el potencial del material desarrollado como alternativa en procesos de tratamiento de aguas residuales, así como su posible interés desde el punto de vista de la sostenibilidad y la economía circular.

- *Objetivos secundarios*

Además de los objetivos principales, el desarrollo del trabajo ha permitido abordar una serie de objetivos secundarios que complementan y refuerzan el alcance del estudio, aportando una visión más completa del proceso de obtención y aplicación del material adsorbente.

Determinación del equilibrio de adsorción: Investigar la influencia de variables operacionales críticas, tales como el tiempo de contacto (cinética) para determinar las condiciones óptimas de remoción.

Tratamiento y análisis crítico de datos: Procesar la información experimental obtenida para identificar tendencias, limitaciones del sistema y la viabilidad del material como alternativa sostenible y de bajo coste en la remediación de aguas.

2 ESTADO DEL ARTE

En el presente apartado se desarrolla una revisión del estado del arte relacionada con la eliminación de distintos colorantes presentes en aguas residuales mediante procesos de adsorción, destacando principalmente el uso de materiales carbonosos como el biochar, obtenido a partir de residuos orgánicos, concretamente posos de café.

Se analizan las principales tecnologías empleadas en el tratamiento de aguas, así como las características del biochar y del carbón activo como material adsorbente, junto con los métodos de producción y activación de estos materiales.

2.1 Contaminación por colorantes en aguas residuales

2.1.1 Origen de los colorantes en efluentes industriales

Hoy en día, el uso de colorantes sintéticos abarca diversos sectores industriales, destacando entre otros la industria textil (tinte de diferentes prendas), la alimentaria (uso de colorantes alimentarios), la papelera, la del cuero y la de los plásticos. Estos compuestos tienen como principal finalidad el conferir el color deseado para mejorar la apariencia final del producto, además de aportar una mayor estabilidad frente a numerosos factores externos, como pueden ser la luz o el desgaste.

El volumen de producción asociado a estas actividades es considerablemente elevado, lo que supone que el uso de colorantes a escala industrial es significativo, dando lugar así a la generación de grandes cantidades de efluentes coloreados [5].

Entre los sectores mencionados previamente, destaca la industria textil como una de las principales fuentes de vertido de colorantes a las aguas residuales. Durante los procesos de teñido, lavado y acabado de los diferentes tejidos, no todo el colorante empleado en el tratamiento se fija de forma efectiva a la fibra textil. Como resultado, una fracción considerable del colorante permanece en el medio acuoso, y posteriormente es arrastrado junto con las aguas del proceso, dando lugar a efluentes con una elevada intensidad de color, como se puede apreciar en la Figura 2-1.

Los efluentes generados por esta industria presentan, además, una composición compleja, que incluye sales, agentes auxiliares y tensioactivos, entre otros compuestos. Esta complejidad, junto con la elevada estabilidad química de muchos colorantes sintéticos, dificulta su eliminación mediante tratamientos convencionales, convirtiéndose en un problema ambiental relevante que requiere el desarrollo de tecnologías más eficientes [6].



Figura 2-1 Efluente coloreado por la industria textil [7]

2.1.2 Impacto ambiental y sanitario:

La presencia de colorantes sintéticos en aguas residuales supone un problema significativo tanto desde el punto de vista ambiental como sanitario, debido principalmente a sus propiedades físico-químicas. Muchos de estos compuestos presentan toxicidad para la flora y la fauna acuáticas, así como para el ser humano, pudiendo causar efectos adversos incluso a bajas concentraciones.

En entornos acuáticos, los colorantes pueden afectar al ciclo natural de los microorganismos, alterando su crecimiento, desarrollo y metabolismo, así como a algas y peces, lo que provoca desequilibrios en los ecosistemas. Además, algunos colorantes han sido identificados como potencialmente carcinogénicos, mutagénicos o alergénicos, incrementando el riesgo para la salud pública [6].

Otro aspecto relevante es la elevada persistencia de los colorantes en el medio ambiente, ya que su estructura química está diseñada para resistir la degradación frente a la luz, el lavado y la acción de distintos agentes químicos. Como consecuencia, estos compuestos pueden permanecer en el medio acuoso durante largos periodos de tiempo.

La presencia de aguas coloreadas reduce la penetración de la luz solar en los cuerpos de agua, afectando negativamente a los procesos de fotosíntesis y, en consecuencia, a la actividad biológica del ecosistema.

Por último, los colorantes sintéticos, generalmente presentan una baja biodegradabilidad, lo que dificulta su eliminación mediante los procesos biológicos convencionales empleados en las estaciones de tratamiento de aguas residuales, como se puede ver en la Figura 2-2. Esta resistencia a la degradación biológica favorece su acumulación en el medio ambiente si no se aplican tratamientos específicos.

Como resultado, se hace necesario el desarrollo e implementación de tecnologías de tratamiento más eficientes que permitan la eliminación efectiva de estos compuestos antes de su vertido al medio natural [3, 8, 9]



Figura 2-2 Impacto ambiental (Hecha con IA)

2.1.3 Necesidad de tratamientos específicos para su eliminación

Entre las principales características de los colorantes sintéticos se encuentran su elevada estabilidad química, su persistencia en el medio acuoso y su baja biodegradabilidad. Estas propiedades provocan que, en muchos casos, los tratamientos convencionales de depuración de aguas residuales resulten insuficientes para su eliminación efectiva.

Los procesos biológicos tradicionales, comúnmente utilizados en las estaciones de tratamiento de aguas residuales, presentan una eficiencia muy limitada frente a este tipo de contaminantes, lo cual puede dar lugar a efluentes con una carga residual de color considerable [5].

Ante esta situación, se ha incrementado significativamente el interés por el desarrollo e implementación de tecnologías de tratamiento específicas capaces de eliminar colorantes de forma más eficiente. Entre estas tecnologías se encuentran los procesos de oxidación avanzada, la filtración mediante membranas y los tratamientos físico-químicos, los cuales pueden alcanzar elevados niveles de eliminación, aunque suelen presentar desventajas asociadas a su elevado coste, complejidad operativa o consumo energético [10].

En este contexto, la adsorción se presenta como una alternativa eficaz y versátil para el tratamiento de efluentes coloreados, debido a su simplicidad operativa, elevada eficiencia y a la posibilidad de emplear materiales adsorbentes de bajo coste. Por ello, se ha potenciado la investigación en el uso de materiales alternativos, como los materiales carbonosos obtenidos a partir de residuos orgánicos, entre ellos los posos de café, lo que permite abordar el tratamiento de aguas residuales desde un enfoque más sostenible [10-12].

2.2 Tecnologías existentes para el tratamiento de aguas coloreadas

2.2.1 Métodos físico-químicos

Los métodos físico-químicos constituyen una de las principales alternativas empleadas para el tratamiento de aguas residuales coloreadas, debido a su elevada capacidad para eliminar compuestos que presentan una alta resistencia a los procesos biológicos convencionales. Dentro de los métodos físico-químicos podemos encontrar procesos como la adsorción, la coagulación-floculación, la oxidación o la filtración [5]. Estas tecnologías se basan en la aplicación de procesos físicos y en la utilización de distintas reacciones químicas, que permiten la separación, transformación o destrucción de los colorantes presentes en el efluente [5, 13].

A continuación, se describen tres de los métodos físico-químicos más empleados en el tratamiento de aguas coloreadas.

2.2.1.1 Coagulación-floculación

Los procesos de coagulación y floculación representan una etapa clave y fundamental dentro del tratamiento de aguas residuales, cuyo objetivo primordial es la remoción de sólidos suspendidos, partículas coloidales, contaminantes, turbidez y color. Estas técnicas físico-químicas actúan de forma complementaria para transformar partículas microscópicas y dispersas, que por su reducido tamaño y por la repulsión eléctrica entre ellas no pueden ser separadas mediante procesos de filtrado convencionales, en agregados de mayor tamaño y peso denominados flóculos. Una vez formados, estos flóculos pueden ser eliminados con mayor facilidad a través de distintos métodos como la sedimentación, flotación o filtración [14, 15]. Se puede ver el proceso en la Figura 2-3.

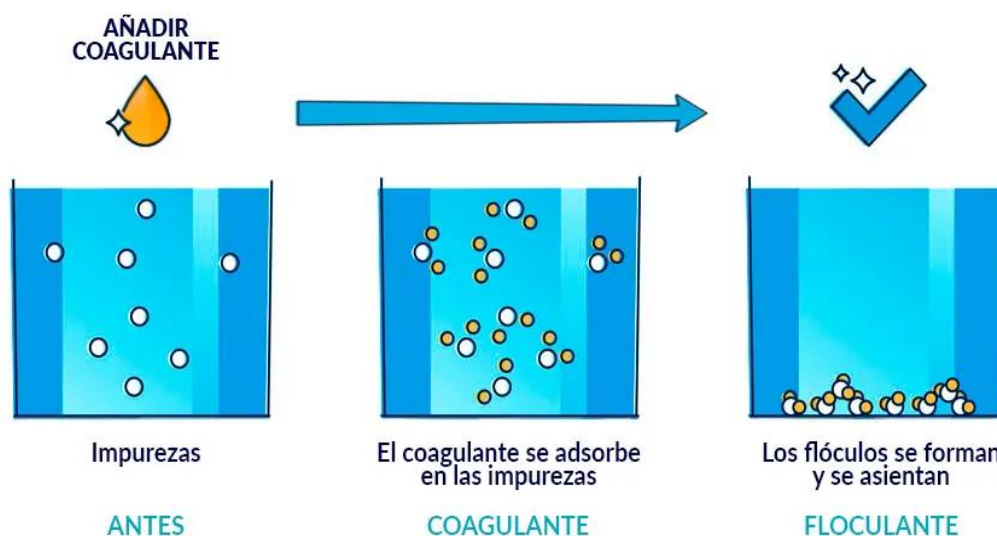


Figura 2-3 Coagulación-Floculación [16]

La coagulación constituye la primera fase del proceso. Consiste en la adición de sustancias químicas denominadas coagulantes, generalmente sales metálicas como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico. Estos reactivos tienen como función principal neutralizar las cargas eléctricas de las partículas suspendidas, rompiendo la repulsión electrostática que las mantiene separadas. Al desestabilizarse, las partículas comienzan a unirse, dando lugar a la formación de precipitados insolubles o pequeños conjuntos iniciales llamados micro flóculos [14].

Posteriormente, tiene lugar la floculación, etapa orientada a promover el crecimiento de los flóculos mediante la adición de sustancias llamadas floculantes. Este proceso se basa en una agitación lenta y constante que favorece la colisión entre las partículas previamente coaguladas, permitiendo que se aglutinen y formen conglomerados de mayor tamaño y peso. La eficiencia de esta fase es determinante para transformar contaminantes microscópicos en formas manejables que puedan ser eliminadas por gravedad [14].

En el caso de las aguas coloreadas, como las generadas en la industria textil, estos procesos constituyen una alternativa de interés frente a tratamientos convencionales, debido a la naturaleza de los colorantes [17].

2.2.1.2 Oxidación química y procesos avanzados de oxidación

Los métodos de oxidación química constituyen procedimientos físico-químicos que se emplean para degradar contaminantes orgánicos complejos en aguas residuales cuando otros tratamientos no resultan

suficientes. En particular, los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han sido definidos como sistemas capaces de generar y utilizar especies transitorias de gran poder oxidante [18].

Este tipo de procesos puede implicar la acción de luz, oxidantes y otros mecanismos físico-químicos que promueven la ruptura de enlaces en moléculas contaminantes complejas, transformándolas hacia estructuras más sencillas o incluso hacia su mineralización [18, 19]. En la Figura 2-4 puede apreciarse una planta PAO.

Además de su efecto técnico sobre la eliminación de contaminantes, los PAOs también han sido objeto de estudio desde perspectivas ambientales más amplias, como la evaluación del ciclo de vida de los procesos químicos empleados, con el objetivo de comparar las implicaciones ambientales de distintas alternativas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de aguas residuales [19].

Este enfoque permite valorar no solo la eficiencia de la degradación de contaminantes, sino también los impactos asociados a factores como el consumo de energía y de reactivos, lo que resulta esencial para integrar estos métodos dentro de estrategias de tratamiento sostenibles y respetuosas con el medio ambiente [20].



Figura 2-4 PAO para tratamiento de aguas [21]

2.2.1.3 Filtración por membranas

La filtración por membranas es una técnica de separación fisicoquímica que se basa en el uso de barreras semipermeables para retener partículas y solutos presentes en una corriente líquida, permitiendo que solo el agua y otras fracciones menores atraviesen la estructura porosa del material filtrante [22-24]. Este principio se aprovecha en el tratamiento de aguas residuales para eliminar sólidos suspendidos, microorganismos y otros contaminantes, siendo posible adaptar el proceso según el tamaño de los poros de la membrana y la naturaleza de los solutos a separar [23, 25].

Existen diversas categorías de membranas que se emplean en función del tamaño de poro y su capacidad de separación, que van desde microfiltración, donde se retienen partículas más gruesas y microorganismos, hasta ultrafiltración y nanofiltración, que permiten la separación de partículas de menor tamaño y algunas moléculas disueltas, como se puede apreciar en la Figura 2-5. Este tamaño depende directamente de los objetivos del tratamiento y de la calidad del efluente deseada [23].

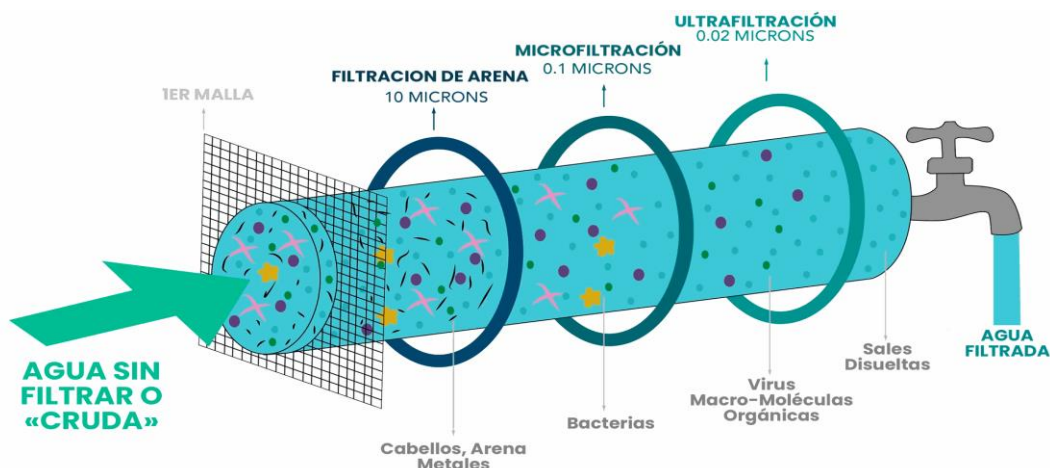


Figura 2-5 Filtración por membranas [26]

Desde una perspectiva práctica, la filtración por membranas también ha sido aplicada para mejorar la calidad del agua tratada en sistemas integrados de tratamiento, sirviendo como etapa de pulido tras otros procesos, con el objetivo de obtener permeados de calidad superior. En estudios experimentales realizados en el ámbito del tratamiento de aguas residuales urbanas, se ha observado que las membranas usadas en ultrafiltración pueden reducir de forma significativa la turbidez y el color del agua, lo que demuestra el potencial de esta tecnología como alternativa eficaz para la separación de contaminantes [22, 24].

2.3 Adsorción como tecnología de tratamiento de aguas

2.3.1 Fundamentos del proceso de adsorción en fase líquida

La adsorción es un fenómeno superficial que tiene lugar cuando determinadas moléculas presentes en una disolución líquida se acumulan en la superficie de un sólido debido a la existencia de fuerzas intermoleculares no compensadas. Estas fuerzas generan interacciones de atracción o repulsión en la interfase sólido-líquido, favoreciendo la retención de aquellos compuestos que presentan afinidad por el material adsorbente [27, 28].

Según el tipo de interacción establecida entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción puede ser física o química. La Figura 2-6 expone la diferencia entre adsorción física y química, que se desarrollará posteriormente.

Adsorción física

Asociada a fuerzas intermoleculares débiles, principalmente de tipo Van der Waals. Se caracteriza por ser un proceso reversible, no específico y generalmente favorecido a bajas temperaturas. Las moléculas adsorbidas conservan cierta movilidad sobre la superficie del sólido y el calor liberado durante el proceso es relativamente bajo [28, 29].

Adsorción química

Implica la formación de enlaces químicos entre los grupos funcionales del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Este tipo de adsorción presenta una elevada especificidad, mayor energía de activación y, en la mayoría de los casos, un carácter irreversible. El calor de adsorción es elevado y comparable al de una reacción química [28, 29].

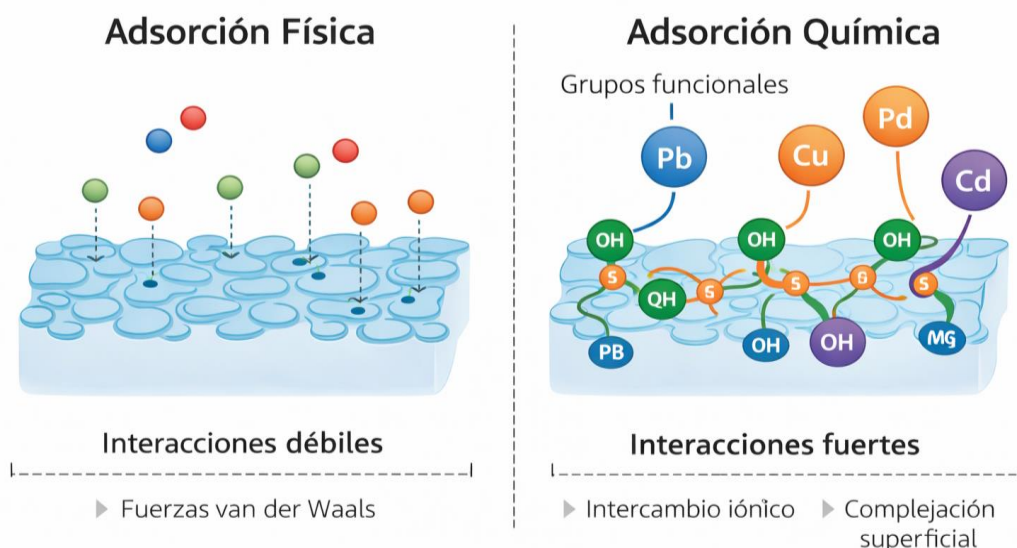


Figura 2-6 Adsorción Física y Química (Hecha con IA)

En sistemas en fase líquida, la eficacia del proceso de adsorción depende de diversos factores que influyen directamente en la intensidad de las interacciones sólido-soluto. Entre los más relevantes se encuentran [27]:

- **Propiedades del adsorbente**, como el área superficial específica, el volumen y tamaño de poro, la carga superficial y la naturaleza de los sitios activos.
- **Características del adsorbato**, incluyendo el tamaño molecular, la polaridad, la solubilidad, la composición química y la concentración en la solución.
- **Condiciones del medio líquido**, tales como el pH, la temperatura, la fuerza iónica y la polaridad del sistema.

2.3.2 Ventajas frente a otros tratamientos:

La adsorción se ha consolidado como una de las técnicas más empleadas en el tratamiento de aguas debido a una combinación de características que la sitúan como una alternativa especialmente atractiva frente a otros métodos físico-químicos [11]. Entre estas ventajas destacan la simplicidad de su aplicación, su elevada eficiencia en la eliminación de contaminantes y su capacidad de adaptación a diferentes condiciones de operación [2].

En primer lugar, su simplicidad constituye uno de los aspectos más relevantes, ya que se describe como una técnica capaz de retirar con facilidad una amplia variedad de compuestos contaminantes [2], y su aplicación en sistemas por lotes es señalada como el procedimiento más practicado [11]. Esta forma de operación contribuye a que la adsorción sea percibida como una opción técnicamente accesible, lo que favorece su uso en diferentes contextos de tratamiento.

En cuanto a su eficiencia, es considerada una buena opción incluso cuando la concentración de contaminantes es nimia, situaciones en las que métodos convencionales, como la precipitación o el intercambio iónico pueden resultar ineficaces. Además, su empleo con materiales de bajo coste, como residuos naturales, refuerza su interés en aplicaciones de tratamiento de aguas [11].

En el campo de la remediación de efluentes mediante adsorción, el carbón activado continúa siendo el adsorbente de referencia a escala industrial, principalmente por su elevada área superficial específica y su estructura porosa altamente desarrollada [30]. Además de este material, se emplean otros adsorbentes de alta eficacia, como las zeolitas, los tamices moleculares y determinados polímeros sintéticos; sin embargo, su aplicación puede verse limitada por los elevados costes asociados a su síntesis y producción [31].

Otro aspecto por destacar es la capacidad del proceso para adaptarse a las distintas necesidades de tratamiento, dada la capacidad que tiene el carbón activo, adsorbente en el cual se enfocará este trabajo, de manipularse químicamente modificando sus características, aumentando su espectro de actuación en distintos tipos de aguas. A esto se le suma la posibilidad de separar el adsorbato mediante cambios en las condiciones del medio, como el pH o la temperatura, lo que permite ajustar el comportamiento del sistema según los requerimientos del proceso [2].

Frente a otros tratamientos, también se resalta que la adsorción del carbón activo no genera subproductos y ofrece la posibilidad de reutilizar los adsorbentes mediante procesos de desorción. Este aspecto contribuye a su viabilidad económica y refuerza su posición como una alternativa eficaz y competitiva dentro de las tecnologías de tratamiento de aguas [11].

2.3.3 Papel del carbón activo como adsorbente de referencia y limitaciones del carbón activado comercial

El carbón activado se considera el adsorbente de referencia en el tratamiento de aguas coloreadas gracias a su estructura microcristalina desordenada y a su elevada área superficial interna. Su aplicación resulta clave en la eliminación de contaminantes orgánicos responsables del color, olor y sabor del agua, destinándose aproximadamente el 80 % de la producción mundial de carbón activado a procesos de tratamiento en fase líquida [32]. Este material presenta una notable capacidad para atraer y concentrar una amplia variedad de moléculas en su superficie, lo que lo convierte en un elemento esencial para cumplir con las normativas ambientales vigentes en materia de depuración y potabilización. Asimismo, su versatilidad permite su aplicación eficaz tanto en procesos de tratamiento de agua destinada al consumo humano como en etapas terciarias de depuración de efluentes industriales de elevada complejidad [28, 32].

Una de las limitaciones más relevantes del carbón activado comercial de referencia es su habitual origen fósil, dado que una parte importante de la producción industrial se obtiene a partir de carbones minerales como el lignito, la hulla bituminosa o la antracita [32]. Este predominio de materias primas de origen mineral en el mercado global plantea desafíos relevantes en términos de sostenibilidad y de agotamiento de recursos no renovables. Según recogen las referencias, la necesidad de avanzar hacia materiales de procedencia vegetal, como el biochar obtenido a partir de residuos orgánicos, responde a la creciente demanda de procesos más sostenibles y de productos más inocuos, que eviten la presencia de impurezas como azufre o hierro, habitualmente asociadas a los precursores minerales [33]. En este contexto, el aprovechamiento de biomasa residual, como los residuos de café, se perfila como una oportunidad para impulsar la economía circular y disminuir la huella ecológica asociada a la industria del tratamiento de aguas [34].

Asimismo, el mayor coste económico y la dependencia de las importaciones representan barreras críticas para el uso del carbón activado comercial de alta calidad [33, 34]. Las referencias indican que numerosos países dependen en gran medida de la importación de carbones activados, principalmente desde Alemania, Estados Unidos o China, para cumplir con sus estándares de purificación, lo que repercute de forma significativa en los costes de fabricación de los sistemas de filtrado [34]. Asimismo, se ha observado que el carbón importado de alta calidad puede presentar un precio muy superior al de las alternativas nacionales de menor calidad, las cuales con frecuencia no satisfacen las especificaciones técnicas necesarias para evitar el arrastre de partículas o variaciones acusadas del pH en el agua tratada. En este sentido, el desarrollo de carbones activados a partir de precursores vegetales locales persigue no solo la disminución de los costes logísticos y de adquisición, sino también el fortalecimiento de la soberanía tecnológica en la producción de adsorbentes de alta eficiencia [28, 33, 34]. Se apoya el apartado anterior en la Figura 2-7.

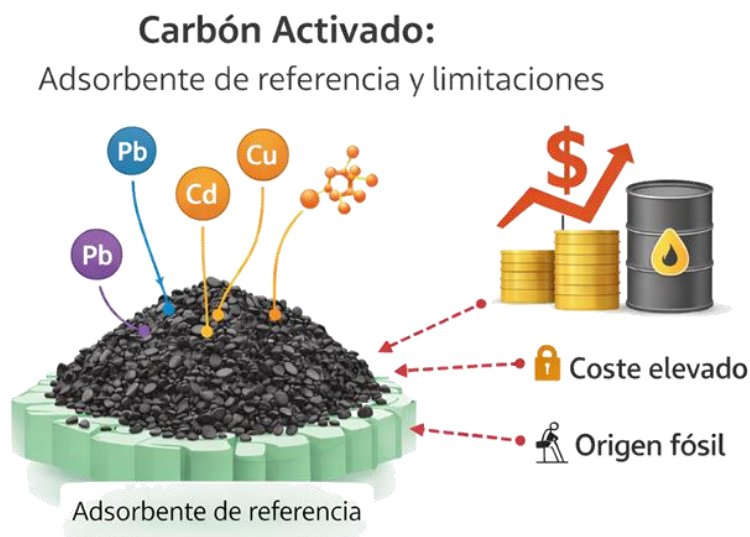


Figura 2-7 Carbón activado (Hecha con IA)

2.4 Biochar como adsorbente sostenible

2.4.1 Definición de Biochar

El biochar se define fundamentalmente como el material sólido y rico en carbono que se genera durante la descomposición termoquímica de la biomasa en un entorno con limitación de oxígeno o ausencia total de aire [8, 35, 36]. Este material se obtiene a partir del calentamiento de materias orgánicas, como madera, estiércol o residuos agrícolas, a temperaturas que, por lo general, superan los 200 °C, a través de un proceso denominado pirólisis o carbonización [8, 36]. A lo largo de esta transformación, la biomasa sufre modificaciones estructurales importantes, particularmente en el intervalo de 200 a 400 °C, en el que la degradación térmica de sus componentes conduce a la generación de un residuo carbonoso, poroso y estable [36].

Desde el punto de vista químico, el biochar está formado por una matriz predominante de carbono enriquecido, junto con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y distintos minerales, cuya proporción depende tanto de la materia prima empleada como de las condiciones del proceso [35, 36]. A pesar de las transformaciones internas y de su característico color negro, el material obtenido suele mantener las características macro morfológicas y la apariencia física de la biomasa de origen [8, 36].

Según la Iniciativa Internacional del Biochar (IBI), este se define específicamente como un material sólido obtenido mediante conversión termoquímica destinado a ser utilizado en la gestión ambiental. Esta intención de uso es lo que lo diferencia de otros productos carbonosos, como el carbón vegetal convencional, el cual se produce principalmente para la generación de energía y no para abordar problemas ambientales o de suelos [8]. Debido a su elevada área superficial específica, estructura porosa y grupos funcionales, el biochar funciona como un adsorbente eficaz para diversos contaminantes en agua y aire [35].

Por último, el interés por el biochar se debe a su potencial para aportar diversos beneficios ambientales, entre los que se incluyen el tratamiento de suelos o aguas contaminadas, la gestión sostenible de residuos y la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero [9, 35].

2.4.2 Biochar obtenido a partir de diversos residuos orgánicos

La producción de biochar posibilita la valorización de una amplia variedad de precursores orgánicos, englobados bajo el término biomasa. Entre estas materias primas se incluyen distintos tipos de materiales orgánicos, como maderas (pino, roble o eucalipto), así como diversos residuos agrícolas, entre ellos paja de trigo, arroz y maíz, cascarilla de arroz, bagazo de caña de azúcar y pastos, entre otros [35, 36], como se puede ver en la Figura 2-8. Asimismo, se han empleado exitosamente residuos domésticos y

municipales, tales como posos de café, cáscaras de frutas (plátano, mandarina, piña), restos de hortalizas (papa, yuca, zanahoria, cebolla) y vainas de leguminosas como el frijol y la alverja [35, 37, 38].

Otra categoría importante de precursores la constituyen los residuos ganaderos e industriales, entre los que destacan el estiércol vacuno, la gallinaza y el purín de cerdo, los cuales presentan un elevado potencial para la recuperación de nutrientes [9, 39, 40]. Asimismo, se han investigado otros materiales como lodos de depuradora (biosólidos), lodos de la industria papelera y residuos agroindustriales concretos, entre ellos huesos de aceituna, cáscaras de frutos secos (nuez, almendra o coco), endocarpio de café y macroalgas marinas [35-37]. Esta diversidad de materias primas posibilita ajustar la producción a la disponibilidad local de residuos, favoreciendo su integración en un modelo de economía circular [37, 38].



Figura 2-8 Biochar a partir de residuos orgánicos (Hecho con IA)

La composición estructural del residuo de partida influye de forma directa en el rendimiento y en las propiedades finales del biochar. Los materiales leñosos, debido a su mayor proporción de lignina, suelen originar estructuras más estables y con mayor área superficial que los residuos vegetales más blandos [36, 40].

Por último, la selección del residuo empleado resulta decisiva para la capacidad de adsorción del material obtenido. Cada tipo de biomasa aporta grupos funcionales y estructuras porosas propias; así, por ejemplo, las cáscaras de colza o de cacahuete han mostrado eficacias diferentes en la eliminación de colorantes [35], mientras que el biochar procedente de algas o lodos puede presentar mayor efectividad en procesos de intercambio iónico de metales pesados como el cobre [39]. La diversidad de residuos orgánicos disponibles asegura que el biochar sea una alternativa sostenible y de bajo coste para el tratamiento de aguas contaminadas, optimizando el uso de recursos que, de otro modo, causarían impactos ambientales negativos [35, 36, 38].

2.4.3 Uso de biochar en la eliminación de colorantes

La eliminación de colorantes mediante biochar ha mostrado resultados muy destacados, alcanzándose con frecuencia eficiencias próximas al 100 % en condiciones de laboratorio. En particular, colorantes catiónicos como el azul de metileno han sido eliminados con eficiencias del 99 % utilizando

biochar obtenido a partir de cáscara de arroz y estiércol de vaca, mientras que el naranja de metilo, un colorante aniónico de elevada toxicidad ha alcanzado degradaciones del 95 % mediante el empleo de biochar magnético derivado de residuos alimentarios. Otros trabajos señalan la eliminación total (100 %) de la rodamina B mediante el uso de polvo de piel de uva, así como del cristal violeta empleando biochar obtenido a partir de peciolo de palma, lo que pone de manifiesto la versatilidad de este adsorbente frente a moléculas aromáticas complejas [1, 31].

La eficiencia de estos procesos se encuentra estrechamente relacionada con la materia prima empleada y su porosidad; por ejemplo, el biochar producido a partir de cáscaras de nuez consiguió eliminar un 96,88 % de naranja de metilo, mientras que mezclas de lodos de papel y paja de trigo alcanzaron un 98,10 % en la remoción de azul reactivo 69 [31]. Del mismo modo, el empleo de macroalgas como *Gelidiella acerosa* permitió alcanzar una capacidad de adsorción de 512,67 mg/g para el azul de metileno. Además, se ha indicado que el biochar obtenido de tuza de maíz presenta una porosidad y un área superficial superiores a las de otros residuos, como la cáscara de yuca, lo que se traduce en una mayor capacidad de retención de contaminantes orgánicos durante la filtración de aguas residuales [1, 38].

Por último, la activación y modificación del biochar son factores decisivos para mejorar su desempeño; un estudio comparativo con biochar de cáscara de naranja evidenció una remoción inferior al 50 % en su estado natural, valor que se incrementó a más del 70 % tras una activación química con cloruro de calcio [41]. Además de incrementar su capacidad operativa, estos materiales modificados muestran una elevada reusabilidad, conservando eficiencias de remoción estables a lo largo de varios ciclos de adsorción-desorción (hasta siete ciclos en algunos casos), lo que refuerza la viabilidad del biochar como alternativa económica y sostenible para el tratamiento de efluentes de la industria textil [1, 31].

2.5 Activación del biochar para tratamiento de aguas

El biochar obtenido de forma directa tras el proceso de conversión termoquímica, comúnmente denominado biochar “crudo”, presenta ciertas limitaciones estructurales y químicas que reducen su eficacia en aplicaciones industriales y ambientales de mayor exigencia. Aunque dispone de una porosidad inicial, una parte de sus poros puede encontrarse bloqueada por alquitranes, condensados, cenizas o compuestos orgánicos volátiles formados durante la carbonización [42, 43]. Esta obstrucción se traduce en una superficie específica reducida y en una distribución de poros poco desarrollada, lo que disminuye de forma notable su capacidad de interacción con los contaminantes presentes en el agua residual. Por ello, el material recién obtenido suele mostrar una capacidad de adsorción muy limitada en comparación con aquel que ha sido sometido a procesos de activación [1, 42, 43].

La activación resulta necesaria para favorecer el desarrollo de propiedades físicas fundamentales, como una alta área superficial específica y una estructura porosa interna adecuadamente definida [42, 30]. A través de tratamientos físicos o químicos se consigue la descomposición de las fracciones no estructuradas del material carbonoso y la apertura de microporos y mesoporos que previamente se encontraban cerrados. Estos poros son los principales responsables de una adsorción eficaz de las moléculas y de favorecer la difusión de los contaminantes desde la solución hasta los sitios activos del sólido [1, 35, 38, 42].

Del mismo modo, la activación permite aumentar la funcionalidad de la superficie del biochar mediante la incorporación o eliminación selectiva de grupos químicos que incrementan la afinidad hacia contaminantes concretos. La presencia de grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos y carbonilos es decisiva en mecanismos como la atracción electrostática o el intercambio iónico [31, 42, 43]. Mediante técnicas de impregnación o de modificación química se pueden obtener “biocarbones a medida” ajustados para la captura de contaminantes específicos, como metales pesados o colorantes complejos. En este contexto, un biochar activado puede alcanzar capacidades de remoción hasta cinco

veces mayores que las del material sin tratar, favoreciendo la estabilización e inmovilización de compuestos tóxicos con una eficacia significativamente superior [9, 30, 43].

Por último, si se pretende que el biochar actúe como un adsorbente realmente eficaz y viable desde el punto de vista ambiental y económico, es imprescindible someterlo a procesos de activación. Estos tratamientos permiten modificar su estructura y su morfología, incrementando la porosidad y mejorando sus propiedades superficiales. Además de eliminar posibles impurezas, la activación favorece el desarrollo de una red porosa más accesible y estable, lo que se traduce en una mayor capacidad de interacción con los contaminantes presentes en el agua [31, 42].

Aunque incorporar esta etapa supone un proceso de producción algo más complejo, la activación es, en la práctica, el paso determinante que transforma un residuo de biomasa en un material con aplicaciones tecnológicas de alto valor añadido. Gracias a ello, el biochar puede posicionarse como una alternativa competitiva frente a adsorbentes comerciales tradicionales, como el carbón activado, ofreciendo una opción más sostenible y, potencialmente, más económica [43, 44].

2.5.1 Activación física y activación química

La activación del biochar comprende un conjunto de tratamientos diseñados para estimular y desarrollar propiedades que el material original posee de forma limitada, tales como una elevada área superficial, una estructura porosa definida y una mayor abundancia de grupos funcionales [42, 43]. De manera general, las estrategias de modificación se clasifican en dos grandes rutas: la activación física, que emplea agentes gaseosos a altas temperaturas, y la activación química, que utiliza reactivos deshidratantes u oxidantes [30, 42, 43].

La activación física, conocida también como activación gaseosa, se basa en exponer el biochar a una corriente de agentes oxidantes, como vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2), aire o combinaciones de estos, normalmente a temperaturas que superan los 700 °C. Por lo general, se desarrolla en dos fases: en primer lugar, la biomasa se somete a carbonización y, posteriormente, el material resultante se activa para originar una estructura altamente porosa mediante reacciones endotérmicas que eliminan los átomos de carbono más reactivos [35, 42-44].

La activación química se fundamenta en la impregnación de la materia prima o del biochar previamente obtenido con reactivos químicos tales como ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4), bases (KOH , NaOH) o sales metálicas (ZnCl_2 , CaCl_2), seguida de un posterior tratamiento térmico. A diferencia de la activación física, este método suele desarrollarse en una sola etapa, permite trabajar a temperaturas más bajas y favorece mayores rendimientos de carbono junto con una formación de microporos más homogénea [42-44].

2.5.2 Efecto general de la activación

El biochar producido directamente mediante pirólisis o carbonización, conocido como biochar “crudo”, suele mostrar una capacidad de adsorción reducida, ya que su área superficial y su red porosa no se encuentran completamente desarrolladas. Esto se debe principalmente a que numerosos poros iniciales permanecen bloqueados por alquitranes, condensados, cenizas y otros compuestos orgánicos volátiles formados durante la carbonización. En consecuencia, la activación se vuelve un paso esencial para eliminar estas sustancias que obstruyen los canales internos, incrementando la capacidad de sorción y facilitando una limpieza más efectiva de la superficie del material [1, 42-45].

El efecto principal de la activación (Figura 2-9) consiste en promover y desarrollar una red porosa interna claramente estructurada, lo que incrementa de manera notable el área superficial específica del material [42, 44]. Durante la activación física, este aumento tiene lugar a través de dos fases fundamentales: en la primera, las fracciones no estructuradas del material carbonizado se descomponen de manera selectiva, favoreciendo la apertura de poros finos; posteriormente, se eliminan los átomos de carbono más reactivos, lo que conduce al desarrollo de poros de mayor tamaño [35, 43]. A través de

estos tratamientos, un material con superficie específica prácticamente despreciable puede convertirse en un adsorbente altamente funcional, alcanzando áreas superficiales que superan los 1000 e incluso los 1500 m²/g [36, 42, 44].

El desarrollo de esta estructura porosa se clasifica en tres niveles según su tamaño: microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (2–50 nm) y macroporos (> 50 nm). Los microporos son los principales responsables de proporcionar la mayor parte del área superficial y de favorecer una adsorción eficaz de las moléculas contaminantes, mientras que los macroporos actúan como vías de transporte o “canales alimentadores”, facilitando la difusión de las moléculas desde el efluente hacia el interior del sólido [1, 31, 43, 46]. De este modo, la activación no solo incrementa el número de sitios activos, sino que también mejora de forma notable la conectividad y la accesibilidad de la red porosa, optimizando el contacto entre el adsorbente y el contaminante [42, 43, 46].

Por último, se observa una relación directa entre la intensidad del proceso de activación y la arquitectura final del biochar; un incremento en la temperatura de activación suele promover una mayor apertura de poros y un aumento del área superficial BET (Superficie real de un sólido por unidad de masa) [9, 36, 43]. Aun así, es imprescindible mantener un control riguroso de estos parámetros, ya que condiciones excesivamente severas pueden ocasionar el colapso de las paredes porosas o la sinterización del material, lo que se traduciría en una disminución del área superficial efectiva. En definitiva, una activación correctamente aplicada constituye la etapa clave que confiere al biochar la estabilidad morfológica y la capacidad operativa necesarias para competir con adsorbentes comerciales en el tratamiento de aguas residuales [35, 36, 38, 42-44].



Figura 2-9 Efecto de la activación (Hecho con IA)

2.5.3 Justificación de su uso en aplicaciones de tratamiento de aguas

La utilización de biochar activado en el tratamiento de aguas se fundamenta principalmente en su viabilidad económica y en sus ventajas desde el punto de vista ambiental en comparación con el carbón activado convencional. Este último suele obtenerse a partir de recursos no renovables y se asocia a costes elevados de producción. En contraste, el empleo de biochar favorece la valorización de residuos, como los posos de café, dentro de un enfoque de economía circular. De este modo, materiales que podrían convertirse en focos de contaminación en vertederos se transforman en adsorbentes de alto valor añadido, aptos para su aplicación en la depuración de efluentes [1, 31].

Desde el punto de vista técnico, el biochar activado destaca por sus notables propiedades físico-químicas, entre las que sobresalen su elevada área superficial específica y una red porosa interna bien desarrollada, compuesta por microporos y mesoporos. Estas características resultan clave para lograr una eliminación eficaz de un amplio espectro de sustancias tóxicas, como metales pesados, colorantes de origen textil y contaminantes emergentes, como diversos compuestos farmacéuticos [43, 44]. La presencia abundante de grupos funcionales oxigenados en la superficie, como carboxilos e hidroxilos, favorece mecanismos clave en los procesos de depuración, entre ellos la complejización superficial, el intercambio iónico y las interacciones electrostáticas [43].

Del mismo modo, su elevada capacidad de regeneración y reutilización lo convierte en un material con gran competitividad operativa. Diferentes estudios indican que el biochar puede someterse a varios ciclos de adsorción-desorción, lo que mejora de forma notable la relación entre coste y eficacia en los tratamientos de agua. Cuando el material alcanza el límite de su capacidad de adsorción, puede aprovecharse nuevamente mediante su incineración para generar energía gracias a su contenido calorífico residual, lo que permite una gestión completa y segura del residuo sólido [1, 43].

En conclusión, la aplicación de biochar en el ámbito ambiental favorece la mitigación del cambio climático. A diferencia de los adsorbentes sintéticos, su producción presenta un balance carbono-negativo, ya que fija el carbono contenido en la biomasa original y actúa como un sumidero capaz de retirar dióxido de carbono de la atmósfera [31, 46]. En consecuencia, su uso en el tratamiento de aguas no solo aborda los problemas de toxicidad a escala local, sino que también se alinea con los objetivos globales de sostenibilidad y captura de carbono, aportando una solución integral para la protección de los recursos naturales y la salud pública [43, 46].

2.6 Estudios cinéticos

El estudio de la cinética de adsorción constituye un elemento esencial dentro de los procesos de tratamiento de aguas, ya que permite caracterizar la velocidad con la que un contaminante es transferido desde la fase líquida hacia la superficie del biochar. Además de describir la rapidez del proceso, el análisis cinético facilita la identificación de la etapa que controla la velocidad global del fenómeno, la cual puede estar gobernada por reacciones químicas superficiales o por mecanismos de transferencia de materia. Esta distinción resulta clave para comprender el comportamiento del sistema y optimizar su funcionamiento [31, 47].

La comprensión de esta dinámica es especialmente relevante en el diseño de sistemas de tratamiento a gran escala. A partir de los estudios cinéticos es posible estimar el tiempo de retención hidráulico necesario para alcanzar los niveles de depuración deseados, lo que influye directamente en el dimensionamiento de los reactores y en la eficiencia operativa del proceso. De este modo, la cinética no solo describe el fenómeno de adsorción, sino que también aporta criterios técnicos fundamentales para su aplicación práctica [30].

En sistemas de adsorción que emplean biochar como material adsorbente, el proceso suele desarrollarse en dos etapas claramente diferenciadas. En primer lugar, se presenta una fase inicial de remoción rápida, casi instantánea, asociada a la disponibilidad de un gran número de sitios activos libres en la superficie del adsorbente. Posteriormente, el proceso avanza hacia una segunda etapa más lenta, en la que la velocidad de adsorción disminuye progresivamente hasta alcanzarse el equilibrio químico entre la fase sólida y la líquida [30, 47]. A continuación, se explican los modelos cinéticos más empleados y se muestran en la Figura 2-10.

• Modelos cinéticos más empleados:

1. Pseudo-primer orden:

El modelo cinético de pseudo-primer orden, propuesto originalmente por Lagergren en 1898 [48], parte de la idea de que la velocidad del proceso de adsorción depende del número de sitios activos libres presentes en la superficie del adsorbente. Este modelo se emplea con frecuencia para describir las primeras etapas del proceso de adsorción, en las que la ocupación de los sitios disponibles ocurre de forma rápida.

En este planteamiento se considera que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia existente entre la cantidad de adsorbato que puede ser retenida en equilibrio y la cantidad que ya se encuentra adsorbida en un determinado instante. Por esta razón, el modelo suele describir adecuadamente aquellos sistemas en los que predominan fenómenos de adsorción física o en los que la concentración del adsorbato es elevada en relación con el número de sitios activos disponibles en la superficie del material. Este caso se expresa mediante las ecuaciones, siendo la Ecuación 2-1 la diferencial, Ecuación 2-2 la integrada, y la Ecuación 2-3 la lineal.

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q) \quad \text{Ecuación 2-1}$$

$$q = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Ecuación 2-2}$$

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \text{Ecuación 2-3}$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), K_1 el coeficiente de adsorción de pseudo-primer orden (1/min) y t es el tiempo (min). [47, 48].

2. Pseudo-segundo orden:

El modelo cinético de pseudo-segundo orden, desarrollado por Ho y McKay [48], es uno de los modelos más empleados en estudios de adsorción con biochar, ya que suele mostrar un ajuste estadístico muy elevado a los datos experimentales. En muchos trabajos se obtienen coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,99, lo que indica una buena capacidad del modelo para describir el proceso de adsorción.

A diferencia de otros modelos cinéticos, este plantea que la etapa que controla la velocidad del proceso no está dominada por fenómenos de difusión, sino por un mecanismo de quimisorción. Este tipo de interacción implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, asociados a fuerzas derivadas de la compartición o intercambio de electrones. En el caso del biochar, estas interacciones suelen producirse entre los grupos funcionales presentes en la superficie del material y las moléculas del contaminante, entre ellas colorantes como el azul de metileno o determinados metales pesados.[48, 49]

Viene representado por las ecuaciones a continuación, siendo la Ecuación 2-4 la diferencial, la Ecuación 2-5 la integrada, y la Ecuación 2-6 la lineal.

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad \text{Ecuación 2-4}$$

$$q = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{Ecuación 2-5}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 2-6}$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), y K_2 es el coeficiente de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg min).

Diversos estudios señalan que la cinética de adsorción en materiales como el biochar suele desarrollarse en dos etapas bien diferenciadas. En primer lugar, se produce una fase inicial muy rápida, prácticamente instantánea, que se atribuye a la elevada disponibilidad de sitios activos en la superficie

del adsorbente. Posteriormente, el proceso continúa con una segunda etapa mucho más lenta, durante la cual la velocidad de adsorción disminuye progresivamente hasta alcanzarse el equilibrio del sistema.

En este contexto, el modelo de pseudo-segundo orden suele considerarse más adecuado para describir procesos de adsorción en sistemas reales, ya que permite estimar con mayor precisión la capacidad de adsorción en equilibrio y presenta un ajuste más consistente con los resultados experimentales obtenidos en numerosos estudios [47].

3. Modelos complementarios:

El modelo de Elovich se emplea habitualmente para describir la adsorción en superficies heterogéneas, donde la energía de los sitios activos no es uniforme. Por su parte, el modelo de difusión intraparticular propuesto por Weber y Morris se utiliza para evaluar si el transporte del contaminante a través de los poros del biochar constituye la etapa que controla la velocidad global del proceso [47, 49].



Figura 2-10 Estudio cinético en procesos de adsorción (Hecho con IA)

3 DESARROLLO DEL TFG

En este apartado se describen los ensayos realizados en el laboratorio del Centro Universitario de la Defensa de Marín, junto con los procedimientos experimentales seguidos y los equipos y materiales empleados con la finalidad de exponer el recorrido seguido desde la selección del residuo de partida hasta la evaluación de la capacidad de adsorción del carbón activo obtenido frente al azul de metileno, que simulará un colorante industrial.

El trabajo parte de la recolección de la biomasa residual escogida, los posos de café, pasando por una etapa de pretratamiento de esta para posteriormente someter dichos residuos a un proceso termoquímico como es la carbonización hidrotermal, diseñado para convertir una biomasa húmeda en un material sólido rico en carbono denominado hidrochar o biochar. A continuación, el biochar fue sometido a diferentes procesos de impregnación/activación con varios ácidos (ácido clorhídrico y oxálico), bases (hidróxido de potasio) o sales (cloruro de Zinc) con el objetivo de mejorar su estructura y configuración porosa consiguiendo un total de 16 carbones activos diferentes. Cada uno de ellos fue utilizado como adsorbente para la eliminación de un compuesto coloreado de un agua residual, en este caso el azul de metileno (usando dos concentraciones distintas), analizando la capacidad de eliminación en cada caso, así como el estudio de la cinética de reacción. Asimismo, tanto el residuo de partida como el biochar y los diferentes carbones activos obtenidos fueron caracterizados a fin de determinar sus principales propiedades y la variación de sus características en función del tratamiento aplicado. A continuación, se muestra en la Figura 3-1 un diagrama de flujo resumido que muestra las diferentes etapas abordadas a lo largo del presente Trabajo Fin de Grado.

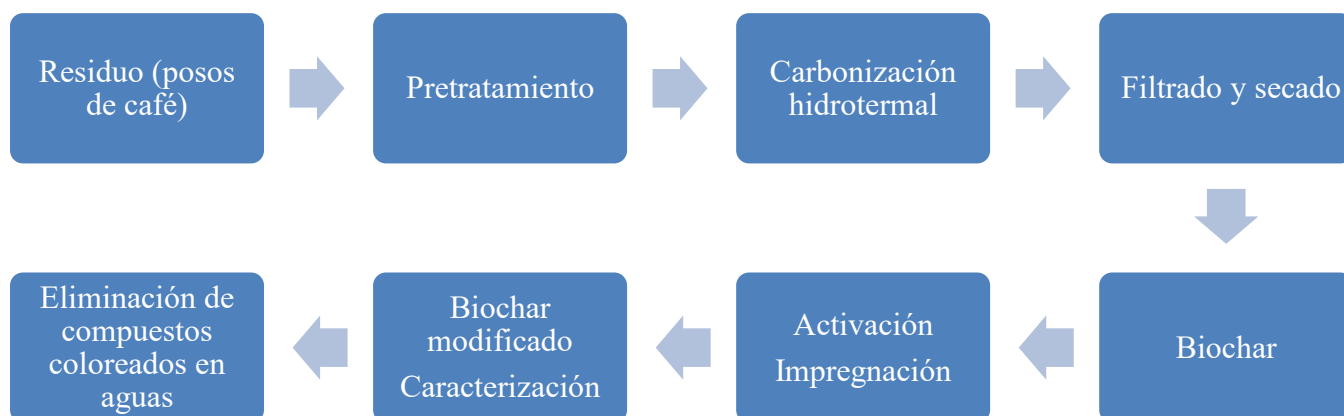


Figura 3-1 Diagrama de flujo del desarrollo

3.1 Obtención del biochar

En este apartado se describe detalladamente el procedimiento seguido para la obtención de biochar a partir de posos de café.

3.1.1 *Residuo seleccionado y pretratamiento*

El material orgánico seleccionado para el desarrollo del presente trabajo ha sido el residuo de café fundamentándose en la revisión de Trabajos de Fin de Grado de cursos anteriores, en los cuales se realizó una comparación experimental entre distintos residuos orgánicos (cáscara de naranja, piel de plátano, piel de patata, posos de café y residuos algales procedente de un proceso industrial). En dichos estudios, el café destacó por ofrecer los mejores resultados en términos de rendimiento y comportamiento dentro del proceso analizado, mostrando mayor estabilidad y eficacia frente a otras alternativas evaluadas. En consecuencia, y con el objetivo de basar este estudio en antecedentes experimentales sólidos, se ha optado por emplear este material como materia prima [4].

Los posos de café fueron recolectados en la cámara de Oficiales de la Escuela Naval Militar, cuya apariencia se muestra en la Figura 3-2. Estos fueron sometidos a un proceso de secado natural en el laboratorio de química del Centro Universitario de la Defensa. Una vez secos, se determinaron distintos parámetros del material tales como humedad, densidad y porosidad, entre otros.



Figura 3-2 Posos de café

Con el fin de garantizar la homogeneidad de la muestra, los posos secos se pulverizaron manualmente mediante un mortero, obteniendo así una muestra homogénea antes del tratamiento posterior.

3.1.2 *Biochar*

Posteriormente al pretratamiento, la carbonización hidrotermal convencional se llevó a cabo en reactores autoclave a escala de laboratorio de 100 mL de capacidad, construidos en acero inoxidable y equipados con un revestimiento interno de teflón (Figura 3-3).

Los reactores se cargaron con una mezcla de biomasa y agua destilada en una proporción 1:1 en masa. Se utilizó biomasa seca intencionalmente para garantizar condiciones iniciales reproducibles en todos los experimentos.

Una vez cargados los reactores fueron introducidos en una estufa (Figura 3-4) y sometidos a una temperatura de 200 °C durante un periodo de 20 horas. Se seleccionó un tiempo de residencia de 20 h

para garantizar que el proceso de carbonización hidrotermal se completara. Durante este proceso, la biomasa del café experimenta una transformación en la que se descompone, se desoxigena y se reorganiza estructuralmente, dando lugar a un material rico en carbono, con carácter poroso y con presencia de grupos activos, adecuado para la adsorción de contaminantes.



Figura 3-3 Reactor HTC

Transcurrido el tiempo de reacción, los reactores fueron retirados de la estufa e introducidos en un recipiente con agua fría y hielo, con el objetivo de reducir rápidamente la temperatura y detener el proceso. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, el producto resultante se separó mediante filtración a vacío y los hidrocarbones obtenidos se lavaron con agua destilada, se secaron en una estufa a 105 °C durante 24 horas con el fin de secar completamente el material ya convertido en biochar y se pesaron con el objetivo de calcular el rendimiento del proceso. Posteriormente se transfirieron a un desecador para su posterior análisis.



Figura 3-4 Estufa

Se puede apreciar el cambio en la apariencia de la biomasa antes y después del proceso de carbonización hidrotermal en la Figura 3-5.



Figura 3-5 Posos de café antes del tratamiento (izquierda) y biochar producido (derecha)

3.2 Modificación del biochar

En este apartado se describe el proceso mediante el cual el biochar obtenido a partir de posos de café, presentado en el apartado anterior, es sometido a distintos tratamientos con el fin de obtener carbón activado.

En total, se prepararon 16 carbones activados diferentes, empleando distintos reactivos, concentraciones y tipos de tratamiento como se puede ver en la Tabla 3-1. Los agentes utilizados fueron: hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc (ZnCl_2), ácido clorhídrico (HCl) y ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). En función del reactivo, se llevaron a cabo procesos de impregnación o de impregnación seguida de activación térmica.

ACTIVACIÓN	IMPREGNACIÓN
KOH 6 M	KOH 6 M
KOH 2 M	KOH 2 M
HCl 5 M	HCl 5 M
HCl 3 M	HCl 3 M
ZnCl_2 0,5 M	ZnCl_2 0,5 M
ZnCl_2 1,5 M	ZnCl_2 1,5 M
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,5 M	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,5 M
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,3 M	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,3 M

Tabla 3-1 Activaciones e impregnaciones realizadas

3.2.1 Activación del biochar

La activación es un tratamiento que emplea agentes físicos o químicos para eliminar alquitranes y subproductos que obstruyen los poros del biochar. Este proceso expande drásticamente el área superficial y desarrolla una red de microporos y mesoporos altamente funcional. Su objetivo es maximizar los sitios activos y funcionalizar la superficie para garantizar una depuración eficiente de aguas residuales [46, 50].

- *Activación con KOH 2M y 6M*

Se combinan 10 g de biochar con 50 g de disolución de KOH con una pureza del 85 %, sometiendo la mezcla a agitación durante 1,5 horas a 60 °C y 150 rpm en un agitador/incubador orbital de OVAN serie OM10E, con el propósito de lograr una suspensión uniforme. Posteriormente, la mezcla se coloca en una estufa a 105 °C donde permanece durante toda la noche para su secado.

El material seco se somete después a un tratamiento térmico en mufla (Hobersal MF9-122-LW). primero se calienta a 450 °C durante 0,5 horas y, seguidamente a 800 °C durante 0,5 horas, bajo atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) con un caudal de 1 L/min.

Tras completar el tratamiento térmico, se deja enfriar la muestra en un desecador. Cuando alcanza temperatura ambiente, se procede a su lavado con agua destilada mediante filtración a vacío hasta obtener pH neutro, eliminando así los residuos del agente activante. Finalmente, el producto se seca en estufa a 105 °C durante 12 horas.

- *Activación con ZnCl₂ 0,5M y 1,5M*

Se añaden 10 g de biochar a 50 g de la disolución de ZnCl₂ de pureza del 98,08 %. manteniendo la agitación durante 1,5 horas a 60 °C y 150 rpm en el agitador/incubador orbital, hasta conseguir una mezcla homogénea. A continuación, el material se seca en la estufa a 105 °C durante la noche.

Una vez seco, se introduce en la mufla, donde se eleva la temperatura hasta 500 °C y se mantiene durante 1 hora. Posteriormente, la muestra se enfría en un desecador. Al alcanzar la temperatura ambiente, el material es lavado con agua destilada y filtrado hasta lograr pH neutro. Finalmente, se realiza un secado en estufa a 105 °C durante 12 horas.

- *Activación con HCl 3M y 5M*

Se combinan 10 g de biochar con 50 g de disolución de HCl de 36,5 % de pureza, sometiendo la mezcla a agitación durante 1,5 horas a 60 °C y 150 rpm en un agitador/incubador orbital, con el objetivo de obtener una suspensión homogénea. Posteriormente, la mezcla se introduce en una estufa a 105 °C, donde permanece durante toda la noche para completar el proceso de secado.

El material seco se somete a continuación a un tratamiento térmico en mufla (Hobersal MF9-122-LW), elevando la temperatura hasta 500 °C y manteniéndola durante 1 hora en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) con un caudal de 1 L/min.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, la muestra se deja enfriar en un desecador. Cuando alcanza la temperatura ambiente, se procede al lavado con agua destilada mediante filtración a vacío hasta alcanzar pH neutro, con el fin de eliminar los restos del agente activante. Finalmente, el material obtenido se seca en estufa a 105 °C durante 12 horas.

- *Activación con H₂C₂O₄ 0,3M y 0,5M*

Se mezclan 10 g de biochar con 50 g de la disolución de ácido oxálico al 100 % (H₂C₂O₄), manteniendo la agitación durante 1,5 horas a 60 °C y 150 rpm en el agitador/incubador orbital hasta conseguir una mezcla homogénea. Posteriormente, la suspensión se introduce en una estufa a 105 °C y se deja secar durante toda la noche.

Una vez seco, el material se somete a un tratamiento térmico en mufla (Hobersal MF9-122-LW), donde se eleva la temperatura hasta 500 °C y se mantiene durante 1 hora bajo atmósfera inerte de nitrógeno (N₂) con un caudal de 1 L/min.

Tras completar el tratamiento térmico, la muestra se deja enfriar en un desecador. Cuando alcanza temperatura ambiente, se lava con agua destilada mediante filtración a vacío hasta alcanzar pH neutro, con el objetivo de eliminar los residuos del agente activante. Finalmente, el material obtenido se seca en estufa a 105 °C durante 12 horas.

3.2.2 Impregnación del biochar

La impregnación consiste en saturar la matriz del biochar con agentes específicos, como sales metálicas o minerales, para crear biocarbones de diseño o nanocompuestos. Mediante la inmersión en soluciones químicas, se distribuyen sustancias que introducen sitios activos especializados en la matriz sólida. Esto permite optimizar la afinidad selectiva del material hacia contaminantes particulares, como metales pesados o fósforo, entre otros [30].

- *Impregnación con KOH 2M y 6M*

El proceso de impregnación se llevó a cabo poniendo en contacto 10 g de biochar con 300 mL de una disolución de KOH con una pureza del 85 % a las concentraciones seleccionadas (2M y 6M). La suspensión obtenida se mantuvo bajo agitación constante a 900 rpm mediante un agitador magnético durante un periodo de 4 horas, trabajando a temperatura ambiente.

Una vez finalizado el tratamiento, el material sólido se separó por filtración a vacío y se sometió a sucesivos lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, con el fin de eliminar los restos del agente activante. Finalmente, el biochar impregnado se secó en estufa a 60 °C durante aproximadamente 12 horas.

- *Impregnación con $ZnCl_2$ 0,5 M y 1,5M*

Para la impregnación con cloruro de zinc, se añadieron 10 g de biochar a 300 mL de disolución de $ZnCl_2$, con una pureza del 98,08 % preparadas a las concentraciones indicadas. La mezcla resultante se agitó a 900 rpm en un agitador magnético durante 4 horas, manteniéndose en condiciones de temperatura ambiente para favorecer la impregnación del reactivo.

Tras el periodo de agitación, la suspensión se filtró y el sólido recuperado se lavó con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, eliminando el exceso de agente impregnante. El material obtenido se secó posteriormente en estufa a 60 °C durante un tiempo aproximado de 12 horas.

- *Impregnación con HCl 3M y 5M*

La impregnación ácida con HCl se realizó mezclando 10 g de biochar con 100 mL de disolución de ácido clorhídrico de una pureza del 36,5 % (3M o 5M). Esta mezcla se sometió a agitación controlada a 150 rpm en un agitador-incubador orbital durante 24 horas, manteniendo la temperatura a 50 °C, con el objetivo de asegurar un contacto adecuado entre el reactivo y el material carbonoso.

Concluido el tiempo de tratamiento, la suspensión se separó por filtración y el sólido se lavó repetidamente con agua destilada hasta alcanzar pH neutro, eliminando los residuos del agente químico. Finalmente, el material impregnado se secó en estufa a 60 °C durante aproximadamente 12 horas.

- *Impregnación con $C_2H_2O_4$ 0,3M y 0,5M*

Para el tratamiento con ácido fosfórico, se dispersaron 10 g de biochar en 100 mL de disolución de $C_2H_2O_4$ al 100 % a las concentraciones seleccionadas. La suspensión se mantuvo bajo agitación a 150 rpm en un agitador-incubador orbital durante 24 horas, con la temperatura controlada a 50 °C, favoreciendo así la impregnación del material.

Una vez completado el tiempo de contacto, el sólido se recuperó mediante filtración y se lavó con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. El material resultante se secó finalmente en estufa a 60 °C durante unas 12 horas.

3.3 Ensayos de caracterización

Los ensayos de caracterización constituyen una etapa esencial dentro del desarrollo experimental, ya que permiten conocer en profundidad las propiedades físicas, químicas y estructurales de los

materiales estudiados. A través de estas técnicas es posible relacionar la composición, la morfología y la superficie del adsorbente con su comportamiento en los procesos de tratamiento de aguas. Esta información resulta clave para interpretar los resultados de adsorción, evaluar el rendimiento del material y comprender los mecanismos que gobiernan la interacción entre el contaminante y el sólido. Se han llevado a cabo los siguientes procedimientos con el residuo de café de partida, el biochar, y cada uno de los diferentes carbones activos preparados.

3.3.1 Densidad aparente

La densidad se define como la cantidad de materia (m) presente en un volumen determinado (v). Para determinar este parámetro se empleó una probeta, registrando la masa del residuo añadida hasta alcanzar un volumen previamente establecido. La densidad aparente es la relación entre la masa de un material y el volumen total que ocupa en un recipiente, incluyendo los espacios vacíos entre partículas. Para garantizar la precisión de los resultados, el procedimiento se llevó a cabo por duplicado, siguiendo la Ecuación 3-1.

$$d \left(\frac{g}{mL} \right) = m \div v \quad \text{Ecuación 3-1}$$

siendo d la densidad, m la masa en gramos y v el volumen en mililitros.

3.3.2 Densidad relativa (o real)

La densidad relativa es una magnitud adimensional que expresa la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad de otra tomada como referencia. Indica cuántas veces un material es más denso o menos denso que el fluido de referencia (agua destilada), sin depender de unidades. Para su cálculo, se usaron dos picnómetros como el que se puede apreciar en la Figura 3-6. El procedimiento seguido para la determinación de la densidad relativa es el indicado en la norma UNE-EN-ISO_17893-3=2018 [51].

$$Dr = \frac{(P(pic + suelo) - P(pic))}{(P(pic + agua) - P(pic)) - (P(pic + agua + suelo) - P(pic + suelo))} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

siendo $P(pic)$ el peso del picnómetro, $P(pic+agua)$ el peso del picnómetro con agua, $P(pic+suelo)$ el peso del picnómetro con la muestra y $P(pic+suelo+agua)$ el peso total del picnómetro con el agua y la muestra [51].



Figura 3-6 Picnómetro

El picnómetro es un instrumento de laboratorio utilizado para medir con alta precisión el volumen y la densidad de sólidos mediante el desplazamiento de un fluido [36].

3.3.3 Porosidad

La porosidad constituye una propiedad física esencial en la caracterización de materiales sólidos ya que expresa la proporción de volumen ocupado por huecos o espacios vacíos respecto al volumen total del material [36]. Esta estructura interna se clasifica, de forma generalizada, en función del diámetro de los poros en tres categorías: microporos (diámetro inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (superiores a 50 nm) [1, 36, 46]. Los macroporos desempeñan principalmente un papel como vías de transporte, facilitando la difusión de moléculas hacia el interior del sólido, mientras que los micro- y mesoporos aportan la mayor parte del área superficial específica, siendo determinantes en procesos de adsorción y almacenamiento [31, 36, 46].

Desde el punto de vista de la caracterización, la porosidad se encuentra estrechamente relacionada con la densidad del material. En el análisis estructural se diferencian varios tipos de densidad que permiten describir la distribución del espacio vacío: la densidad aparente, definida como la relación entre la masa y el volumen total del material, incluyendo poros internos y huecos interparticulares y la densidad relativa, correspondiente únicamente a la fase sólida sin incluir ningún tipo de porosidad [4, 36]. La comparación entre estos valores posibilita la estimación del volumen total de poros y la evaluación de la integridad mecánica del sólido, dado que un aumento de la porosidad suele implicar una disminución de la resistencia estructural [31, 46], como se puede apreciar en la Ecuación 3-3 [10].

$$\text{Porosidad} = 1 - \frac{\text{Densidad aparente}}{\text{Densidad real}} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

3.3.4 Análisis inmediato

Para determinar el contenido de material volátil, carbono fijo (CF) y cenizas, se han utilizado crisoles de porcelana, siguiendo el procedimiento detallado a continuación [4]:

Preparación de las muestras: En primer lugar, se registró la masa de los crisoles vacíos (m_c). Posteriormente, se incorporaron aproximadamente 0,2 g de muestra previamente secada (m_{seco}) en cada crisol.

Calcínación inicial: Los crisoles se cubrieron con sus respectivas tapas cerámicas y se introdujeron en la mufla Nabertherm (véase Figura 3-7), donde se mantuvieron a 750 °C durante 7 minutos.



Figura 3-7 Mufla

Enfriamiento y determinación de compuestos volátiles: Tras este periodo, los crisoles se trasladaron a un desecador con el fin de que alcanzaran nuevamente la temperatura ambiente en condiciones controladas. Una vez estabilizados, se procedió a su pesado para determinar la pérdida de masa asociada a la liberación de compuestos volátiles.

Calcinación final: A continuación, los crisoles fueron sometidos a una segunda etapa de calcinación a 750 °C durante 2 horas, con el objetivo de eliminar completamente el carbono presente en la muestra. Para comprobar que el crisol no experimentaba variaciones de masa tras permanecer ese tiempo en la mufla, se realizaron ensayos en blanco con crisoles vacíos. Los resultados confirmaron que el material del crisol no presentaba pérdidas de peso durante el proceso térmico.

Determinación de cenizas y cálculo del carbono fijo: Finalizada la calcinación, se obtuvieron las cenizas, cuya masa final (*mash*) fue registrada. El contenido de carbono fijo se determinó por diferencia, restando al 100 % la fracción correspondiente a cenizas y compuestos volátiles.

3.3.5 *Análisis elemental*

La composición elemental de las muestras se determinó en el Centro de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (CACTI) de la Universidad de Vigo (España), dentro del Servicio de Seguridad Alimentaria y Desarrollo Sostenible, utilizando un analizador elemental Flash Smart CHNS (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). Para el análisis, se pesaron aproximadamente 1–2 mg de muestra en cápsulas de estaño ($5 \times 3,5$ mm) mediante una micro balanza Mettler Toledo MX5 (sensibilidad: $1,5 \times 10^{-6}$ g).

El análisis CHNS se basa en una técnica de combustión instantánea, en la que la muestra se oxida rápidamente, transformando sus componentes en gases. Estos gases son transportados por un flujo de helio (He , $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) como gas portador y oxígeno (O_2 , $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) como agente oxidante. Posteriormente, pasan por un horno de reducción y se separan en una columna cromatográfica. Cada elemento es detectado mediante un detector de conductividad térmica (TCD), que genera una señal proporcional a su concentración.

El análisis elemental permite determinar el porcentaje en masa de los principales elementos presentes en el material, fundamentalmente carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S), así como estimar indirectamente el contenido de oxígeno (O). En materiales carbonosos obtenidos a partir de biomasa, como el biochar o los carbones activados, esta técnica proporciona información relevante sobre su composición química y su grado de transformación.

La determinación de la composición elemental resulta especialmente útil para evaluar el grado de carbonización alcanzado durante los tratamientos térmicos. A medida que avanza la carbonización, se produce la eliminación de compuestos volátiles y de grupos funcionales ricos en oxígeno e hidrógeno, lo que conlleva un aumento relativo del contenido de carbono y una mayor estabilidad estructural del material. En materiales destinados a procesos de adsorción, el contenido de carbono es un parámetro fundamental, ya que está directamente relacionado con el desarrollo de la estructura carbonosa y con sus propiedades adsorbentes. Asimismo, la presencia de otros elementos puede aportar información sobre la influencia de los tratamientos aplicados. Por ejemplo, la detección de elementos como zinc, potasio o cloro puede asociarse al uso de agentes activantes durante el proceso de preparación.

Los resultados obtenidos permiten comparar la composición de los distintos materiales y evaluar la influencia de los tratamientos de impregnación y activación sobre la estructura química del biochar y de los carbones activados obtenidos.

3.3.6 *BET*

La caracterización textural de las muestras se llevó a cabo en el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña mediante un equipo ASAP 2020 de Micromeritics, utilizando adsorción física de nitrógeno (N_2) a baja temperatura. Previamente a las mediciones, las muestras fueron sometidas a un proceso de degasificación con el objetivo de eliminar la humedad y los gases

previamente adsorbidos en la superficie. Este tratamiento se realizó durante 3 horas, alcanzando una presión residual del orden de 2 $\mu\text{m Hg}$. Tras la activación, las muestras se mantuvieron a vacío. Las medidas de adsorción y desorción de nitrógeno se llevaron a cabo a 77 K, empleando un tiempo de equilibrio de 5 s en cada punto y una dosis de 10 cm^3/g en el rango de bajas presiones.

La técnica utilizada se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie del sólido, registrando el volumen adsorbido en función de la presión relativa (P/P_0). A partir de la isoterma obtenida, es posible determinar tanto el área superficial específica como las características de la porosidad del material. El área superficial específica (m^2/g) se calculó mediante el modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET), aplicando el intervalo de presiones adecuado según el criterio de Rouquerol, especialmente en materiales microporosos. De forma complementaria, se empleó el modelo de Langmuir, obteniéndose valores de superficie mediante ajuste lineal con elevados coeficientes de correlación.

El volumen total de poro se determinó a una presión relativa cercana a la unidad ($P/P_0 \approx 0,99$). La distribución del tamaño de poro se estimó mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) a partir de la rama de adsorción, considerando un modelo de nitrógeno con geometría tipo slit. Asimismo, la distribución de volumen de poro se obtuvo a partir de la rama de desorción mediante el método BJH con corrección de Faas. Finalmente, el volumen de microporos se calculó mediante el método t-plot.

Esta metodología resulta especialmente adecuada para el estudio de carbones activados, donde el desarrollo de una elevada área superficial y una red porosa bien definida son factores clave que determinan su capacidad de adsorción.

3.3.7 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) en el Centro de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (CACTI) de la Universidad de Vigo (España), utilizando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO en configuración Bragg–Brentano y radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). El equipo operó a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los difractogramas se registraron en un rango angular (2θ) de 5° a 80° , con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de recuento de 200 s por paso. Esta caracterización se realizó únicamente sobre las muestras de zeolita sin modificar, con el objetivo de identificar las fases minerales de partida.

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de la estructura interna de materiales sólidos. Su fundamento se basa en la interacción entre un haz de rayos X y los planos atómicos del material. La radiación se genera en un tubo de rayos X sellado al vacío, donde un filamento calentado emite electrones que son acelerados mediante una diferencia de potencial y colisionan contra un ánodo metálico. Como resultado, se produce tanto radiación continua (radiación de frenado) como radiación característica del material del ánodo.

Cuando esta radiación incide sobre la muestra, los rayos X, cuya longitud de onda es comparable a las distancias interplanares de los sólidos cristalinos, interactúan con los planos atómicos, generando interferencias constructivas. Este fenómeno da lugar a un patrón de difracción característico, que es registrado por un detector y representado en forma de difractograma, donde se muestra la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo (2θ).

La condición para que se produzca interferencia constructiva viene descrita por la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de la radiación incidente con la distancia entre planos cristalinos y el ángulo de difracción. A partir de la posición e intensidad de los picos en el difractograma, es posible identificar las fases presentes, analizar la estructura cristalina, estimar el tamaño de cristalito y evaluar el grado de orden del material.

En el caso de materiales carbonosos obtenidos a partir de biomasa, como biochar o carbones activados, la DRX se emplea principalmente para evaluar el grado de organización estructural del carbono. Estos materiales suelen presentar una estructura mayoritariamente amorfa, por lo que los

difractogramas muestran picos anchos y de baja intensidad. No obstante, pueden observarse señales asociadas a regiones con cierto orden estructural.

3.4 Determinación del rendimiento

Con el objetivo de evaluar la eficiencia de los distintos procesos empleados, se determinó el rendimiento de cada una de las etapas de obtención y modificación de los materiales. Este parámetro permite cuantificar la fracción de masa que se conserva tras cada tratamiento, desde la materia prima inicial hasta los productos finales.

En primer lugar, se calculó el rendimiento del proceso de carbonización hidrotermal (HTC), relacionando la masa de biochar obtenida con la masa inicial de posos de café secos empleados. Este valor refleja la pérdida de materia asociada a la eliminación de compuestos volátiles y a la transformación de la matriz orgánica.

Después de obtener el biochar mediante el proceso HTC, se llevó a cabo una modificación química para optimizar sus capacidades de adsorción. Para ello, se realizaron diferentes tratamientos de activación e impregnación con ácido clorhídrico (HCl), ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), cloruro de zinc (ZnCl_2) e hidróxido potásico (KOH) en distintas concentraciones molares. Tras cada uno de estos tratamientos, las muestras fueron lavadas hasta alcanzar un pH neutro, luego secadas y pesadas para determinar la masa final resultante.

Posteriormente, se determinó el rendimiento de los tratamientos de impregnación y activación, comparando la masa final del material modificado con la masa inicial de biochar utilizada en cada caso.

El rendimiento se expresa en porcentaje y se calcula como la relación entre la masa final obtenida y la masa inicial de partida, permitiendo así comparar de forma directa la eficiencia de los distintos tratamientos aplicados.

Para ello se usó la Ecuación 3-4, siendo M_o la masa inicial y M_f la masa obtenida.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left(\frac{M_o}{M_f} \right) \times 100$$

Ecuación 3-4

3.5 Eliminación de compuestos coloreados de las aguas

Una vez obtenidos los 16 tipos de modificaciones de biochar mediante los procesos de activación o impregnación descritos previamente, se procedió a la realización de ensayos de eliminación de compuestos coloreados en aguas. Para ello, en este estudio se empleó azul de metileno como modelo de colorante industrial, dada su amplia utilización como sustancia patrón en ensayos de adsorción, y fue empleado en 2 concentraciones, simulando un agua coloreada de 15 ppm y otra de 30 ppm.

Además de los ensayos de adsorción de este compuesto coloreado empleando carbón activo, el proceso también fue realizado con los posos de café (residuo de partida) y con el biochar.

3.5.1 Recta de calibrado

El azul de metileno es un colorante sintético de naturaleza catiónica utilizado ampliamente en las industrias textil, papelería o médica. Su descarga en aguas residuales, que puede alcanzar hasta el 50 % del total utilizado en los procesos de teñido, es altamente perjudicial porque bloquea la luz solar y la difusión de oxígeno, impidiendo la fotosíntesis en ecosistemas acuáticos como se comenta en el apartado 2.1.2.

Previamente a medición de absorbancia de los distintos carbones, se realiza una calibración del sistema mediante la preparación de una serie de disoluciones patrón de azul de metileno con concentraciones conocidas, las cuales se pueden observar en la Figura 3-8. El objetivo de este procedimiento es determinar la relación existente entre la concentración del colorante y la absorbancia

medida en el espectrofotómetro, permitiendo así establecer una base cuantitativa para el posterior análisis de las muestras tratadas.

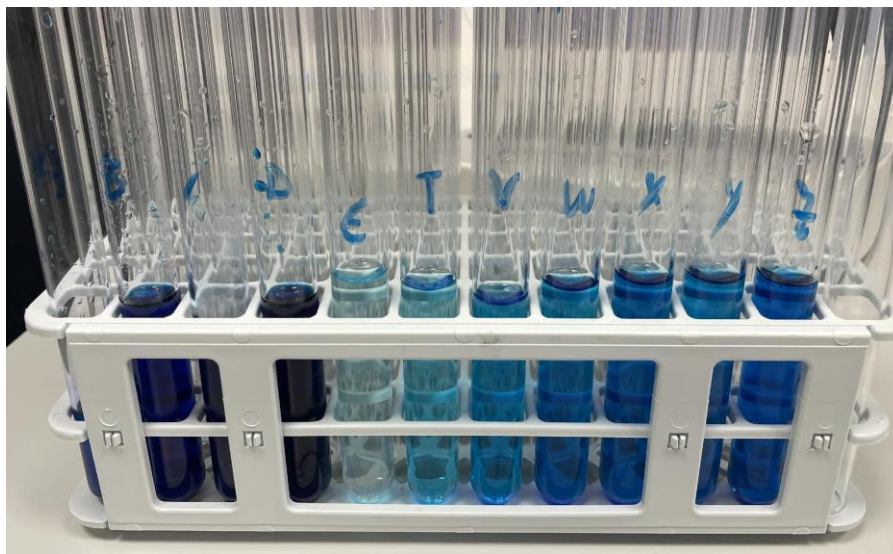


Figura 3-8 Muestras con distintas concentraciones de azul de metilo

Las disoluciones preparadas se analizaron mediante un espectrofotómetro Lambda XLS de PerkinElmer (Figura 3-9 izquierda) usando una longitud de onda " λ " de 665 nm, longitud de onda a la cual se registró la máxima absorción del azul de metileno tras un estudio de adsorbancias (Figura 3-9 derecha). A partir de los valores obtenidos se construye la recta de calibrado, representando la absorbancia en función de la concentración.

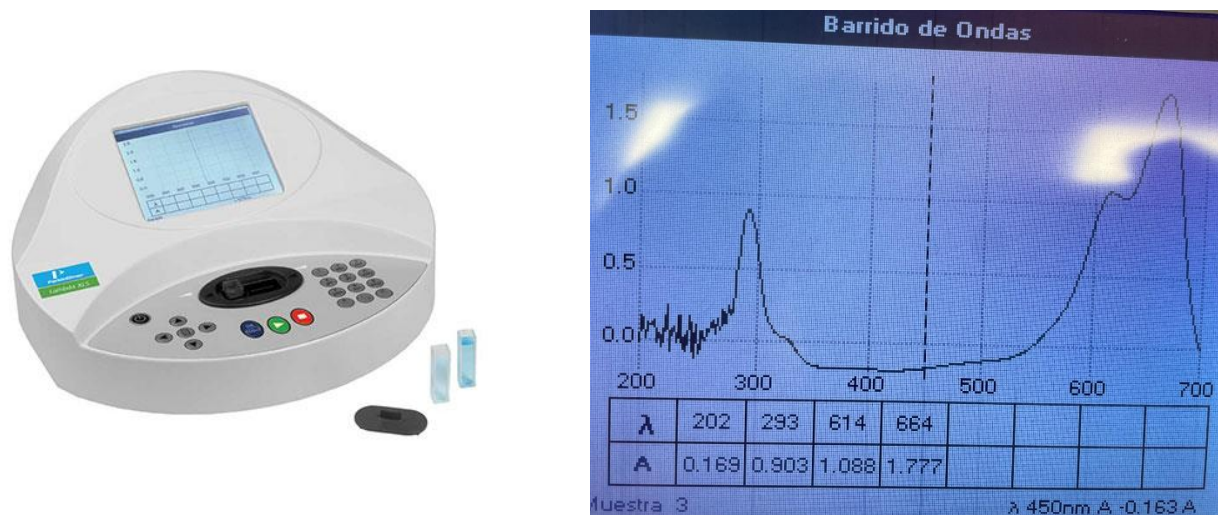


Figura 3-9 Espectrofotómetro y estudio de adsorbancias

Mediante el ajuste lineal de los datos experimentales, y aplicando la Ley de Beer-Lambert, se determina la ecuación de la recta característica del sistema (Figura 3-10). Esta ley establece que la absorbancia de una sustancia es linealmente proporcional a su concentración, siempre que se trate de disoluciones suficientemente diluidas [52]. Esta expresión matemática permite calcular posteriormente la concentración de colorante presente en las muestras tras el proceso de adsorción, a partir de los valores de absorbancia medidos. De este modo, se garantiza una cuantificación precisa y reproducible de la capacidad adsorbente de cada material estudiado.

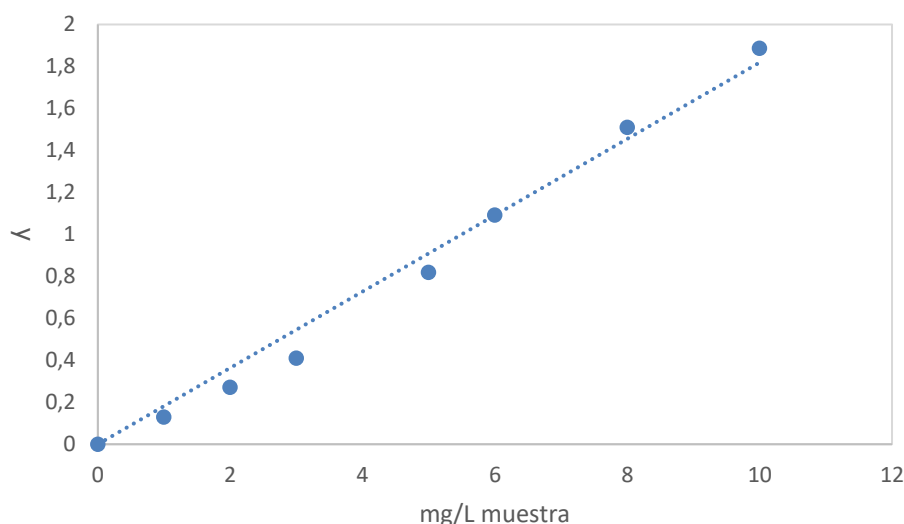


Figura 3-10 Recta de calibrado (concentración-longitud de onda)

$$\text{Concentración} = 0,1819 \times \text{Longitud de Onda}$$

Ecuación 3-5

3.5.2 Ensayos previos de adsorción

Una vez obtenida la recta de calibrado, se procede a evaluar la capacidad de adsorción del residuo de café, del biochar sin modificar y de los distintos carbones obtenidos mediante los procesos de activación e impregnación. Para ello, cada uno de los materiales se pone en contacto con disoluciones acuosas coloreadas de azul de metileno, permitiendo analizar su eficacia en la eliminación del colorante.

Los ensayos se realizan empleando dos concentraciones iniciales diferentes del colorante, 15 y 30 mg/L, con el fin de estudiar el comportamiento de los materiales adsorbentes frente a distintas cargas contaminantes. Esta comparación permite evaluar cómo influye la concentración inicial del colorante en el proceso de adsorción y determinar si la eficiencia de los materiales se mantiene o varía cuando aumenta la cantidad de colorante presente en la disolución.

El procedimiento seguido fue el siguiente: tras el tiempo de contacto establecido, se analiza la concentración residual de azul de metileno mediante espectrofotometría UV-Vis, midiendo su absorbancia y utilizando la ecuación obtenida en la recta de calibrado. A partir de estos datos se calcula la cantidad de colorante adsorbida por cada material, lo que permite realizar una comparación cuantitativa de su rendimiento y establecer cuál resulta más eficaz en las condiciones experimentales consideradas.

Inicialmente, se planteó añadir directamente el residuo de café, el biochar o los distintos carbones activados a la disolución de azul de metileno y someter la mezcla a agitación. Durante el ensayo se pretendía tomar alícuotas a intervalos de tiempo definidos para analizar la evolución de la concentración del colorante con el tiempo. Sin embargo, al extraer las muestras con pipeta se arrastraban partículas sólidas del adsorbente junto con la disolución, lo que interfería en la medida de la absorbancia por espectrofotometría y daba lugar a resultados no reproducibles ni fiables.

Con el fin de solventar este problema, se ensayó la filtración de las muestras antes de su análisis. No obstante, se observó que el filtro, además de retener las partículas del material adsorbente, también adsorbía una fracción del colorante presente en la disolución, alterando la concentración real del azul de metileno en la muestra analizada. Por tanto, este procedimiento también fue descartado al introducir un sesgo sistemático en los resultados, como se puede apreciar en la Figura 3-11.



Figura 3-11 Adsorción no deseada del azul de metileno por parte del material filtrante

Asimismo, se evaluó la posibilidad de separar el sólido mediante centrifugación de la mezcla, de modo que las partículas quedasen depositadas en el fondo del recipiente y se pudiera extraer el sobrenadante sin arrastrar material sólido. Sin embargo, este método requería un tiempo de centrifugación considerable, durante el cual el adsorbente permanecía en contacto con la disolución, modificando el tiempo efectivo de adsorción respecto al previsto. Esto introducía una incertidumbre adicional en la cinética del proceso, haciendo que el método resultase poco preciso para el seguimiento temporal del fenómeno de adsorción. Se puede ver este caso en la Figura 3-12.

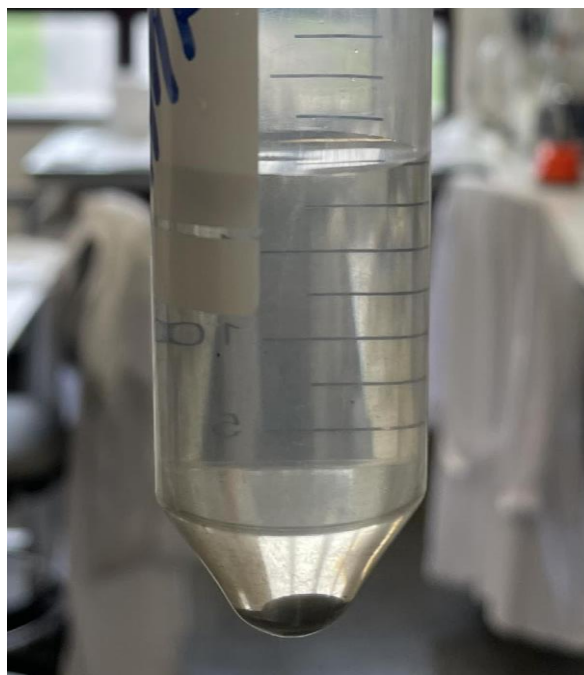


Figura 3-12 Aspecto de la muestra tras el proceso de centrifugación

En consecuencia, estos ensayos preliminares permitieron identificar las limitaciones de los métodos de muestreo directo y pusieron de manifiesto la necesidad de establecer un procedimiento experimental alternativo que garantizase la correcta separación sólido-líquido sin alterar la concentración del colorante ni el tiempo real de contacto.

3.5.3 Ensayos de adsorción

Dada la imposibilidad de separar de forma efectiva el material adsorbente de la disolución sin introducir errores en la determinación de la concentración del colorante, se concluyó que el método más adecuado consistía en la inmovilización de los diferentes materiales adsorbentes (carbones activos, biochar y posos de café).

Para ello, se prepararon agregados de mayor tamaño (“bolitas”) a partir del biochar y de los distintos carbones obtenidos. Esta estrategia permitió extraer alícuotas de la disolución sin presencia apreciable de material sólido, evitando interferencias en la medida espectrofotométrica de la absorbancia. De este modo, se garantizó la fiabilidad de las medidas sin alterar el tiempo real de contacto entre el adsorbente y la disolución, manteniendo constantes las condiciones experimentales durante los ensayos de adsorción.

La preparación de los agregados se llevó a cabo mezclando, mediante agitación magnética, 1 g de biochar sin tratar o biochar modificado con 1 g de alginato sódico en 50 mL de agua destilada hasta obtener una suspensión homogénea. Posteriormente, la mezcla se vertió gota a gota empleando para ello una jeringa de 10 mL de capacidad (Figura 3-13) en una disolución de cloruro cálcico de concentración $0,58 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, produciendo la gelificación del alginato y la formación de las “bolitas”. Se repite el mismo procedimiento dos veces, de tal manera que se obtiene una muestra para cada una de las dos disoluciones de azul de metileno.



Figura 3-13 Inmovilización de los carbones activos

Una vez formados los agregados, estos se separaron por filtración y se lavaron con agua destilada hasta la eliminación de los restos de cloruro cálcico no reaccionado (Figura 3-14).



Figura 3-14 Lavado de "bolitas" de carbón activo

Finalmente, las “bolitas” se pusieron en contacto con 50 mL de la disolución coloreada de azul de metileno bajo agitación magnética como se muestra en la Figura 3-15, tomándose muestras del sobrenadante a intervalos de tiempo definidos para el seguimiento del proceso de adsorción mediante espectrofotometría.

Los tiempos para la toma de muestra fueron los siguientes: 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 90 min, 180 min, 240 min y 1440 min (24 horas).

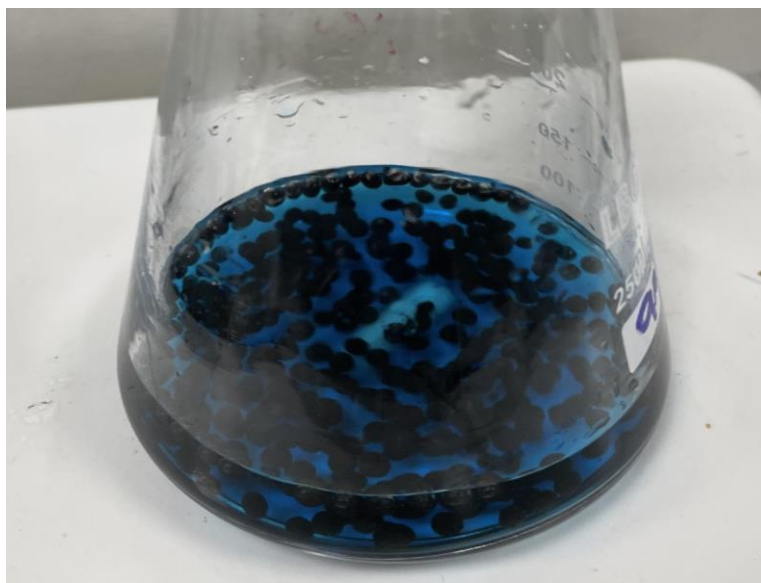


Figura 3-15 "Bolitas" y disolución en el agitador magnético

3.5.4 Eficiencia de eliminación del compuesto coloreado

La eficiencia de eliminación es un parámetro ampliamente utilizado en estudios de adsorción para evaluar la capacidad de un material adsorbente para retirar un contaminante presente en disolución. En este trabajo se emplea para cuantificar el grado de eliminación del azul de metileno en el medio acuoso tras el contacto con los distintos materiales carbonosos obtenidos.

Este parámetro permite comparar de forma directa el rendimiento de los diferentes adsorbentes, ya que expresa el porcentaje de contaminante eliminado respecto a la concentración inicial presente en la disolución. Para su determinación se utilizan las concentraciones inicial y final del colorante, obtenidas a partir de las medidas de absorbancia realizadas con el espectrofotómetro y posteriormente convertidas a concentración mediante la recta de calibrado.

Para ello se usa la Ecuación 3-6, siendo R(%) es el rendimiento o la eficiencia de eliminación del compuesto, Co la concentración inicial y Cf la concentración final.

$$R(\%) = \frac{C_o - C_f}{C_f} \times 100$$

Ecuación 3-6

Este parámetro permite evaluar la eficacia de los distintos tratamientos aplicados al biochar, facilitando la comparación del comportamiento adsorbente de cada material frente al azul de metileno.

4 RESULTADOS

En este apartado se presentan y analizan los resultados obtenidos a lo largo del trabajo experimental desarrollado, desde la caracterización de los posos de café, biochar y carbón activo hasta la eliminación de un colorante, el azul de metileno, en disolución acuosa.

4.1 Caracterización de los materiales

4.1.1 *Análisis inmediato*

Con el fin de caracterizar las muestras de biochar modificado obtenidas, así como del biochar y el residuo de partida (posos de café), se llevó a cabo un análisis inmediato en el que se determinaron los contenidos de materia volátil, carbono fijo (CF) y cenizas. Este tipo de análisis permite valorar el grado de carbonización alcanzado por el material, así como estudiar la influencia que ejercen los distintos tratamientos de modificación aplicados al biochar.

Como se puede ver en la Tabla 4-1, los posos de café presentan un elevado contenido en materia volátil (85,10 %) y una proporción relativamente baja de carbono fijo (13,86 %), lo que pone de manifiesto su carácter orgánico y su escaso grado de carbonización, coincidiendo con datos mostrados en otros estudios [4, 53, 54].

Tras someter el material al proceso de carbonización hidrotermal (HTC), el biochar obtenido muestra una disminución notable del contenido de volátiles (67,23 %) y un incremento del carbono fijo (30,47 %). Esta evolución indica que durante el tratamiento hidrotermal tiene lugar la degradación parcial de los compuestos orgánicos más inestables, acompañada de una progresiva concentración de la fracción carbonosa [55].

En cuanto a los tratamientos de activación, se observa un comportamiento claramente diferenciado. El contenido en volátiles desciende de forma muy acusada, situándose en un rango aproximado entre el 19 % y el 31 %, mientras que el carbono fijo aumenta considerablemente, alcanzando valores comprendidos entre el 60 % y el 77 %. Por su parte, el contenido en cenizas tiende a incrementarse, especialmente en las activaciones realizadas con ZnCl_2 y KOH .

Destacan particularmente las activaciones con HCl (3M y 5M), que alcanzan contenidos de carbono fijo superiores al 76 %, lo que indica un elevado grado de carbonización y una importante eliminación de las fracciones volátiles.

En el caso de las muestras activadas con KOH , aunque el contenido de carbono fijo también es elevado (entre el 60 % y el 65 %), se observa un incremento notable del contenido en cenizas,

especialmente en la concentración de 2M (9,10 %). Este comportamiento puede estar asociado a la presencia de residuos minerales procedentes del propio agente activante.

En conjunto, estos resultados confirman que los tratamientos de activación producen una transformación estructural significativa del material.

Muestra	C. Volátiles (%)	CF (%)	Cenizas (%)
Posos de café	85,10	13,86	1,04
Biochar	67,23	30,47	2,29
Act. HCl 3M	19,67	77,78	2,55
Act. HCl 5M	21,09	76,09	2,81
Act. H₂C₂O₄ 0,3M	22,59	73,32	4,09
Act. H₂C₂O₄ 0,5M	27,67	68,19	4,13
Act. ZnCl₂ 0,5M	26,11	67,34	6,55
Act. ZnCl₂ 1,5M	21,31	71,52	7,15
Act. KOH 2M	30,70	60,20	9,10
Act. KOH 6M	27,89	65,32	6,79
Imp. HCl 3M	65,45	34,35	0,20
Imp. HCl 5M	65,93	33,82	0,25
Imp. H₂C₂O₄ 0,3M	67,23	32,11	0,65
Imp. H₂C₂O₄ 0,5M	66,55	32,60	0,85
Imp. ZnCl₂ 0,5M	63,20	33,61	3,18
Imp. ZnCl₂ 1,5M	64,56	31,36	4,08
Imp. KOH 2M	68,69	29,16	2,14
Imp. KOH 6M	61,98	36,92	1,09

Tabla 4-1 Análisis inmediato de las diferentes muestras

Por otro lado, los tratamientos de impregnación muestran un comportamiento intermedio. El contenido en volátiles permanece en valores relativamente altos (aproximadamente entre el 61 % y el 69 %), mientras que el carbono fijo se sitúa en torno al 29–36 %, valores próximos a los del biochar sin modificar. En cuanto al contenido en cenizas, este es generalmente bajo, con la excepción de algunas impregnaciones con ZnCl₂ [55, 56].

Estos resultados indican que la impregnación química, al no ir acompañada de un tratamiento térmico severo, no produce una carbonización adicional significativa del material. En cambio, su efecto se limita principalmente a modificar la superficie y la composición química del biochar sin alterar de forma drástica su estructura interna [55].

En conclusión, puede establecerse una tendencia clara: a mayor intensidad del tratamiento aplicado, menor contenido en volátiles, mayor proporción de carbono fijo y mayor desarrollo estructural del material, como se muestra en otros estudios [55].

4.1.2 Análisis elemental

En este apartado, se presentan los resultados del análisis elemental de los posos de café originales y biochar, así como de las diferentes modificaciones obtenidas por los dos métodos de tratamiento empleados (activación e impregnación). En la Tabla 4-2 se recogen los porcentajes de nitrógeno, carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno obtenidos. Este análisis permite evaluar los cambios en la composición elemental del material tras los distintos tratamientos aplicados.

Muestra	%N	%C	%H	%S	%O
Posos de café	2,14	47,30	7,36	<0,30	42,90
Biochar	3,16	65,07	7,12	<0,30	24,35
Act. HCl 3M	4,73	74,54	2,48	<0,30	17,95
Act. HCl 5M	4,71	75,05	2,52	<0,30	17,42
Act. H₂C₂O₄ 0,3M	4,83	75,98	2,64	<0,30	16,25
Act. H₂C₂O₄ 0,5M	4,96	75,93	2,61	<0,30	16,20
Act. ZnCl₂ 0,5M	3,54	60,79	2,13	<0,30	33,24
Act. ZnCl₂ 1,5M	3,73	68,28	2,41	<0,30	25,28
Act. KOH 2M	2,71	69,48	1,23	<0,30	26,28
Act. KOH 6M	3,39	73,20	0,82	<0,30	22,29
Imp. HCl 3M	3,21	68,95	7,27	<0,30	20,27
Imp. HCl 5M	3,16	68,47	7,25	<0,30	20,82
Imp. H₂C₂O₄ 0,3M	3,14	68,14	7,36	<0,30	21,06
Imp. H₂C₂O₄ 0,5M	3,05	68,38	7,31	<0,30	20,96
Imp. ZnCl₂ 0,5M	2,95	65,84	7,10	<0,30	23,81
Imp. ZnCl₂ 1,5M	3,00	65,83	7,09	<0,30	23,78
Imp. KOH 2M	3,56	63,68	6,23	<0,30	26,23
Imp. KOH 6M	3,71	66,16	6,30	<0,30	23,53

Tabla 4-2 Análisis elemental

En primer lugar, se observa un aumento significativo del contenido en carbono al pasar de los posos de café originales al biochar obtenido tras el tratamiento hidrotermal. Mientras que los posos presentan aproximadamente un 47 % de carbono, el biochar alcanza valores cercanos al 65 %. Este incremento evidencia el proceso de carbonización del material, durante el cual se eliminan parcialmente compuestos más oxigenados y volátiles, lo que conduce a una mayor concentración de la fracción carbonosa.

De forma paralela, se observa una reducción en el contenido de hidrógeno y oxígeno, lo que indica la disminución o eliminación de grupos funcionales asociados a la biomasa original durante el proceso de carbonización [8, 54].

Los materiales sometidos a procesos de activación química mantienen elevados contenidos de carbono, generalmente superiores al 70 %, lo que indica que el tratamiento no modifica de forma significativa la naturaleza carbonosa del material. En algunos casos se observa una ligera reducción en el contenido de hidrógeno y oxígeno, asociada a la eliminación de grupos funcionales superficiales durante el tratamiento químico y térmico.

En el caso de los materiales modificados mediante impregnación, los valores de carbono son comparables o ligeramente inferiores a los del biochar. Estas variaciones pueden estar relacionadas con la introducción o eliminación de determinados grupos funcionales durante el tratamiento químico [57]. No obstante, el carbono sigue siendo el elemento predominante en la composición elemental, lo que confirma que la estructura principal del material mantiene su carácter carbonoso. El contenido de azufre en todas las muestras analizadas es menor que el límite de detección del equipo ($<0,30\%$), lo que señala una presencia casi insignificante de este componente en los materiales examinados.

En resumen, los hallazgos del análisis elemental corroboran que el proceso de carbonización hidrotermal genera una concentración de carbono más alta en el material. Por otro lado, los procesos de activación e impregnación cambian principalmente la superficie del adsorbente, pero no alteran significativamente su composición elemental total, al igual que ocurre en trabajos anteriores [58].

4.1.3 Densidad y porosidad

Para analizar la evolución estructural de los materiales obtenidos, se determinaron la densidad real, la densidad aparente y la porosidad en los posos de café, el biochar producido por HTC y las muestras sometidas a activación e impregnación química.

La densidad real representa la densidad de la fase sólida del material (descrita en el apartado 3.3.2), mientras que la densidad aparente considera el volumen total ocupado, incluyendo tanto los poros internos como los espacios entre partículas. A partir de estos valores se calculó la porosidad, un parámetro clave para evaluar el desarrollo estructural del sólido y su capacidad adsorbente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4-3.

Al comparar los posos de café originales con el biochar obtenido tras el proceso HTC, se observa un notable incremento en la porosidad, pasando del 19,55 % al 30,35 %. Este aumento evidencia que la carbonización hidrotermal induce una reorganización en la estructura interna y favorece la formación de más espacios vacíos dentro del material. De forma paralela, la densidad aparente disminuye de 0,395 a 0,296 g/cm³, lo que refuerza la idea de que la estructura resultante es más abierta y ligera [8, 58].

En las muestras sometidas a activación, los cambios estructurales son aún más marcados. Los valores más destacados corresponden a:

- Activación con KOH (2M y 6M): porosidades de 62,52 % y 63,59 %, respectivamente.
- Activación con ZnCl₂ (0,5M y 1,5M): porosidades de 62,96 % y 59,57 %, respectivamente

Estos resultados indican que la activación casi duplica la porosidad respecto al biochar sin tratar, confirmando que los tratamientos aplicados favorecen el desarrollo de una estructura altamente porosa. Este fenómeno también se relaciona con los menores rendimientos en masa observados anteriormente, lo que sugiere que parte del material original se elimina y se generan nuevos huecos internos.

Por otro lado, las muestras modificadas únicamente mediante impregnación presentan aumentos de porosidad más limitados, situándose la mayoría de los valores entre el 35 % y el 41 %. Una excepción es la impregnación con KOH 2M, que alcanza un 53,63 %, mostrando un efecto intermedio entre impregnación y activación. Esto indica que la impregnación altera la estructura, pero su impacto es menos intenso que el de la activación térmica.

Muestra	Densidad real	Densidad aparente (g/cm³)	Porosidad (%)
Posos de café	0,491	0,395	19,55
Biochar	0,425	0,296	30,35
Act. HCl 3M	0,513	0,312	39,18
Act. HCl 5M	0,569	0,297	47,80
Act. H₂C₂O₄ 0,3M	0,518	0,307	40,73
Act. H₂C₂O₄ 0,5M	0,624	0,342	45,19
Act. ZnCl₂ 0,5M	0,683	0,253	62,96
Act. ZnCl₂ 1,5M	0,653	0,264	59,57
Act. KOH 2M	0,611	0,229	62,52
Act. KOH 6M	0,596	0,217	63,59
Imp. HCl 3M	0,661	0,384	41,91
Imp. HCl 5M	0,598	0,371	37,96
Imp. H₂C₂O₄ 0,3M	0,547	0,358	34,55
Imp. H₂C₂O₄ 0,5M	0,580	0,362	37,59
Imp. ZnCl₂ 0,5M	0,612	0,362	40,85
Imp. ZnCl₂ 1,5M	0,568	0,416	26,76
Imp. KOH 2M	0,634	0,294	53,63
Imp. KOH 6M	0,657	0,391	40,49

Tabla 4-3 Densidad y porosidad

En resumen, se puede observar cómo existe una tendencia en cuanto a mayor intensidad del tratamiento aplicado, menor será su densidad aparente y por ello mayor será la porosidad obtenida. Estos cambios estructurales serán fundamentales en el análisis de la capacidad adsorbente frente al azul de metileno, ya que el desarrollo de la porosidad interna es uno de los factores más relevantes en los procesos de adsorción [59, 60].

4.1.4 BET

Con el fin de cuantificar las propiedades texturales de los materiales sintetizados, se procedió al análisis de la distribución de tamaño de poros. La aplicación del modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) permitió determinar parámetros estructurales, tales como el área superficial específica, el volumen total de poros y el diámetro promedio de los mismos (Tabla 4-4). Además, las gráficas de distribución de tamaño de poro obtenidas a partir del análisis BET permiten observar cómo los distintos tratamientos químicos influyen en la estructura porosa del material.

La Figura 4-1 muestra la comparación entre los posos de café y el biochar. Se observa un aumento claro en el volumen de poro tras el proceso de carbonización hidrotermal. Mientras que los posos de café presentan una porosidad muy limitada, el biochar muestra un desarrollo más acusado de poros, con una

distribución centrada principalmente en el rango de mesoporos (aproximadamente entre 10 y 30 nm). Estos resultados son acordes con los valores de porosidad obtenidos para estas muestras, 19,55 % (café) frente a 30,35 % (biochar), indicando una mayor capacidad de adsorción en el caso del biochar.

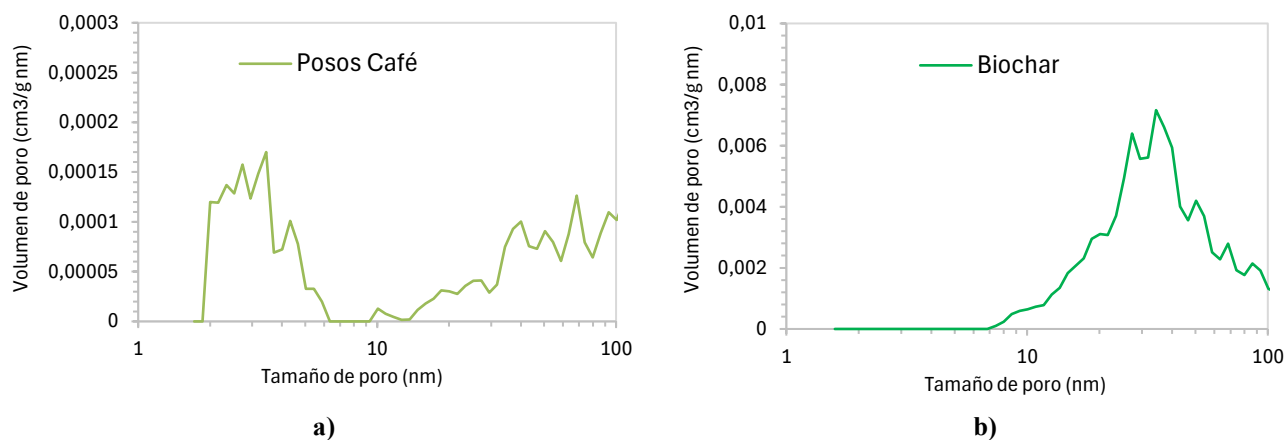


Figura 4-1 Comparación poros a) Posos de café y b) biochar

En las muestras tratadas con HCl (Figura 4-2), tanto en impregnación como en activación, se observa que la distribución de poros se concentra principalmente en la zona de mesoporos, con tamaños comprendidos aproximadamente entre 10 y 50 nm. En el caso de las muestras impregnadas, la diferencia de concentración no parece generar cambios muy significativos en la posición de los máximos de la distribución, aunque sí se aprecian ligeras variaciones en el volumen de poro desarrollado. En cuanto a las muestras activadas se aprecia una reducción considerable de mesoporos, mientras que al mismo tiempo se puede observar un aumento pronunciado en microporos, manteniendo un tamaño de poro similar entre las distintas concentraciones y un área superficial ligeramente mayor por parte de la concentración de 5M.

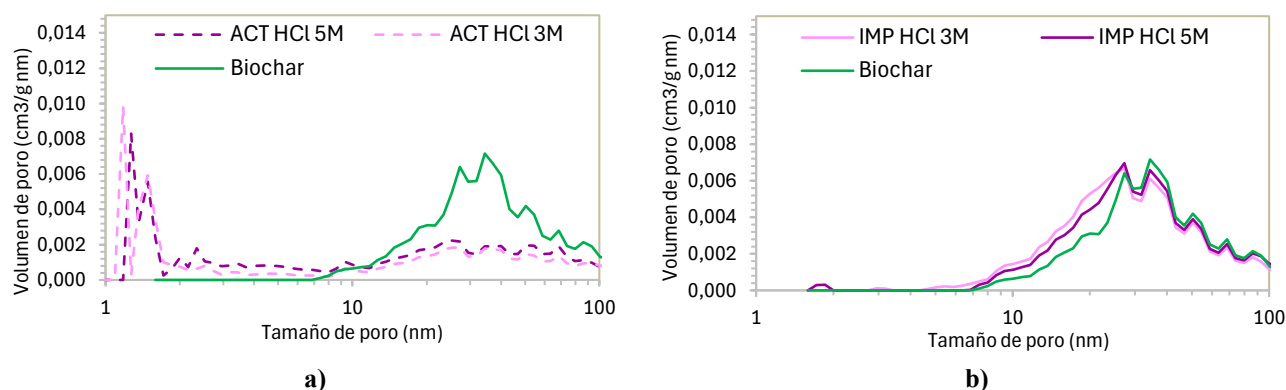


Figura 4-2 Comparación poros a) Activación HCl 3M y 5M y b) Impregnación HCl 3M y 5M

En el caso de las muestras impregnadas con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (Figura 4-3) se observa igualmente una distribución dominada por mesoporos, con máximos situados aproximadamente entre 15 y 40 nm, similar a la del biochar original, aunque se observa un ligero aumento del volumen de poro. Por otra parte, en las muestras activadas se puede apreciar una modificación total de la estructura, con una disminución de macroporos y mesoporos, a la vez que se desarrollan microporos, que aunque asciende para ambas molaridades, lo hace de manera más acentuada en el de mayor molaridad (0,5 M). Asimismo, se observa una reducción del volumen total de los poros.

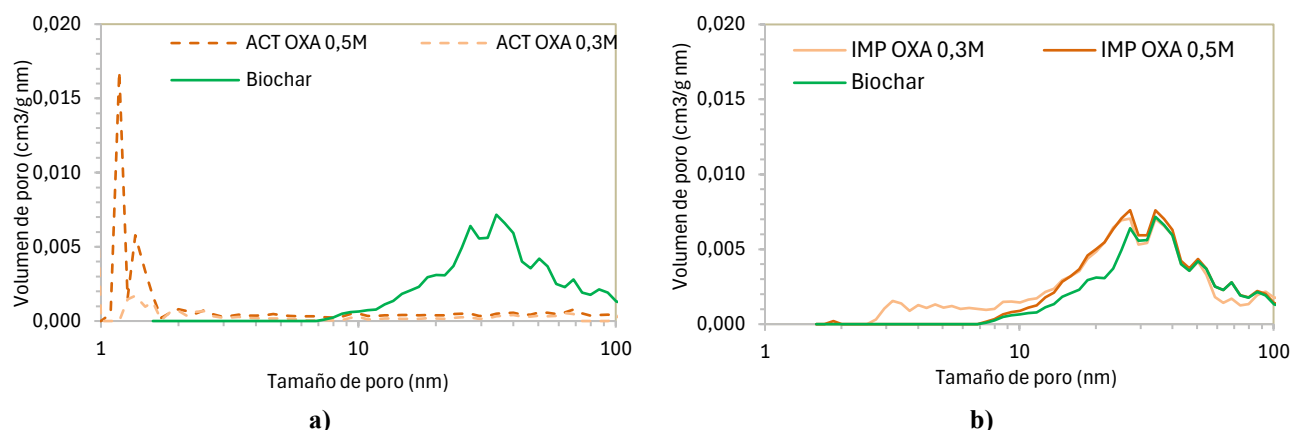


Figura 4-3 Comparación poros a) Activación $C_2H_2O_4$ 0,3M y 0,5M, y b) Impregnación $C_2H_2O_4$ 0,3M y 0,5M

Los materiales activados con KOH (Figura 4-5) y $ZnCl_2$ (Figura 4-4) presentan una distribución diferente, con un incremento notable de poros de menor tamaño. En particular, en las muestras activadas con mayor concentración de agente activante se observa una mayor contribución de poros en la zona de microporos (< 2 nm) y de mesoporos pequeños, lo que indica una estructura porosa más desarrollada.

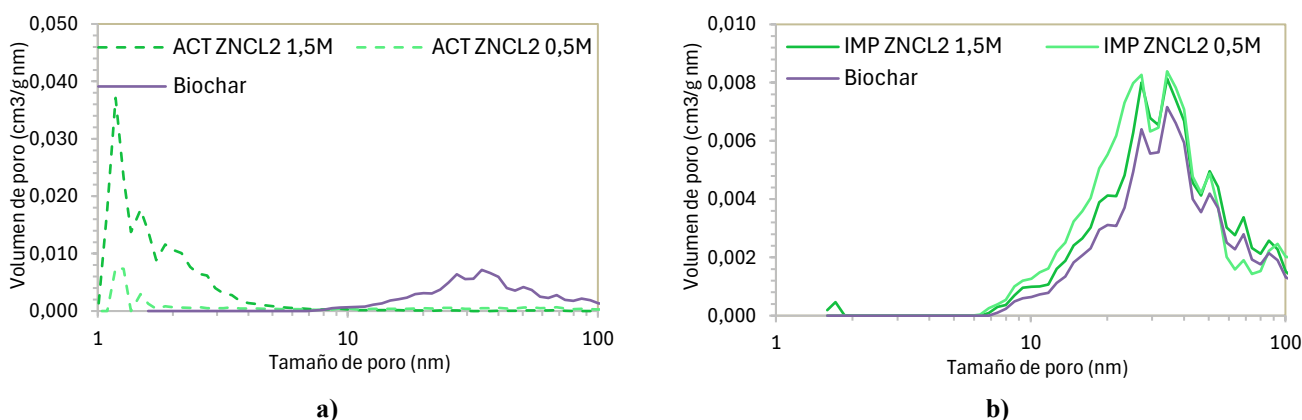


Figura 4-4 Comparación poros a) Activación $ZnCl_2$ 0,5M y 1,5M, y b) Impregnación $ZnCl_2$ 0,5M y 1,5M

En cuanto a las impregnaciones con $ZnCl_2$, se podría decir que su distribución del tamaño de poros es similar a la del biochar, pero con un mayor volumen de poro, y que dicho volumen se ve ligeramente influenciado por la concentración. Mientras que en el caso de los biochar impregnados con KOH, el volumen de poros disminuye considerablemente con respecto al biochar de referencia, indicando que este tratamiento ha alterado la estructura del biochar disminuyendo también su área superficial, como se observa en la Tabla 4-4.

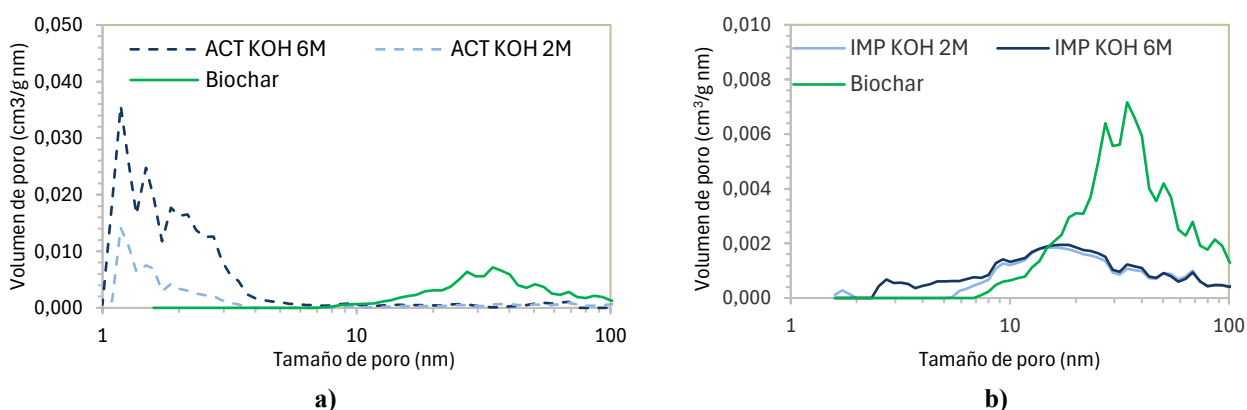


Figura 4-5 Comparación poros a) Activación KOH 2M y 6M, y b) Impregnación KOH 2M y 6M

En conjunto, los resultados sugieren que los tratamientos de activación favorecen la formación de microporos aumentando el volumen de poro y el área superficial total. Los datos obtenidos del análisis BET para todas las muestras se recogen en la Tabla 4-4.

	Area superficial (m ² /g)	Δ_{BET} (%)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Tamaño del poro (nm)
Posos de café	3,247	-	0,006	7,760
Biochar	17,373	-	0,129	29,608
Act. HCl 3M	169,067	873,160	0,127	2,992
Act. HCl 5M	183,038	953,577	0,151	3,309
Act. H₂C₂O₄ 0,3M	131,534	657,117	0,091	2,760
Act. H₂C₂O₄ 0,5M	135,605	680,551	0,083	2,437
Act. ZnCl₂ 0,5M	226,937	1206,298	0,117	2,061
Act. ZnCl₂ 1,5M	903,729	5102,068	0,427	1,888
Act. KOH 2M	1.004,460	5681,890	0,466	1,855
Act. KOH 6M	1.605,870	9143,723	0,787	1,961
Imp HCl 3M	21,068	21,272	0,136	25,805
Imp HCl 5M	19,203	10,537	0,132	27,553
Imp H₂C₂O₄ 0,3M	30,273	74,259	0,151	20,000
Imp H₂C₂O₄ 0,5M	16,820	-3,180	0,138	32,840
Imp ZnCl₂ 0,5M	23,358	34,453	0,168	28,726
Imp ZnCl₂ 1,5M	22,668	30,484	0,152	26,879
Imp KOH 2M	12,937	-25,533	0,054	16,688
Imp KOH 6M	20,421	17,544	0,076	13,097

Tabla 4-4 Porosidad BET para las distintas muestras

A partir de los resultados recogidos en la Tabla 4-4 se observa una evolución clara en las propiedades de los materiales a medida que se aplican los distintos tratamientos. Los posos de café presentan valores muy bajos de área superficial (3,2468 m²/g) y volumen de poro (0,006299 cm³/g), lo que indica una estructura prácticamente no porosa. Tras la carbonización, el biochar muestra un incremento notable de estos parámetros, alcanzando 17,3725 m²/g y 0,12859 cm³/g, respectivamente.

Las muestras impregnadas presentan valores de área superficial relativamente moderados, generalmente comprendidos entre 12 y 30 m²/g, con tamaños medios de poro situados principalmente en el rango de mesoporos (13–33 nm).

Por el contrario, los mayores desarrollos de superficie se obtienen en las muestras activadas químicamente, coincidiendo con datos publicados por otros autores, especialmente con ZnCl₂ y KOH [61-63]. En el caso de ZnCl₂ se alcanzan valores de hasta 903,7293 m²/g, mientras que con KOH se obtienen las superficies más elevadas del estudio, llegando a 1605,87 m²/g en la muestra activada con KOH 6M. En estos casos el diámetro medio de poro se sitúa alrededor de 2 nm, indicando un predominio de microporos. Por el contrario, la activación con ácidos no ha supuesto un incremento tan alto en el área superficial. En cuanto al volumen de poros, en el caso del biochar impregnado con ácido es similar al del biochar de referencia y para las muestras impregnadas con KOH, este valor se ha visto reducido.

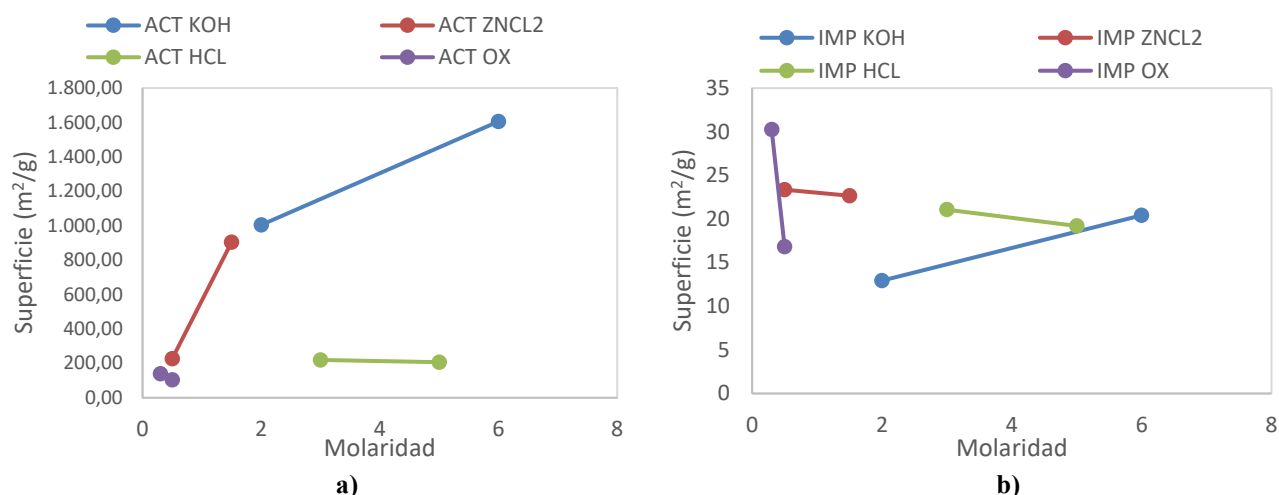


Figura 4-6 Evolución del área superficial a) Activación y b) Impregnación

La Figura 4-6 muestra la evolución del área superficial específica en función de la molaridad del agente químico empleado, diferenciando entre los procesos de activación e impregnación.

En las muestras activadas se observa un aumento muy significativo del área superficial, especialmente en los tratamientos con KOH, donde la superficie específica aumenta de aproximadamente 1004 m²/g (2M) hasta 1605 m²/g (6M). Un comportamiento similar, aunque menos acusado, se aprecia en las muestras activadas con ZnCl₂, donde el incremento de molaridad también favorece el desarrollo de la superficie específica.

Por el contrario, en las muestras impregnadas las variaciones de área superficial son mucho más moderadas, manteniéndose generalmente en valores inferiores a 30 m²/g. En algunos casos incluso se observa una ligera disminución del área superficial al aumentar la molaridad del agente químico.

En conjunto, estos resultados confirman que los procesos de activación química, especialmente con KOH, son los más eficaces para el desarrollo de la estructura porosa del material, generando superficies específicas muy superiores a las obtenidas mediante impregnación.

4.1.5 Difracción de Rayos X

Con el fin de analizar la estructura del biochar y de los biochar modificados obtenidos, se realizó el estudio mediante difracción de rayos X (DRX). Esta técnica permite evaluar la composición mineralógica del material y detectar la presencia de fases cristalinas generadas durante los procesos de carbonización y activación.

En la Figura 4-7 se presentan los difractogramas correspondientes a las diferentes muestras analizadas. En ella se puede observar que tanto el residuo de partida como el biochar obtenido muestran un pico a 21,18° (posos de café) y a 21,34° (biochar) correspondiente a la cristobalita (SiO₂), apreciándose también un aumento en la intensidad del pico en el caso del biochar frente al residuo, indicando un mayor grado de cristalinidad.

Asimismo, en los distintos difractogramas se observa una misma tendencia en función del tratamiento aplicado. En el caso de las impregnaciones se observa que se mantiene en torno a 21° el pico de la cristobalita en todas las muestras estudiadas, a excepción de las impregnadas con ZnCl₂. En las figuras, se detecta también un segundo pico de menor intensidad en torno a 24° a las concentraciones más bajas, correspondiente a la cristobalita alfa, una modificación de la estructura de la cristobalita original. Asimismo, se observa que la cristalinidad de las muestras se ve disminuida al aumentar la concentración del agente activante. En el caso del biochar impregnado con ZnCl₂ 0,5M, si bien aparecen los dos picos, estos se encuentran desplazados hacia la izquierda.

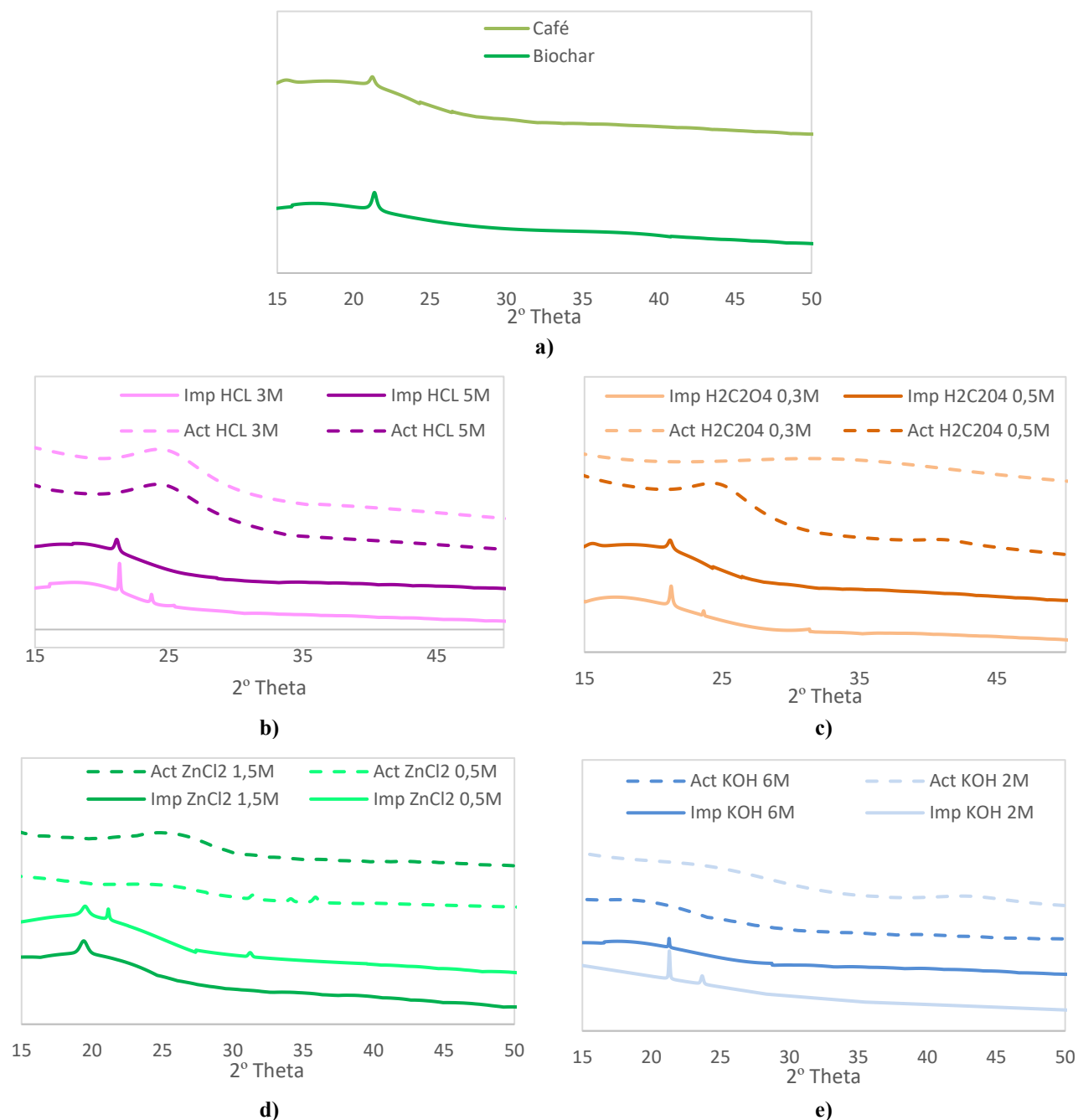


Figura 4-7 Difracción de rayos X a) Posos de café y biochar, b) Impregnación y activación con HCl, c) Impregnación y activación con $H_2C_2O_4$, d) Impregnación y activación con $ZnCl_2$, y e) Impregnación y activación con KOH

En cuanto a las activaciones, se observa una ausencia de picos en los difractogramas obtenidos, lo que indica que estos materiales poseen una estructura amorfa. Esto podría ser debido a que el tratamiento térmico aplicado durante la activación conlleva a una pérdida de cristalinidad de la estructura del material. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores [64-66].

4.2 Rendimiento

Para la determinación del rendimiento de obtención de biochar, la cantidad exacta de posos de café empleados para llevar a cabo el proceso de carbonización hidrotermal fue cuantificada, así como la cantidad de biochar finalmente obtenida. De igual manera, se cuantificó la cantidad de biochar utilizado para la obtención de cada uno de los carbones modificados. La relación entre ambas cantidades permitió determinar el rendimiento correspondiente.

Con estos datos se calculó el rendimiento másico, definido como el porcentaje de la masa recuperada respecto de la masa inicial de biochar utilizada en cada prueba, mostrado nuevamente en la Tabla 4-5.

Muestra	Rendimiento (%)
Biochar	69,22
Act. HCl 3M	46,91
Act. HCl 5M	44,15
Act. H₂C₂O₄ 0,3M	38,26
Act. H₂C₂O₄ 0,5M	37,09
Act. ZnCl₂ 0,5M	48,96
Act. ZnCl₂ 1,5M	46,71
Act. KOH 2M	30,74
Act. KOH 6M	29,84
Imp. HCl 3M	79,96
Imp. HCl 5M	81,73
Imp. H₂C₂O₄ 0,3M	72,91
Imp. H₂C₂O₄ 0,5M	70,32
Imp. ZnCl₂ 0,5M	80,45
Imp. ZnCl₂ 1,5M	83,25
Imp. KOH 2M	65,95
Imp. KOH 6M	61,02

Tabla 4-5 Rendimiento producción de Biochar y modificaciones

Los resultados obtenidos muestran un rendimiento medio de biochar cercano al 69 %, con variaciones muy reducidas entre las distintas tandas experimentales. Esta baja dispersión indica una buena reproducibilidad del proceso de carbonización hidrotermal bajo las condiciones operativas empleadas. Los valores obtenidos se sitúan dentro del rango habitual reportado para procesos de HTC de biomasa, donde los rendimientos suelen situarse entre el 60 % y el 75 %, dependiendo de la temperatura, el tiempo de reacción y la naturaleza de la biomasa empleada [8].

Los materiales sometidos a procesos de activación presentan rendimientos significativamente inferiores al del biochar original, con valores comprendidos aproximadamente entre el 30 % y el 49 %. Esta disminución se debe a que durante la activación química y el posterior tratamiento térmico se produce una eliminación parcial de la materia carbonosa, lo que favorece el desarrollo de una estructura porosa más desarrollada [67].

En cambio, los materiales modificados mediante impregnación presentan rendimientos considerablemente superiores, generalmente entre el 70 % y el 83 %, a excepción del caso del KOH cuyos valores registrados fueron inferiores. Estos valores más elevados se deben a que los tratamientos

de impregnación no implican una eliminación significativa de material, sino que consisten principalmente en la incorporación de agentes químicos en la superficie del biochar [68].

En conjunto, los resultados ponen de manifiesto una diferencia clara entre los procesos de activación e impregnación. Mientras que la activación química implica una reducción significativa del rendimiento debido a la generación de porosidad y a la eliminación parcial de la matriz carbonosa, los procesos de impregnación conservan en mayor medida la masa del material original.

4.3 Estudio de eliminación del azul de metileno

Con el objetivo de evaluar la capacidad adsorbente de los materiales carbonosos obtenidos, se realizaron ensayos de adsorción empleando azul de metileno como compuesto coloreado. Este colorante se utiliza habitualmente en estudios de adsorción debido a su estabilidad en disolución acuosa y a la facilidad con la que puede cuantificarse mediante técnicas espectrofotométricas.

Los resultados obtenidos se presentan en los apartados siguientes.

4.3.1 Residuo de partida y biochar

En este apartado se analiza el comportamiento adsorbente tanto de los posos de café (residuo de partida) como del biochar obtenido a partir de estos, sin someterlo a tratamientos adicionales de activación o impregnación. Se ha empleado el biochar como material de referencia para evaluar posteriormente el efecto de los distintos tratamientos de modificación aplicados.

Para ello, se estudió la evolución de la concentración de azul de metileno en disolución a lo largo del tiempo, empleando concentraciones iniciales de 15 mg/L y 30 mg/L. La Figura 4-8 muestra la variación de la concentración del colorante en función del tiempo de contacto con los dos materiales estudiados.

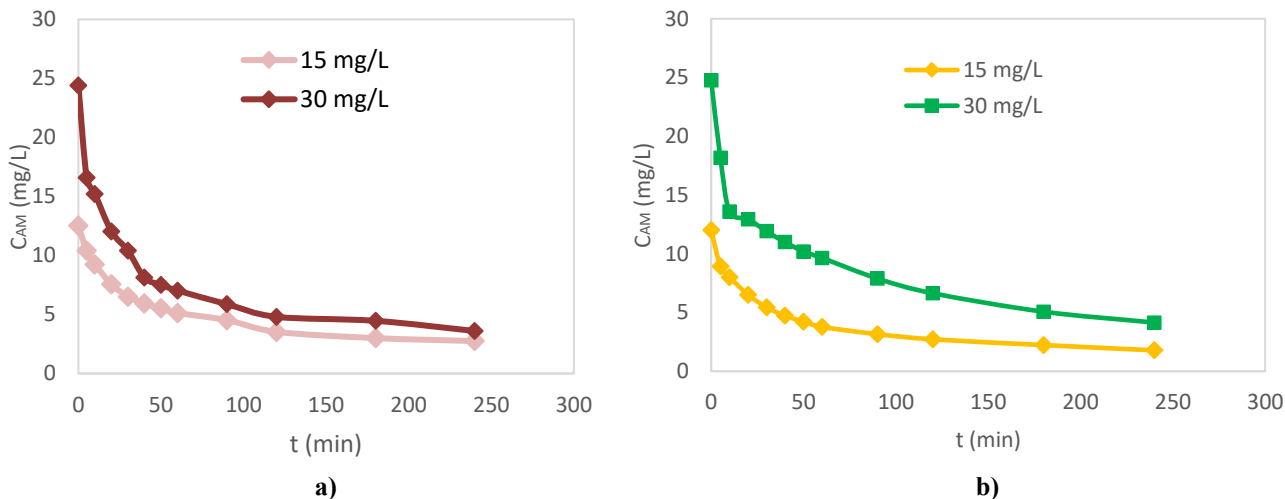


Figura 4-8 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno: a) Posos de café y b) Biochar

En la Figura 4-8 se observa una disminución progresiva de la concentración con el tiempo, lo que confirma la capacidad de ambos materiales para adsorber el colorante presente en la disolución. La reducción más acusada tiene lugar durante los primeros minutos del ensayo, lo que indica una etapa inicial de adsorción rápida asociada a la elevada disponibilidad de sitios activos.

Al comparar ambos materiales, se aprecia que el biochar presenta una mayor capacidad de eliminación del colorante, alcanzando concentraciones finales más bajas que el material procedente directamente de los posos de café para ambas concentraciones iniciales pasadas las 24 horas. Este comportamiento sugiere que el proceso de carbonización favorece el desarrollo de una estructura más adecuada para la adsorción, probablemente asociada a un aumento de la superficie específica y de la porosidad del material.

Asimismo, en los dos materiales se observa que las disoluciones con 30 mg/L mantienen valores de concentración superiores durante todo el experimento, lo que resulta coherente con la mayor cantidad inicial de colorante presente en el sistema.

4.3.2 Tratamiento con ácido clorhídrico (HCl)

A continuación, se analiza el comportamiento adsorbente del biochar modificado con HCl para las dos molaridades empleadas (3M y 5M), para activación e impregnación.

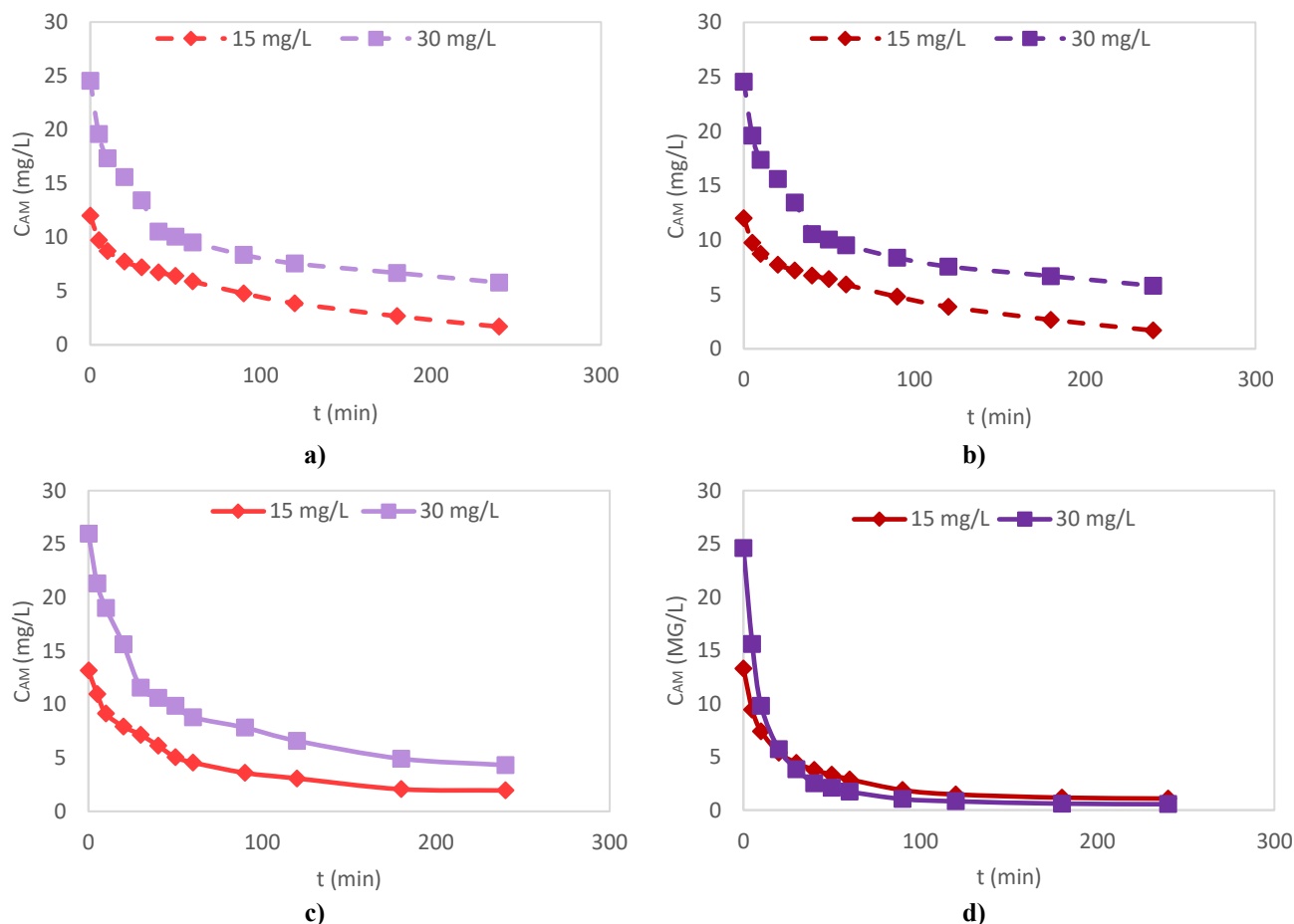


Figura 4-9 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno mediante HCl a) Activado 3M, b) Activado 5M, c) Impregnado 3M, y d) Impregnado 5M

Las gráficas presentadas en la Figura 4-9 muestran la evolución de la concentración de azul de metileno en función del tiempo para los materiales modificados con HCl, tanto mediante activación como mediante impregnación, y para dos concentraciones iniciales del colorante (15 mg/L y 30 mg/L).

En todos los casos se observa una disminución progresiva de la concentración del colorante con el tiempo, lo que confirma que los materiales tratados con HCl presentan una buena capacidad de adsorción. Al comparar los distintos tratamientos, se aprecia que los materiales modificados mediante impregnación con HCl presentan una disminución más rápida de la concentración del colorante que los materiales activados. Asimismo, se observa que una mayor concentración inicial del colorante (30 mg/L) conduce a valores de concentración más elevados a lo largo del experimento; no obstante, la tendencia de disminución con el tiempo es similar en todos los casos a excepción del caso observado en el material impregnado con HCl 5 M. En este caso, las curvas correspondientes a las concentraciones iniciales de 15 mg/L y 30 mg/L tienden a converger a lo largo del tiempo, alcanzando valores finales muy similares. Este comportamiento contrasta con el observado en los demás materiales, donde las curvas permanecen más separadas y aproximadamente paralelas.

Destacar que el caso de la muestra impregnada 3 M alcanza su menor valor a los 240 minutos, mientras que en el resto de las muestras lo alcanza a las 24 horas, alcanzando rendimientos entorno al 95% pasado ese tiempo, independientemente del tratamiento aplicado y la concentración de ácido.

4.3.3 Tratamiento con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)

A continuación, se analiza el comportamiento adsorbente del biochar modificado con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) para concentraciones de 0,3M y 0,5M.

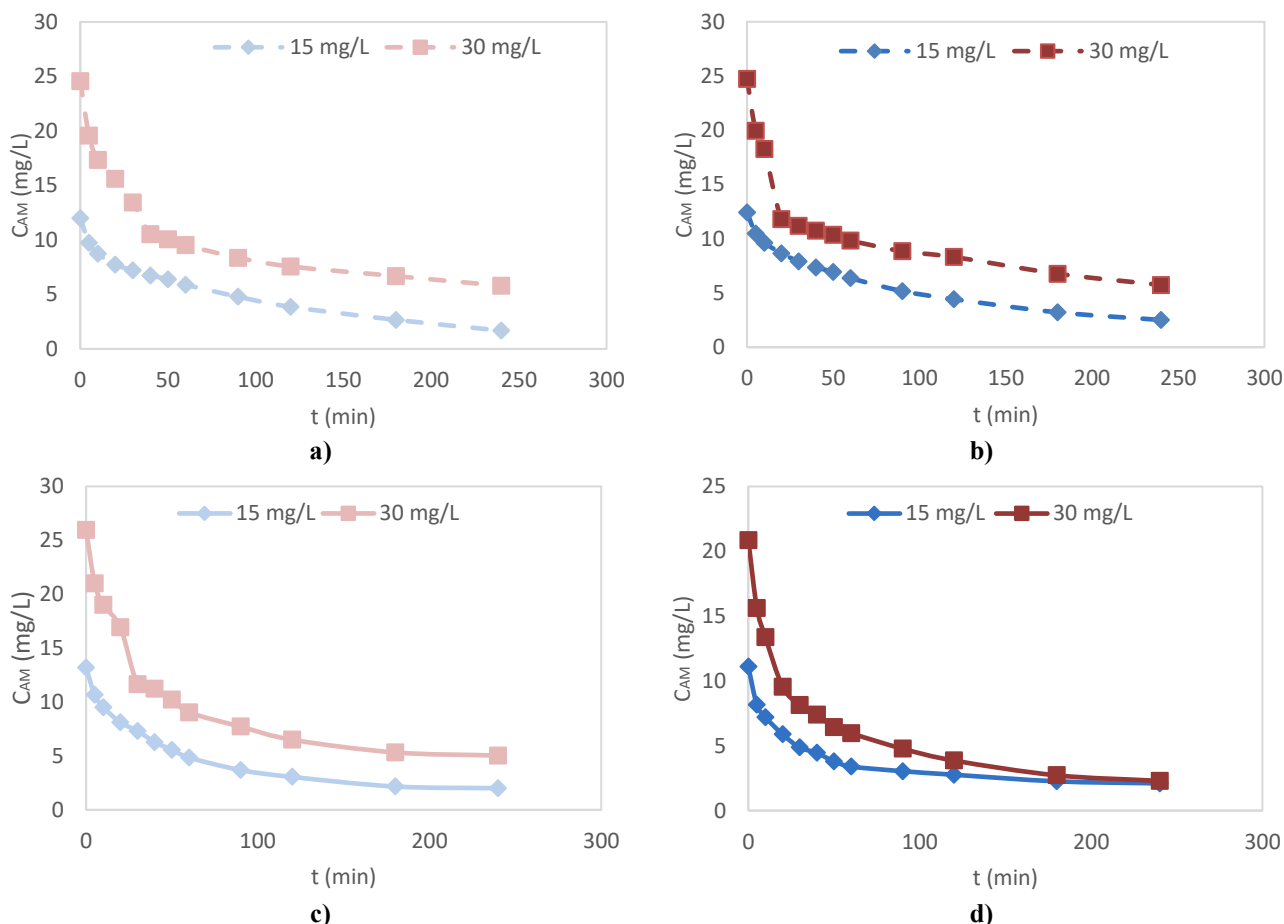


Figura 4-10 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno usando $H_2C_2O_4$ a) Activado 0,3M, b) Activado 0,5M, c) Impregnado 0,3M, y d) Impregnado 0,5M

Las gráficas recogidas en la Figura 4-10 muestran cómo varía la concentración de azul de metileno con el tiempo cuando se utilizan materiales modificados con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) tanto mediante procesos de activación como de impregnación. Los ensayos se realizaron empleando dos concentraciones iniciales del colorante, 15 mg/L y 30 mg/L.

En todos los materiales analizados se observa una disminución progresiva de la concentración del colorante a medida que avanza el tiempo de contacto, lo que indica que los sólidos tratados con $H_2C_2O_4$ presentan capacidad para adsorber azul de metileno. Al igual que en los casos estudiados previamente, la caída más acusada de concentración se produce durante los primeros minutos del ensayo, lo que sugiere una fase inicial de adsorción rápida asociada a la presencia de sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente.

Al comparar los distintos tratamientos aplicados, se aprecia que los materiales activados con $H_2C_2O_4$ reducen la concentración del colorante con mayor intensidad que los materiales impregnados, alcanzando valores finales más bajos. Este resultado sugiere que la activación con ácido oxálico favorece la generación de una estructura superficial más adecuada para el proceso de adsorción.

Por otra parte, cuando la concentración inicial del colorante es de 30 mg/L, los valores de concentración permanecen más altos a lo largo del ensayo. No obstante, la tendencia general de disminución con el tiempo se mantiene similar para todos los materiales evaluados.

4.3.4 Tratamiento con cloruro de zinc (ZnCl_2)

En este apartado se evalúa el comportamiento adsorbente del biochar modificado con cloruro de zinc (ZnCl_2) 0,5M y 1,5M. Para ello se estudiaron materiales obtenidos mediante procesos de activación e impregnación, analizando su capacidad para eliminar azul de metileno de disoluciones con concentraciones iniciales de 15 mg/L y 30 mg/L. Las gráficas siguientes muestran la evolución de la concentración del colorante a lo largo del tiempo de contacto con el adsorbente.

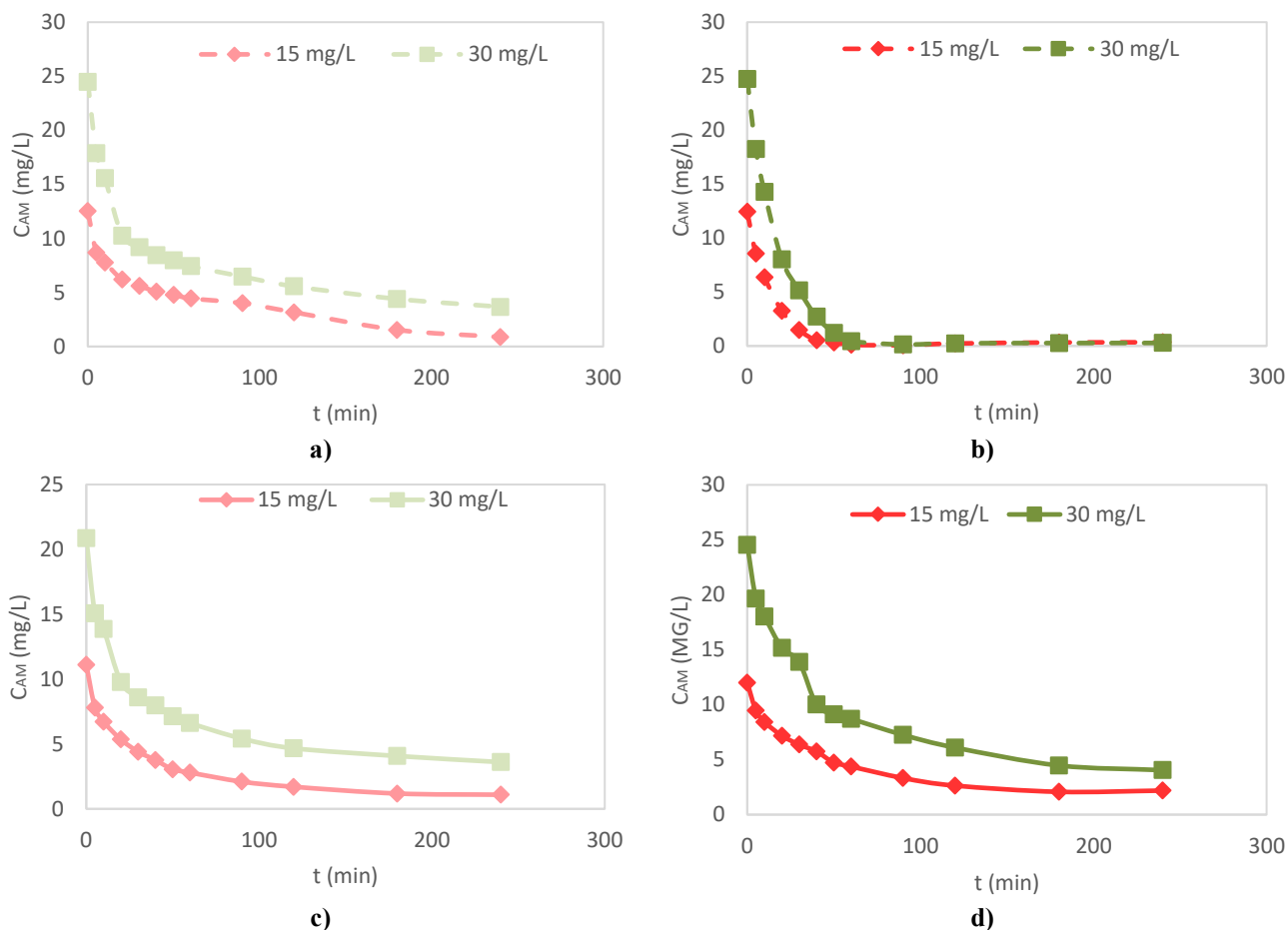


Figura 4-11 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno: ZnCl_2 a) Activado 0,5M, b) Activado 1,5M, c) Impregnado 0,5M, y d) Impregnado 1,5M

En las gráficas mostradas en la Figura 4-11 se observa una disminución progresiva de la concentración del colorante con el tiempo, lo que confirma la capacidad adsorbente de los materiales modificados con ZnCl_2 . No obstante, el comportamiento observado difiere notablemente entre los materiales activados y los impregnados.

Los materiales activados con ZnCl_2 muestran una reducción muy rápida de la concentración del colorante, especialmente en el caso del tratamiento con ZnCl_2 1,5 M, donde la concentración del colorante disminuye de forma muy acusada durante los primeros minutos del ensayo, alcanzando valores cercanos a cero en tiempos relativamente cortos. Este comportamiento indica una elevada capacidad de adsorción del material activado.

Por el contrario, los materiales modificados mediante impregnación presentan una reducción de la concentración más gradual, manteniendo valores de concentración más elevados a lo largo del

experimento. Esta diferencia sugiere que el proceso de activación con ZnCl_2 favorece el desarrollo de una estructura porosa más adecuada para la adsorción del colorante analizado.

Asimismo, se observa que el aumento de la concentración inicial del colorante (30 mg/L) conduce a valores de concentración más elevados durante el ensayo; sin embargo, la tendencia de disminución con el tiempo es similar en todos los casos.

4.3.5 Tratamiento con hidróxido de potasio (KOH)

En este apartado se examina el comportamiento adsorbente de los materiales obtenidos tras la modificación del biochar con hidróxido de potasio (KOH). Para ello se analizaron muestras preparadas mediante procesos de activación e impregnación empleando disoluciones de 2 M y 6 M. Al igual que en los casos anteriores, los ensayos de adsorción se realizaron utilizando azul de metileno como compuesto modelo, con concentraciones iniciales de 15 mg/L y 30 mg/L. Las gráficas siguientes muestran la evolución de la concentración del colorante a lo largo del tiempo de contacto con los distintos materiales adsorbentes.

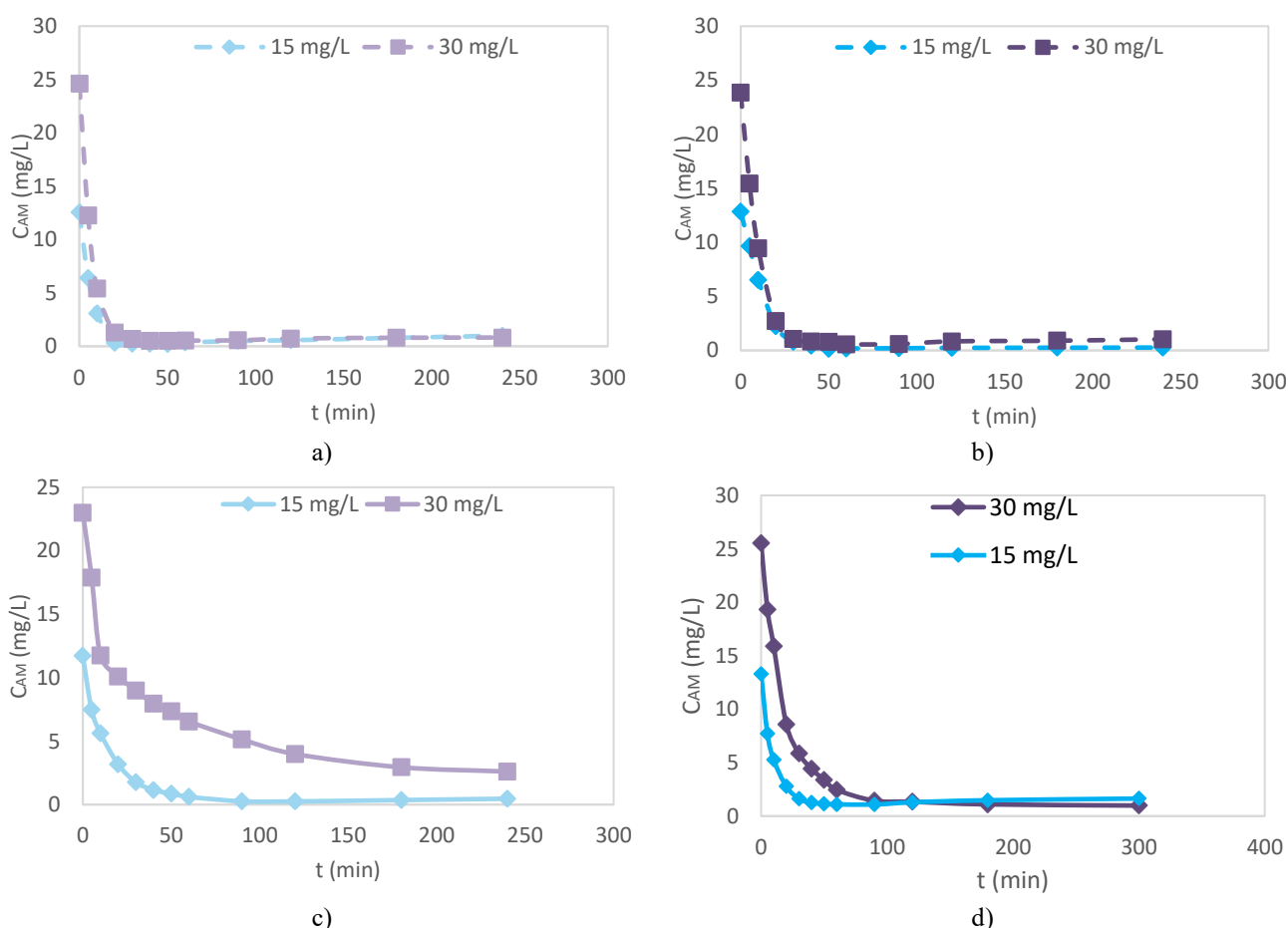


Figura 4-12 Gráfica de capacidad de eliminación de azul de metileno: KOH a) Activado 2M, b) Activado 6M, c) Impregnado 2M, y d) Impregnado 6M

Las gráficas presentadas en la Figura 4-12 muestran una disminución progresiva de la concentración del colorante con el tiempo, lo que confirma la capacidad adsorbente de los materiales tratados con KOH. Sin embargo, el comportamiento de los materiales activados y los impregnados presenta diferencias claras.

Los materiales activados con KOH muestran una reducción extremadamente rápida de la concentración del colorante, alcanzando valores muy bajos en los primeros minutos del ensayo. Este comportamiento indica una elevada capacidad de adsorción y sugiere que el proceso de activación con KOH favorece el desarrollo de una estructura altamente porosa y con gran disponibilidad de sitios activos.

Por el contrario, los materiales modificados mediante impregnación presentan una disminución de la concentración más gradual, manteniendo valores de concentración más elevados durante un mayor intervalo de tiempo. Esta diferencia sugiere que el proceso de impregnación no genera un desarrollo estructural tan marcado como el que se obtiene mediante activación.

Asimismo, se observa que el aumento de la concentración inicial del colorante (30 mg/L) conduce a valores de concentración más elevados durante el ensayo, aunque la tendencia general de disminución con el tiempo se mantiene similar en todos los casos.

Se han encontrado diversos trabajos que abordan sistemas similares y en ellos se reportan resultados que mantienen una tendencia comparable a la observada en el presente estudio [69-71].

4.4 Eficiencia de eliminación del colorante

Para comparar el comportamiento adsorbente de los distintos materiales obtenidos, se determinaron las eficiencias de eliminación del azul de metileno a partir de los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción.

En la Tabla 4-6 y en la Tabla 4-7 se presentan, para cada material muestra, los porcentajes de eliminación del colorante (E), la concentración mínima alcanzada ($C_{\min}$) y el tiempo necesario para alcanzar dichos valores (t), lo que permite establecer una comparación directa tanto en términos de capacidad como de cinética del proceso.

En general, la mayoría de los materiales modificados presentan una elevada capacidad de adsorción, alcanzándose en muchos casos eficiencias superiores al 95 %, lo que confirma la idoneidad del biochar como precursor para la obtención de adsorbentes eficaces frente a colorantes orgánicos. No obstante, se observan diferencias significativas tanto en la rapidez del proceso como en la eficiencia final en función del tratamiento aplicado.

Muestra	Activación					
	15 mg/L			30 mg/L		
	t(min)	E(%)	$C_{\min}$ (mg/L)	t(min)	E(%)	$C_{\min}$ (mg/L)
Café	1440	83,8	2,029	1440	87,0	3,164
Biochar	1440	90,9	1,092	1440	92,9	1,759
HCl 3M	1440	96,1	0,493	1440	97,8	0,544
HCl 5M	1440	95,5	0,555	1440	95,2	1,156
H₂C₂O₄ 0,3M	1440	95,0	0,601	1440	94,9	1,253
H₂C₂O₄ 0,5M	1440	87,0	1,618	1440	94,3	1,407
ZnCl₂ 0,5M	1440	95,7	0,544	1440	98,8	0,282
ZnCl₂ 1,5M	90	99,4	0,072	90	99,4	0,144
KOH 2M	50	99,0	0,134	60	97,6	0,570
KOH 6M	50	98,3	0,214	40	98,0	0,500

Tabla 4-6 Eficiencia de eliminación del azul de metileno del biochar activado

En el caso de los materiales activados, se observa que los tratamientos con KOH y ZnCl₂ presentan los mejores resultados, alcanzando eficiencias cercanas al 100 % en tiempos considerablemente menores (50 y 90 min respectivamente) respecto al resto de materiales que requieren hasta 1440 minutos. Este

comportamiento indica no solo una alta capacidad de adsorción, sino también una cinética notablemente más favorable.

Este resultado puede justificarse a partir del análisis textural obtenido mediante BET. Los tratamientos con KOH y ZnCl_2 son conocidos por promover un desarrollo significativo de la porosidad, especialmente en el rango microporoso [64]. En el caso del KOH, la activación química genera una estructura altamente microporosa junto con un incremento de la superficie específica, favoreciendo la adsorción del azul de metileno. Por su parte, el ZnCl_2 actúa como agente deshidratante y promotor de la apertura de poros durante la carbonización, dando lugar a una estructura más accesible y con mayor volumen de poro [72]. Esta combinación de alta superficie específica y adecuada distribución de tamaños de poro facilita tanto la difusión del adsorbato como la ocupación de los sitios activos, lo que se traduce en mayores eficiencias y menores tiempos de equilibrio.

En particular, el material activado con ZnCl_2 1,5 M destaca por su elevada eficiencia de eliminación en tiempos muy reducidos, lo que pone de manifiesto un comportamiento adsorbente especialmente favorable, en línea con estudios previos que atribuyen a la activación con ZnCl_2 un mayor desarrollo de estructuras porosas accesibles y, por tanto, un rendimiento superior frente a otros agentes activantes como el KOH [64].

Impregnación						
Muestra	15 mg/L			30 mg/L		
	t(min)	E(%)	C _{min} (mg/L)	t(min)	E(%)	C _{min} (mg/L)
Café	1440	83,8	2,029	1440	87,0	3,164
Biochar	1440	90,9	1,092	1440	92,9	1,759
HCl 3M	240	85,1	1,957	240	83,3	4,327
HCl 5M	1440	95,0	0,658	1440	98,3	0,429
H₂C₂O₄ 0,3M	240	84,8	2,007	240	80,6	5,036
H₂C₂O₄ 0,5M	240	81,1	2,100	240	89,0	2,290
ZnCl₂ 0,5M	240	90,2	1,088	240	82,7	3,600
ZnCl₂ 1,5M	180	82,7	2,075	1440	94,6	1,325
KOH 2M	90	91,9	1,083	240	96,1	0,984
KOH 6M	120	97,9	0,252	1440	90,3	2,234

Tabla 4-7 Eficiencia de eliminación del azul de metileno del biochar impregnado

Por otro lado, los materiales obtenidos mediante impregnación presentan, en general, eficiencias ligeramente inferiores o requieren tiempos de contacto mayores para alcanzar valores similares. Esto sugiere que, a diferencia de la activación, la impregnación no siempre conduce a un desarrollo efectivo de la estructura porosa, sino que en algunos casos puede provocar una modificación superficial sin una mejora significativa de la accesibilidad interna [73]. Este comportamiento resulta especialmente evidente en las muestras tratadas con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), donde se obtienen eficiencias incluso inferiores a las del biochar original. Este hecho puede atribuirse a una posible obstrucción de los poros o a la deposición de especies en la superficie, lo que reduce el volumen de poro accesible y, por tanto, la capacidad adsorbente [74]. No obstante, algunos tratamientos, como la impregnación con KOH, también muestran eficiencias elevadas, lo que pone de manifiesto la influencia del agente químico en la modificación de la química superficial y la accesibilidad de los sitios activos del biochar, afectando

directamente a su comportamiento adsorbente, tal y como se ha descrito ampliamente en la literatura [71, 72, 75].

4.5 Cinética

Con el objetivo de comprender mejor el mecanismo de adsorción del azul de metileno sobre los materiales obtenidos, se realizó un estudio cinético a partir de los datos experimentales obtenidos durante los ensayos de adsorción. El análisis cinético permite evaluar la velocidad del proceso y determinar qué modelo describe con mayor precisión el comportamiento del sistema adsorbente-adsorbato. Para ello, los datos experimentales fueron ajustados a dos modelos cinéticos ampliamente utilizados en estudios de adsorción: el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden. Estos modelos permiten describir la evolución de la adsorción en función del tiempo y estimar parámetros cinéticos característicos, como las constantes de velocidad y la capacidad de adsorción en equilibrio.

El modelo de pseudo-primer orden asume que la velocidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente [47, 49]. Por su parte, el modelo de pseudo-segundo orden considera que el proceso está controlado principalmente por interacciones químicas entre el adsorbato y la superficie del material, lo que suele proporcionar un ajuste más adecuado en sistemas de adsorción sobre materiales carbonosos [76] (ecuación 2.6).

En este trabajo, los datos experimentales obtenidos para cada material y concentración inicial de colorante fueron ajustados a ambos modelos cinéticos con el fin de comparar su capacidad de representación del proceso de adsorción. Los parámetros obtenidos a partir de estos ajustes se presentan en las tablas siguientes, siendo K_X la constante cinética del X orden, Q_e el valor de equilibrio y R^2 la bondad de ajuste o coeficiente de correlación. A modo de ejemplo se presenta un ajuste tanto del pseudo-primer como segundo orden, así como del $Q_{\text{Calculado}}$ para cada compuesto.

4.5.1 Biochar

En primer lugar, se analizó el comportamiento cinético del proceso de adsorción para el biochar sin modificar, con el objetivo de utilizarlo como material de referencia frente a los materiales posteriormente modificados. Para ello, los datos experimentales obtenidos para las concentraciones iniciales de 15 mg/L y 30 mg/L se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Los parámetros obtenidos, junto con los correspondientes coeficientes de correlación, se presentan en la tabla y en las gráficas siguientes.

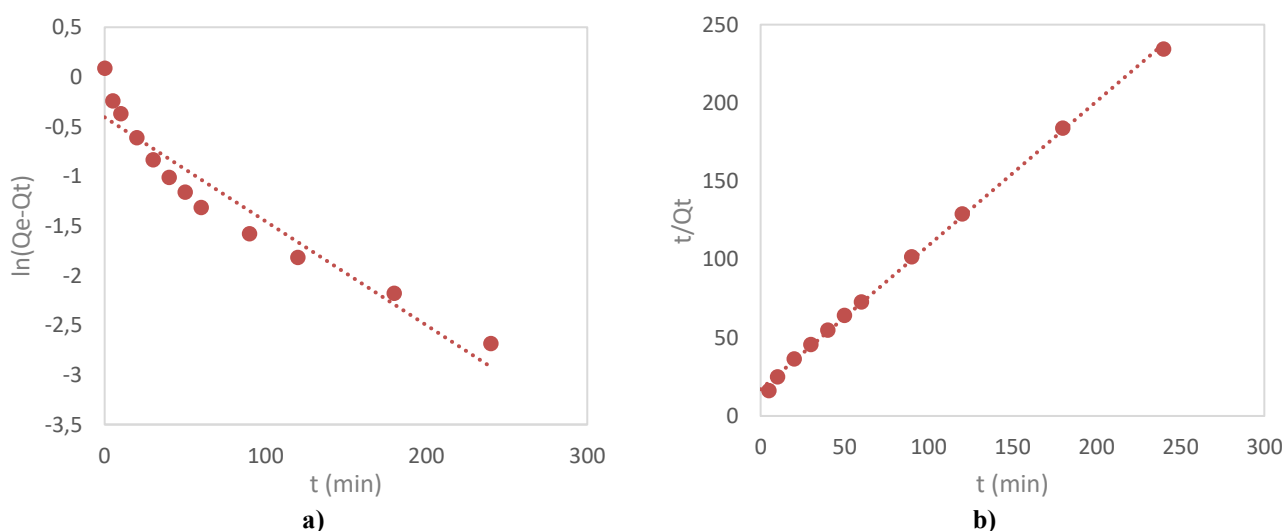


Figura 4-13 Gráficas cinética (Biochar) a) Primer orden, y b) Segundo orden

En las representaciones gráficas de la Figura 4-13 se pueden apreciar ambos ajustes, donde la relación entre las variables del modelo de pseudo-segundo orden presenta una mayor linealidad en

comparación con el modelo de primer orden. Asimismo, los resultados del ajuste de los datos experimentales del café y del biochar a ambos modelos se presentan en la Tabla 4-8.

		15 mg/L	30 mg/L
Café	1er ORDEN		
	K_1 (1/min)	0,011	0,014
	Q_e (mg/g)	0,708	1,187
	R^2	0,937	0,932
	2° ORDEN		
	K_2 (g/(mg·g))	0,0411	0,071
Biochar	1er ORDEN		
	K_1 (1/min)	0,011	0,008
	Q_e (mg/g)	0,666	1,431
	R^2	0,914	0,918
	2° ORDEN		
	K_2 (g/(mg·g))	0,054	0,052
	Q_e (mg/g)	1,088	2,170
	R^2	0,999	0,994

Tabla 4-8 Cinéticas café y biochar

En el caso del modelo de pseudo-primer orden, los coeficientes de correlación obtenidos presentan valores relativamente elevados, aunque inferiores a los del modelo de pseudo-segundo orden. Concretamente, los valores de R^2 para el modelo de primer orden se sitúan alrededor de 0,92, lo que indica que este modelo describe el proceso de adsorción de forma aceptable, aunque no óptima.

Por el contrario, el modelo de pseudo-segundo orden muestra un ajuste notablemente mejor a los datos experimentales, con coeficientes de correlación cercanos a la unidad ($R^2 \approx 0,99$). Este resultado indica que el modelo de segundo orden reproduce con mayor precisión la evolución del proceso de adsorción del azul de metileno sobre el café y biochar. En la Figura 4-14, se puede observar una buena concordancia en la comparación entre los valores experimentales y los valores calculados de la capacidad de adsorción en el caso del modelo de segundo orden.

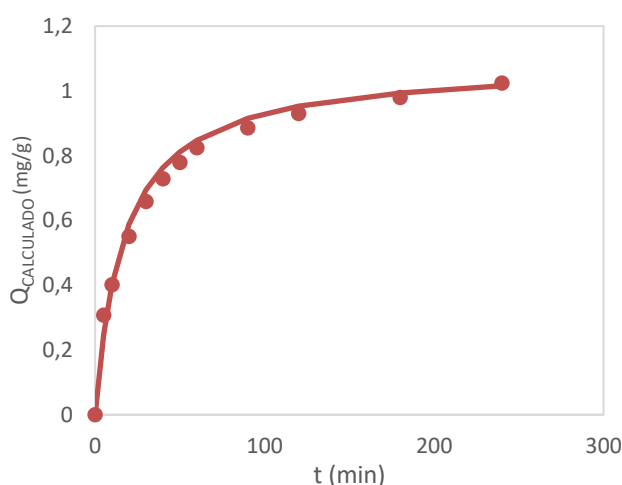


Figura 4-14 Q calculado frente al experimental del biochar 15 mg/L

En conjunto, estos resultados sugieren que el modelo cinético de pseudo-segundo orden describe de forma más adecuada el proceso de adsorción del azul de metileno sobre estos materiales en las condiciones estudiadas.

4.5.2 Ácido clorhídrico (HCl)

Seguidamente, se examinó el comportamiento cinético del proceso de adsorción para los materiales modificados con ácido clorhídrico (HCl), considerando tanto los tratamientos de activación como de impregnación y las dos concentraciones iniciales de azul de metileno analizadas (15 mg/L y 30 mg/L). A modo de ejemplo se presenta en Figura 4-15 el ejemplo de HCl 3M Activado a 15mg/L.

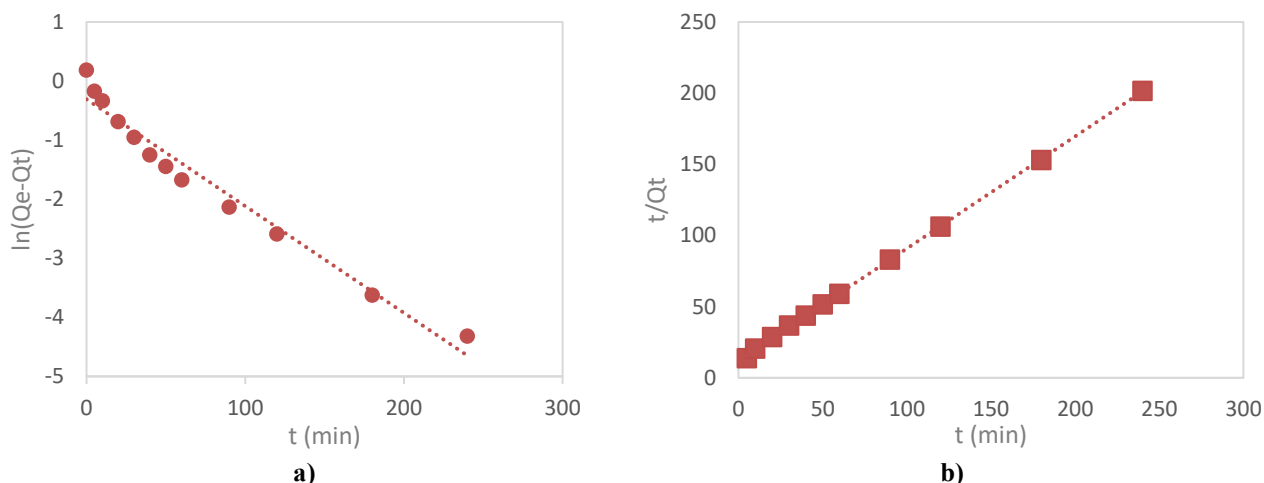


Figura 4-15 Gráficas cinética (HCl 3M ACTIVADO 15 mg/L) a) Primer orden, y b) Segundo orden

En la Tabla 4-9 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, junto con sus correspondientes coeficientes de correlación. Las figuras incluidas muestran las representaciones gráficas de ambos modelos.

		ACTIVACIÓN		IMPREGNACIÓN	
		15 mg/L	30 mg/L	15 mg/L	30 mg/L
3M	1er ORDEN K_1 (1/min)	0,018	0,012	0,008	0,008
	Q_e (mg/g)	0,735	1,392	0,579	1,063
	R^2	0,968	0,929	0,222	0,3327
	2° ORDEN K_2 (g/(mg·g))	0,065	0,061	0,037	0,044
	Q_e (mg/g)	1,27	2,418	1,253	2,357
	R^2	0,9998	0,998	0,998	0,9989
5M	1er ORDEN K_1 (1/min)	0,012	0,008	0,014	0,021
	Q_e (mg/g)	0,74	1,412	0,653	0,805
	R^2	0,8997	0,885	0,889	0,864
	2° ORDEN K_2 (g/(mg·g))	0,048	0,050	0,077	0,168
	Q_e (mg/g)	1,220	2,159	1,293	2,48
	R^2	0,998	0,998	0,9997	0,9997

Tabla 4-9 Cinéticas HCl

Al analizar los resultados obtenidos, se observa que el modelo de pseudo-segundo orden proporciona un ajuste notablemente mejor a los datos experimentales que el modelo de pseudo-primer orden. Esto se refleja en los valores del coeficiente de correlación (R^2), que en el caso del modelo de segundo orden se aproximan a la unidad para todos los materiales estudiados, alcanzando valores cercanos a 0,99 tanto en los materiales activados como en los impregnados. Por el contrario, los ajustes obtenidos mediante el modelo de pseudo-primer orden presentan valores de R^2 inferiores, lo que indica una menor capacidad

para describir la evolución del proceso de adsorción. Esta diferencia también se aprecia en las representaciones gráficas, donde el modelo de segundo orden muestra una mayor linealidad en comparación con el modelo de primer orden. La Figura 4-16 presenta el Q calculado usando el pseudo-segundo orden para el HCl activado 3M.

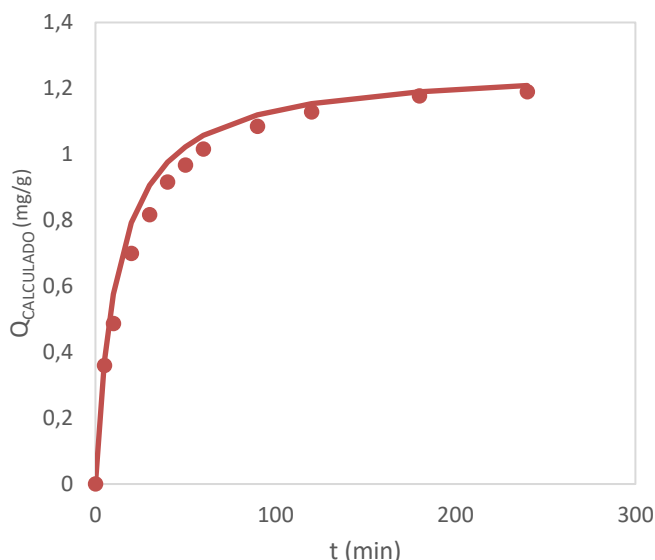


Figura 4-16 Q calculado frente al experimental del HCl 3M ACTIVADO 15 mg/L

En conjunto, estos resultados indican que el modelo cinético de pseudo-segundo orden describe de forma más adecuada la adsorción del azul de metileno sobre los materiales modificados con HCl. Este comportamiento sugiere que el proceso de adsorción está fuertemente influenciado por las interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, lo cual es habitual en materiales carbonosos modificados químicamente. Es habitual que los biochar tratados con ácido ajustan mejor al pseudo-segundo orden, como muestran otros estudios [77].

4.5.3 Ácido oxálico ($H_2C_2O_4$)

De forma similar a lo observado en los materiales modificados con HCl, se analizó el comportamiento cinético del proceso de adsorción para los materiales tratados con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), considerando tanto los tratamientos de activación como de impregnación y las dos concentraciones iniciales de azul de metileno estudiadas (15 mg/L y 30 mg/L), al igual que en el caso anterior, se puede mostrar un mejor ajuste del pseudo-segundo orden como puede verse en la Figura 4-17

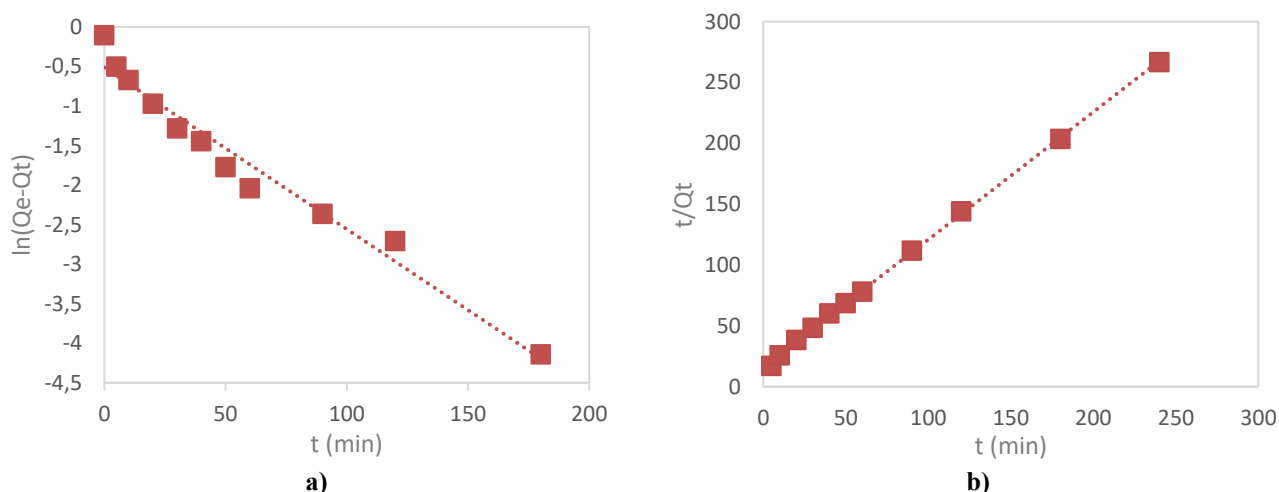


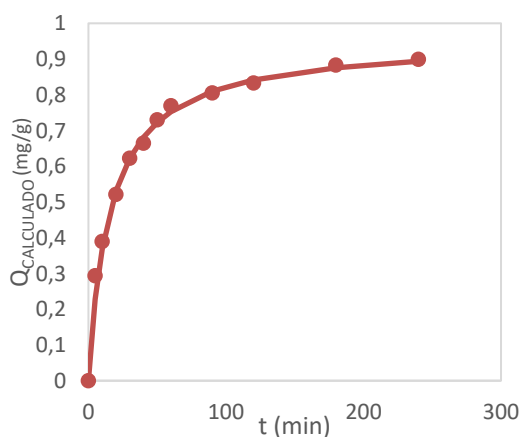
Figura 4-17 Gráficas cinética ($H_2C_2O_4$ 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L) a) Primer orden y b) Segundo orden

		ACTIVACIÓN		IMPREGNACIÓN	
		15 mg/L	30 mg/L	15 mg/L	30 mg/L
0,3M	K₁ (1/min)	0,009	0,006	0,008	0,009
	1er ORDEN Q_e (mg/g)	0,924	1,478	0,589	1,015
	R²	0,985	0,829	0,224	0,327
	K₂ (g/(mg·g))	0,025	0,023	0,035	0,045
	2º ORDEN Q_e (mg/g)	1,137	1,793	1,253	2,301
	R²	0,976	0,984	0,997	0,998
0,5M	K₁ (1/min)	0,010	0,006	0,020	0,007
	1er ORDEN Q_e (mg/g)	0,894	1,447	0,599	0,797
	R²	0,991	0,772	0,967	0,268
	K₂ (g/(mg·g))	0,024	0,056	0,066	0,058
	2º ORDEN Q_e (mg/g)	1,125	1,991	0,953	1,974
	R²	0,984	0,996	0,999	0,999

Tabla 4-10 Cinéticas H₂C₂O₄

Los parámetros cinéticos obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales a los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden se presentan en la Tabla 4-10, junto con los correspondientes coeficientes de correlación. Las representaciones gráficas de ambos modelos se muestran en las figuras correspondientes. Al analizar los valores obtenidos, se observa que el modelo de pseudo-segundo orden proporciona, en la mayoría de los casos, un ajuste más adecuado a los datos experimentales. Esto se refleja en los valores del coeficiente de correlación (R^2), que para el modelo de segundo orden alcanzan valores muy próximos a la unidad, especialmente en los materiales impregnados, donde se obtienen valores cercanos a 0,999.

En cambio, el modelo de pseudo-primero orden presenta en algunos casos coeficientes de correlación más bajos, particularmente para determinadas combinaciones de concentración y tratamiento, lo que indica que su capacidad para describir el proceso de adsorción es más limitada. Estas diferencias también se aprecian en las representaciones gráficas, donde el modelo de pseudo-segundo orden muestra una relación más lineal entre las variables del modelo y una mejor concordancia entre los valores experimentales y los valores calculados de la capacidad de adsorción (Figura 4-18).

Figura 4-18 Q calculado frente al experimental del H₂C₂O₄ 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L

A modo de conclusión, estos resultados confirman que el modelo cinético de pseudo-segundo orden describe de forma más adecuada la cinética de adsorción del azul de metileno sobre los materiales modificados con $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, lo que sugiere que el proceso de adsorción está dominado por interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente [78].

4.5.4 Cloruro de Zinc (ZnCl_2)

Siguiendo el mismo procedimiento aplicado en los apartados anteriores, se evaluó la cinética de adsorción del azul de metileno para los materiales modificados con cloruro de zinc (ZnCl_2), considerando tanto los tratamientos de activación como de impregnación y las dos concentraciones iniciales estudiadas [79].

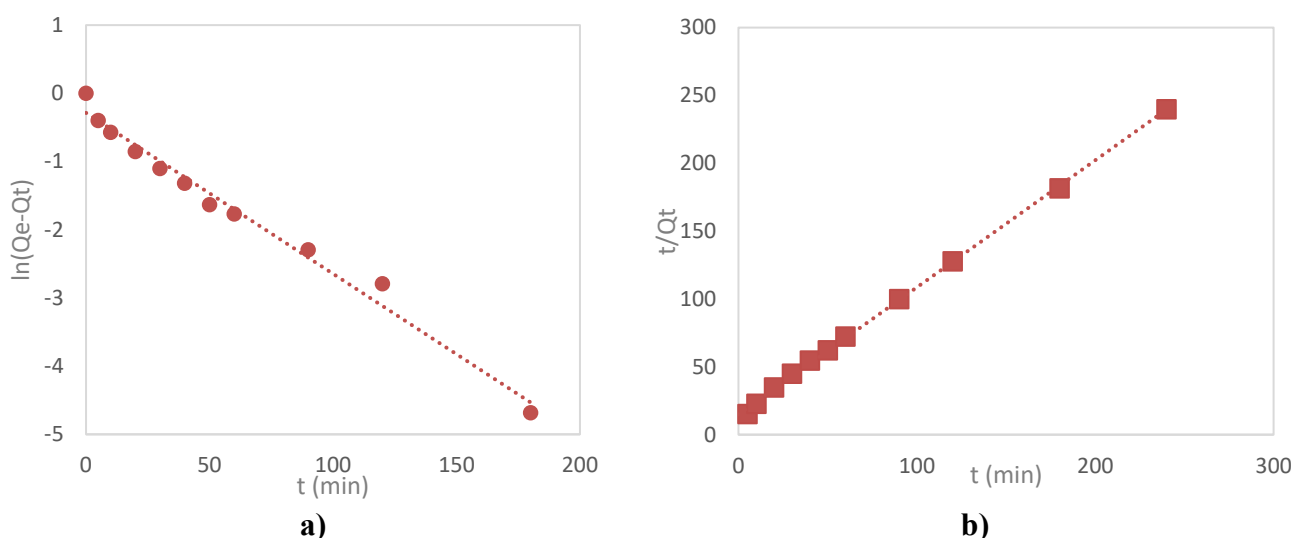


Figura 4-19 Gráficas cinética (ZnCl_2 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L) a) Primer orden y b) Segundo orden

Analizando la Figura 4-19 se puede apreciar que nuevamente el pseudo-segundo orden tiene mejor ajuste que el pseudo-primer orden.

		ACTIVACIÓN		IMPREGNACIÓN	
		15 mg/L	30 mg/L	15 mg/L	30 mg/L
0,5M	1 ^{er} ORDEN	K_1 (1/min)	0,013	0,007	0,007
		Q_e (mg/g)	0,876	1,358	0,393
		R^2	0,962	0,786	0,171
	2 ^o ORDEN	K_2 (g/(mg·g))	0,042	0,070	0,063
		Q_e (mg/g)	1,224	2,170	1,068
		R^2	0,985	0,999	0,999
1,5M	1 ^{er} ORDEN	K_1 (1/min)	0,013	0,022	0,012
		Q_e (mg/g)	0,264	0,965	0,647
		R^2	0,266	0,655	0,483
	2 ^o ORDEN	K_2 (g/(mg·g))	0,215	0,110	0,042
		Q_e (mg/g)	1,325	2,583	1,094
		R^2	0,998	0,997	0,997

Tabla 4-11 Cinéticas ZnCl_2

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se recogen en la Tabla 4-11, mientras que las representaciones gráficas correspondientes se muestran en las figuras asociadas.

El análisis de los coeficientes de correlación indica nuevamente que el modelo de pseudo-segundo orden describe de forma más precisa la evolución del proceso de adsorción. En la mayoría de los casos, los valores de R^2 para este modelo se sitúan muy próximos a la unidad, lo que refleja un excelente ajuste entre los datos experimentales y el modelo teórico.

Por el contrario, el modelo de pseudo-primer orden presenta en algunos casos desviaciones más apreciables, especialmente en determinadas combinaciones de concentración y tratamiento, donde los valores de R^2 disminuyen de forma notable. Este comportamiento sugiere que dicho modelo no representa adecuadamente la dinámica completa del proceso de adsorción en estos materiales.

Esta diferencia entre ambos modelos también puede observarse en las representaciones gráficas, donde el modelo de pseudo-segundo orden presenta una mayor linealidad y una mejor concordancia entre los valores experimentales y los valores calculados de la capacidad de adsorción (Figura 4-20.).

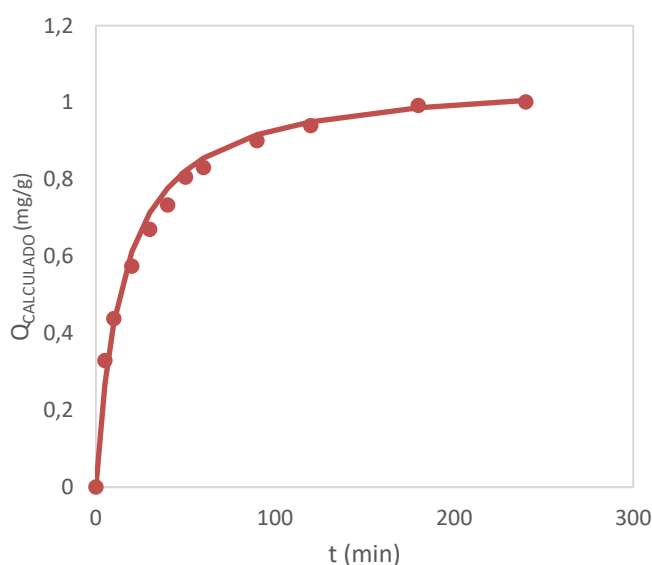


Figura 4-20 Q calculado frente al experimental del ZnCl_2 0,5M IMPREGNADO 15 mg/L

En consecuencia, los resultados obtenidos para los materiales modificados con ZnCl_2 confirman la tendencia observada en los apartados anteriores, indicando que el modelo de pseudo-segundo orden describe de manera más adecuada la cinética de adsorción del azul de metileno en estos sistemas adsorbentes.

4.5.5 Hidróxido potásico (KOH)

Finalmente, se evaluó el comportamiento cinético de los materiales modificados con hidróxido de potasio (KOH), considerando tanto los tratamientos de activación como de impregnación y las dos concentraciones iniciales de azul de metileno estudiadas.

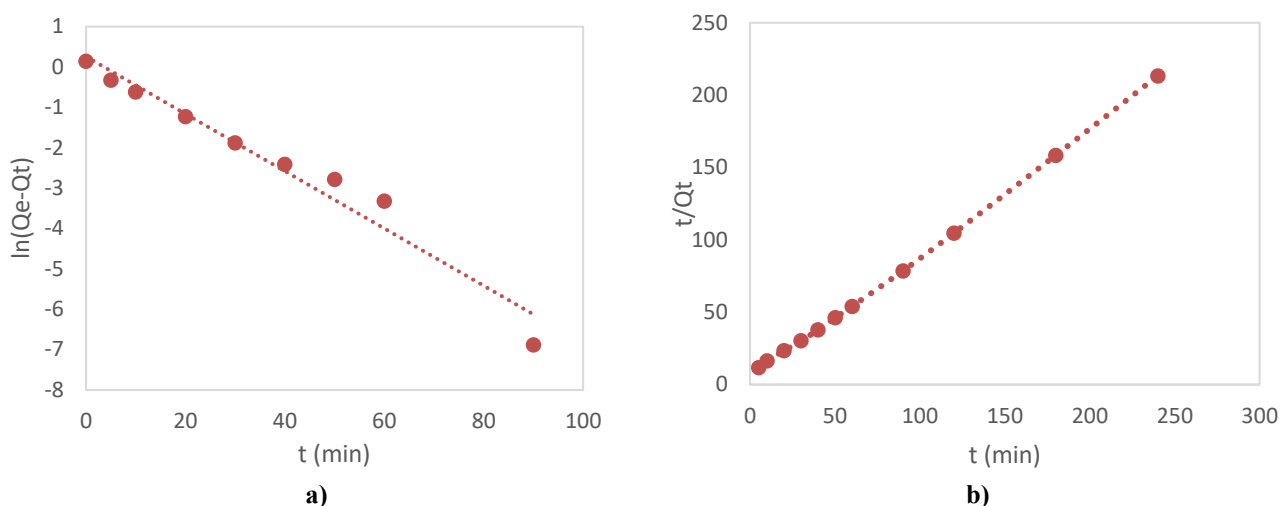


Figura 4-21 Gráficas cinética (KOH 6M IMPREGNADO 15 mg/L) a) Primer orden y b) Segundo orden

Para concluir, nuevamente volvió a ajustar mejor el pseudo-segundo orden como puede apreciarse en la Figura 4-21.

		ACTIVACIÓN		IMPREGNACIÓN	
		15 mg/L	30 mg/L	15 mg/L	30 mg/L
2M	1er ORDEN K_1 (1/min)	0,019	0,014	0,003	0,012
	Q_e (mg/g)	0,272	0,277	0,105	0,681
	R^2	0,439	0,238	0,013	0,259
	2º ORDEN K_2 (g/(mg·g))	0,181	0,379	0,130	0,090
	Q_e (mg/g)	1,304	2,331	0,949	2,601
	R^2	0,997	0,999	0,974	0,998
6M	1er ORDEN K_1 (1/min)	0,003	0,166	0,071	0,016
	Q_e (mg/g)	0,069	2,491	1,291	1,252
	R^2	0,012	0,998	0,961	0,966
	2º ORDEN K_2 (g/(mg·g))	1,655	0,966	0,180	0,063
	Q_e (mg/g)	1,169	2,400	1,170	2,162
	R^2	0,999	1,000	0,999	0,999

Tabla 4-12 Cinéticas KOH

Los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se presentan en la Tabla 4-12, mientras que las representaciones gráficas correspondientes se muestran en las figuras asociadas.

El análisis de los coeficientes de correlación permite observar nuevamente que el modelo de pseudo-segundo orden proporciona un ajuste considerablemente mejor a los datos experimentales. En la mayoría de los casos, los valores de R^2 obtenidos para este modelo se sitúan muy próximos a la unidad, alcanzando valores cercanos a 0,999 e incluso 1,000 en algunos de los sistemas analizados.

Por el contrario, el modelo de pseudo-primer orden presenta en varios casos valores de R^2 significativamente más bajos, especialmente en los materiales activados con KOH 2 M, donde los coeficientes de correlación muestran desviaciones importantes respecto a la unidad. Este comportamiento indica que el modelo de primer orden no describe adecuadamente la cinética del proceso de adsorción en estos materiales.

Esta diferencia entre ambos modelos también se observa en las representaciones gráficas, donde el modelo de pseudo-segundo orden presenta una mayor linealidad y una mejor correspondencia entre los valores experimentales y los valores calculados de la capacidad de adsorción (Figura 4-22).

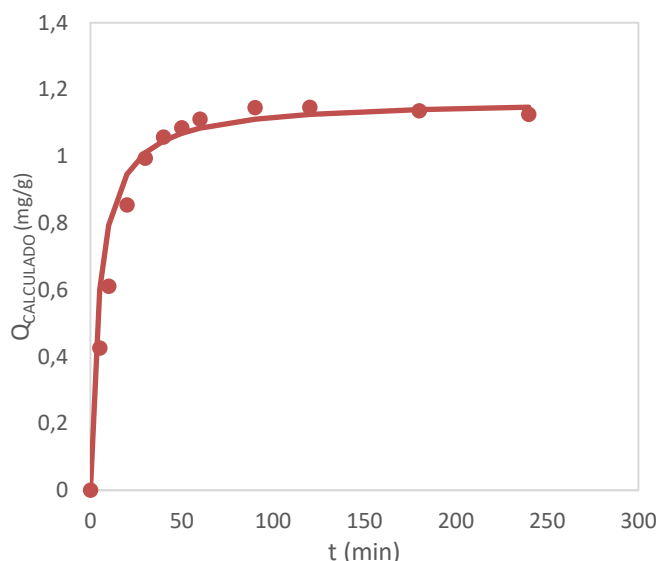


Figura 4-22 Q calculado frente al experimental del KOH 6M IMPREGNADO 15 mg/L

En resumen, los resultados obtenidos para los materiales modificados con KOH refuerzan la tendencia observada en los apartados anteriores, confirmando que el modelo de pseudo-segundo orden describe de manera más adecuada la cinética de adsorción del azul de metileno en los materiales adsorbentes estudiados.

En general, para todos los materiales analizados (biochar, HCl, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ZnCl_2 y KOH) se observa que el modelo de pseudo-segundo orden proporciona el mejor ajuste a los datos experimentales, lo que indica que el proceso de adsorción del azul de metileno está principalmente controlado por interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, coincidiendo con otras fuentes [70, 71].

Este comportamiento indica que el proceso de adsorción del azul de metileno está principalmente controlado por mecanismos de quimiosorción, en los que la velocidad depende de la disponibilidad de sitios activos en la superficie del adsorbente. En este sentido, trabajos recientes han confirmado que tanto biochar sin modificar como materiales tratados química o superficialmente presentan un ajuste predominante al modelo de pseudo-segundo orden, atribuido a la presencia de grupos funcionales activos y a la heterogeneidad superficial generada durante los procesos de activación o modificación [71].

5 CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, puede concluirse que los posos de café constituyen una materia prima adecuada para la obtención de materiales carbonosos con aplicación potencial en procesos de depuración de aguas. Mediante carbonización hidrotérmica ha sido posible transformar este residuo orgánico en biochar, lo que permite valorizar un subproducto abundante y de bajo coste, generando al mismo tiempo un material con interés como adsorbente.

Los tratamientos posteriores de modificación han demostrado ejercer una influencia decisiva sobre las propiedades del material obtenido. Tanto las impregnaciones como las activaciones químicas permiten alterar la estructura y la composición del biochar, favoreciendo una mayor carbonización del sólido, una reducción del contenido en materia volátil y un aumento de la fracción de carbono fijo. No obstante, de forma general, los tratamientos de activación resultan más eficaces que las impregnaciones, ya que promueven un desarrollo más acusado de la estructura porosa y, en consecuencia, una mejora más clara del comportamiento adsorbente.

Los resultados de caracterización ponen de manifiesto que la microporosidad desempeña un papel fundamental en la eliminación del compuesto coloreado. Las muestras con un mayor desarrollo de microporos son también las que presentan mejores resultados en los ensayos de adsorción, lo que confirma la relación directa entre la estructura porosa del adsorbente y su capacidad para retener azul de metileno en disolución acuosa.

En cuanto al comportamiento de los distintos materiales estudiados, se observa que los adsorbentes modificados presentan eficiencias de eliminación superiores a las del biochar sin tratar, lo que confirma que la modificación del material de partida es necesaria para mejorar sus prestaciones. Entre todos los compuestos analizados, el material tratado con cloruro de zinc (ZnCl_2), concretamente el activado de 1,5M fue el que mostró el mejor comportamiento adsorbente, alcanzando valores de eliminación cercanos al 99 % en las condiciones experimentales estudiadas. Este resultado indica que dicho tratamiento fue el más efectivo de los evaluados, al generar una estructura más favorable para la adsorción del colorante. También se destacan los buenos resultados del hidróxido potásico (KOH) en sus dos molaridades (2M y 6M), ambos con valores de eliminación mayores al 98 %.

Por otro lado, el estudio cinético mostró que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, frente al modelo de pseudo-primer orden. Esto sugiere que el proceso de adsorción está gobernado principalmente por la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, más que por un fenómeno exclusivamente físico de transferencia de masa.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten concluir que los materiales carbonosos preparados a partir de posos de café presentan un comportamiento prometedor para la eliminación de compuestos

coloreados en agua. Además, el empleo de un residuo orgánico como materia prima refuerza el interés ambiental del trabajo, al integrarse dentro de una estrategia de valorización de residuos y de desarrollo de alternativas más sostenibles para el tratamiento de aguas.

5.2 Líneas futuras

Aunque los resultados obtenidos permiten evaluar el potencial adsorbente de los materiales preparados, existen diferentes aspectos que podrían desarrollarse en futuras investigaciones con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre este tipo de materiales.

En primer lugar, sería interesante profundizar en la optimización de los procesos de activación, estudiando con mayor detalle la influencia de parámetros como la temperatura, el tiempo de tratamiento o la relación entre el agente activante y el biochar. El control de estas variables podría permitir mejorar aún más el desarrollo de la estructura porosa y aumentar la capacidad adsorbente del material.

Por otro lado, sería conveniente evaluar el comportamiento de estos adsorbentes frente a otros contaminantes presentes en aguas residuales, como compuestos farmacéuticos, pesticidas u otros contaminantes orgánicos emergentes. Este tipo de estudios permitiría determinar con mayor precisión el alcance de aplicación de los materiales obtenidos.

Asimismo, resultaría de interés analizar la regeneración y reutilización de los adsorbentes tras el proceso de adsorción, con el fin de evaluar su estabilidad y su viabilidad en ciclos sucesivos de uso. La posibilidad de recuperar el material y reutilizarlo constituye un aspecto clave para valorar su aplicación práctica a escala industrial.

Finalmente, futuras investigaciones podrían abordar el estudio de estos materiales en sistemas de tratamiento continuo o en matrices acuosas más complejas, lo que permitiría aproximar las condiciones experimentales a escenarios reales de depuración de aguas.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gallego Ramírez, C.; Rubio Clemente, A. Remoción de colorantes en aguas procedentes de la industria textil mediante el uso de biocarbón. 2022. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/10495/41977> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [2] Delgado Pallares, N. Adsorción en el tratamiento de aguas contaminadas. vol. 42, pp. 19-21, jul. 2021.
- [3] Al-Tohamy, R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, feb. 2022. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [4] L. Pérez-Rial, R. Maceiras, J. L. Salgueiro y M. Justicia, “Conversión sostenible de residuos orgánicos domésticos en biocarbons: caracterización fisicoquímica y comparación de procesos,” *Sustainability*, vol. 18, no. 4, p. 1952, 2026. DOI: 10.3390/su18041952.
- [5] Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, vol. 30, n.º 7, pp. 953-971, sep. 2004. DOI: 10.1016/j.envint.2004.02.001.
- [6] Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posyniak, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: a review. *Sci. Total Environ.*, vol. 717, p. 137222, may 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [7] J. A. Hernández-Hernández, M. A. Rodríguez-Hernández y L. A. García-García, “Incidencia de la adición de óxido de grafeno en el mejoramiento de las propiedades mecánicas del bioplástico obtenido de jengibre (*Zingiber officinale*)”, *CienciaCierta*. [En línea]. Disponible en: <https://revistas.uadec.mx/CienciaCierta/article/view/695>
- [8] Lehmann, J. Biocarbón para la gestión ambiental: ciencia, tecnología e implementación. DOI: 10.4324/9780203762264.
- [9] Ippolito, J. A.; Laird, D. A.; Busscher, W. J. Environmental benefits of biochar. *J. Environ. Qual.*, vol. 41, n.º 4, pp. 967-972, 2012. DOI: 10.2134/jeq2012.0151.

- [10] Zare, K. et al. A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review. *J. Nanostructure Chem.*, vol. 5, pp. 227-236, jun. 2015. DOI: 10.1007/s40097-015-0158-x.
- [11] García-Rojas, N.; Villanueva-Díaz, P.; Campos-Medina, E.; Velázquez-Rodríguez, A. Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera Rev. Estud. Territ.*, vol. 14, n.º 1, pp. 109-129, ene. 2012.
- [12] Castellar, G.; Angulo, E.; Zambrano, A.; Charris, D. Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. *Rev. UDCA Actual. Divulg. Cient.*, vol. 16, n.º 1, pp. 263-271, jun. 2013.
- [13] Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, n.º 1, pp. 145-155, mar. 2019. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [14] D. Trujillo, L. Duque, J. S. Arcila, A. Rincón, S. Pacheco y O. Herrera, “Remoción de turbiedad en agua de una fuente natural mediante coagulación/floculación usando almidón de plátano,” *Revista ION*, vol. 27, no. 1, pp. 17–34, 2014.
- [15] Arcila, H.; Peralta, J. Agentes naturales como alternativa para el tratamiento del agua. *Rev. Fac. Cienc. Básicas*, vol. 11, p. 136, ene. 2016. DOI: 10.18359/rfcb.1303.
- [16] M. F. Domínguez Amoroch, “Optimización de la coagulación – floculación en la planta de tratamiento de agua potable de la sede recreacional Campoalegre – Cajasan”, Trabajo de grado, Universidad Pontificia Bolivariana, Bucaramanga, 2010. [En línea]. Disponible en: <https://repository.upb.edu.co/items/b1972aaf-5bbf-4dd1-812d-9259f766ffcd>
- [17] E. Mandujano, L. Yoval, Y. Bazán, G. E. Chávez, y O. Martínez, «Evaluación del proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de un efluente de la industria textil», *J. Energy Eng. Optim. Sustain.*, vol. 1, n.º 3, pp. 43-54, 2017, doi: 10.19136/jeeos.a1n3.2168.
- [18] Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. 2001.
- [19] E. Gil Pavas, *Tratamiento de aguas residuales textiles mediante procesos avanzados de oxidación*. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/items/9316364d-696e-469f-836c-6c3b88feedea>
- [20] Ruiz Fernández, N.; Peral Pérez, J.; Domènech Antúnez, X. Aplicación del análisis del ciclo de vida en el estudio ambiental de diferentes procesos avanzados de oxidación. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2010.
- [21] Absolute Ozone, “Proceso de oxidación avanzada (AOP) para tratamiento de agua,” Absolute Ozone. [En línea]. Disponible en: <https://es.absoluteozone.com/proceso-de-oxidacion-avanzada-aop-para-tratamiento-de-agua/>
- [22] Darío, R. P. Estudio sobre la aplicación de las técnicas de filtración por membranas a los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Univ. Gran Colomb., 2015. [En línea]. Disponible en:

- <https://repository.ugc.edu.co/bitstreams/5bb2a04b-083e-441e-8e04-747ccad11c34/download> [Consulta: 29 enero 2026].
- [23] Irezabal, L. C. Filtración por membrana. México, 2016. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/download/53694141/filtracion_por_membrana.pdf [Consulta: 29 enero 2026].
- [24] Rodríguez, E. D. V. Eliminación de microcontaminantes orgánicos presentes en aguas residuales urbanas mediante MBR combinado con oxidación avanzada y filtración por membranas. Tesis doctoral, Univ. de Alicante, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=150514> [Consulta: 29 enero 2026].
- [25] Ribeiro, R. M.; Bergamasco, R.; Gimenes, M. L.; Müller, C. M. O. Preparación de membranas para producción de agua potable. Inf. Tecnológica, vol. 18, n.º 1, pp. 15-22, 2007. DOI: 10.4067/S0718-07642007000100004.
- [26] A. Hernández, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa, Murcia: EDITUM, 1990. [En línea]. Disponible en: <https://books.google.es/books?hl=es&id=jZ0Z9-G8YdoC>
- [27] Ramos, R. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. 2017.
- [28] Universidad de Sevilla. Manual del carbón activo. 2011.
- [29] Macías Juárez, I. Adsorción de colorantes textiles en agua mediante carbón activado obtenido de serrín y cáscara de limón. 2022. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/16332> [Consulta: 24 enero 2026].
- [30] Rubio Clemente, A.; Pérez Bayer, J. F.; Présiga López, D. Uso del biocarbón como material alternativo para el tratamiento de aguas residuales contaminadas. 2021. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/10495/41979> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [31] Vidal Llinares, M. Estudio del biocarbón y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales. 2024. [En línea]. Disponible en: <http://dspace.umh.es/handle/11000/33874> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [32] Ovín Ania, M. C. Depuración de efluentes industriales con carbón activo: adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente. 2011. [En línea]. Disponible en: <https://digital.csic.es/handle/10261/34359> [Consulta: 30 enero 2026].
- [33] Infante Farfán, L. F.; Quintero Salazar, O. J. Aplicación del QFD para el producto y producción de carbón activado de origen vegetal. 2013. [En línea]. Disponible en: <http://repository.unilibre.edu.co/handle/10901/7779> [Consulta: 30 enero 2026].
- [34] López Bellagio, J. C.; Reinoso, N. A. Proyecto de inversión para planta de producción de carbón activado a base de residuos orgánicos. Tesis, Univ. Nac. de Mar del Plata, 2024. [En línea]. Disponible en: <https://rinfi.fi.mdp.edu.ar/xmlui/handle/123456789/1031> [Consulta: 30 enero 2026].
- [35] Cha, J. S. et al. Production and utilization of biochar: a review. J. Ind. Eng. Chem., vol. 40, pp. 1-15, ago. 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.002.

- [36] Weber, K.; Quicker, P. Properties of biochar. *Fuel*, vol. 217, pp. 240-261, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- [37] Montenegro Santillán, Y. Evaluación del poder calorífico de briquetas de biochar obtenido a partir de residuos orgánicos. Univ. Nac. Toribio Rodríguez de Mendoza, 2022. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.untrm.edu.pe/handle/20.500.14077/2963> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [38] Ramírez Mas, I. Eficiencia del biochar obtenido a partir de residuos orgánicos municipales para la remoción de materia orgánica en aguas residuales. Univ. Nac. Toribio Rodríguez de Mendoza, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.untrm.edu.pe/handle/20.500.14077/1509> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [39] E. Trujillo, C. E. Valencia, M. C. Alegría, M. F. Césare, y A. H. Sotelo, «Producción y caracterización química de biochar a partir de residuos orgánicos avícolas», *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol. 85, n.º 4, pp. 489-504, 2019, doi: 10.37761/rsqp.v85i4.262.
- [40] Cely Parra, P. A. Evaluación del uso de residuos orgánicos para la producción de biochar y su aplicación como enmienda orgánica. Tesis doctoral, E.T.S.I. Agrónomos (UPM), 2016. [En línea]. Disponible en: <https://oa.upm.es/44393/> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [41] Carrillo-Cárdenas, M.; Flores-Martínez, E. Remoción de contaminantes de la industria textil mediante adsorbentes de bajo costo obtenidos a partir de la valorización de cáscaras de naranja. *Rev. Politécnica Aguascalientes*, vol. 3, 2024. [En línea]. Disponible en: <https://revistapolitecnicaags.upa.edu.mx/wp-content/uploads/2024/06/V3122.pdf> [Consulta: 1 febrero 2026].
- [42] Anto, S. et al. Activation strategies for biochar to use as an efficient catalyst in various applications. *Fuel*, vol. 285, p. 119205, feb. 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119205.
- [43] Panwar, N. L.; Pawar, A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 12, n.º 3, pp. 925-947, mar. 2022. DOI: 10.1007/s13399-020-00870-3.
- [44] Patra, B. R.; Mukherjee, A.; Nanda, S.; Dalai, A. K. Biochar production, activation and adsorptive applications: a review. *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, n.º 3, pp. 2237-2259, jun. 2021. DOI: 10.1007/s10311-020-01165-9.
- [45] López, M. I.; Soledad, B. E.; Aponte, G. M.; Delgado, J. Estudio de la capacidad adsorbente del biocarbón obtenido mediante tecnologías apropiadas. *Tekhné*, vol. 24, n.º 2, pp. 13-13, 2021.
- [46] Escalante Rebolledo, A. et al. Biocarbón (biochar) I: naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoam.*, vol. 34, n.º 3, pp. 367-382, sep. 2016.
- [47] Rivas, C. F.; Núñez, O.; Longoria, F.; González, L. Isotermas de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Saber*, vol. 26, n.º 1, pp. 43-49, mar. 2014.
- [48] Muñoz, A. J.; Ruiz, E.; Moya, M.; Espínola, F. Estudio cinético de biosorción de Pb(II) por *Klebsiella* sp. 3S1. [En línea]. Disponible en:

- <https://www.aguasresiduales.info/descargar/revista/articulos/Z28GKT8Cvytuleu9UTs29BLg.pdf> [Consulta: 7 febrero 2026].
- [49] Broche-Galindo, M. H. et al. Equilibrio y modelos cinéticos en la adsorción de azul de metileno sobre residuos agroindustriales. *Tecnol. Quím.*, vol. 42, n.º 3, pp. 420-434, dic. 2022.
- [50] M. Gêça et al., “Biochars and activated carbons as adsorbents of inorganic pollutants from water”, *Environmental Research*, 2022. [En línea]. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35525090/>
- [51] UNE-EN ISO 17892-3:2018 Investigación y ensayos geotécnicos.
- [52] Toque-Huaman, E.; Gonzales Balladares, J. D. Un simple fotómetro con luz UV de bajo costo para la enseñanza experimental de la ley de Beer-Lambert. *Rev. Eureka Enseñ. Divulg. Cienc.*, 2024. DOI: 10.25267/Rev_Eureka_ensen_divulg_cienc.2024.v21.i3.3401.
- [53] Álvarez Añaños, P. J.; Alvira Dobón, D. S.; Manyà Cervelló, J. J. Estudio preliminar del uso de posos de café como ingrediente de sustratos agrícolas y precursor de electrodos carbonosos. Zaragoza: Univ. de Zaragoza, 2025.
- [54] Tangmankongworakoon, N. An approach to produce biochar from coffee residue. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.*, vol. 8, n.º 4, abr. 2019. DOI: 10.1007/s40093-019-0267-5.
- [55] Martínez, J.; Betancur, M.; Cardona, L. Transformación termoquímica de neumáticos usados. *Rev. Investig. Apl.*, vol. 9, p. 57, ene. 2015. DOI: 10.18566/ria.v09n01.a09.
- [56] H. Marsh y F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*. Amsterdam, Países Bajos: Elsevier, 2006.
- [57] D. Azad, R. N. Pateriya y R. K. Sharma, “A Review on Preparation and Characterization of Activated Bio-Char,” *International Journal of Environment and Climate Change*, vol. 11, no. 4, pp. 106–117, 2021. DOI: 10.9734/ijecc/2021/v11i430398.
- [58] Tejada, C. N.; Almanza, D.; Villabona, A.; Colpas, F.; Granados, C. Caracterización de carbón activado a partir de cáscara de cacao. *Ing. Compet.*, vol. 19, n.º 2, pp. 43-52, jul. 2017. DOI: 10.25100/iyv.v19i2.5292.
- [59] New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass Bioenergy*, vol. 66, pp. 176-185, jul. 2014. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.03.059.
- [60] Valdiviezo Vega, K. E.; Andrade Crespo, J. E. Elaboración de biochar a partir de estiércol porcino y vacuno. Tesis de grado, 2020. [En línea]. Disponible en: <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/19762> [Consulta: 16 marzo 2026].
- [61] Lee, H.-S. Sustainable development of sawdust biochar for CO₂ capture technologies. Preprints, 2025. DOI: 10.20944/preprints202506.0752.v1.
- [62] O. El-Hendawy, “Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster fruit using KOH and ZnCl₂,” *Fuel*, vol. 267, p. 117232, May 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117232.

- [63] Cheng, D. Producción de carbón activado a partir de residuos de fermentación y pirólisis. Tesis, 2010. [En línea]. Disponible en: <https://digital.library.ncat.edu/theses/12> [Consulta: 16 marzo 2026].
- [64] N. A. Rashidi, S. Yusup, A. H. Alharbi y N. A. A. Rashidi, “Fine activated carbon from rubber fruit shell via ZnCl_2 and KOH activation,” *Applied Sciences*, vol. 11, no. 9, p. 3994, 2021. DOI: 10.3390/app11093994.
- [65] X. Zhang, Y. Liu, J. Wang y H. Chen, “Physical and chemical characterization of ash from Chinese maize stalk leaves,” *BioResources*, vol. 15, no. 2, pp. 3265–3278, 2020.
- [66] Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n.º 9, pp. 1966-2005, dic. 2007. DOI: 10.1016/j.rser.2006.03.013.
- [67] F. Vallejo et al., “Valorizing Biomass Waste: Hydrothermal Carbonization and Chemical Activation for Activated Carbon Production”, *Biomass*, vol. 5, no. 3, p. 45, 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2673-8783/5/3/45>
- [68] X. Zhang, Y. Liu, J. Wang y H. Chen, “Preparation and characterization of activated carbon fibers by ZnCl_2 activation,” *BioResources*, vol. 15, no. 3, pp. 5890–5902, 2020.
- [69] J. D. Pérez, L. A. Rojas y M. E. Gómez, “Biochar production from palm kernel shell, coffee husk and bovine rumen content via pyrolysis,” *Innovaciencia*, vol. 8, no. 1, 2020. DOI: 10.15649/2346075X.3550.
- [70] Y. Liu, Y. Wang, J. Zhang y X. Zhao, “MgAl-LDH/biochar composites for methylene blue removal by adsorption,” *Applied Clay Science*, vol. 168, pp. 11–20, Feb. 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2018.10.012.
- [71] X. Li, H. Zhao, Y. Zhang y J. Wang, “Hydrogen storage capacity and methylene blue adsorption performance of activated carbon,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 237, p. 121858, Nov. 2019. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121858.
- [72] Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n.º 9, pp. 1966-2005, dic. 2007. DOI: 10.1016/j.rser.2006.03.013.
- [73] M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, “Role of chemical activation in the development of carbon porosity,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 78, no. 2–3, pp. 142–148, 2003. DOI: 10.1002/jctb.758.
- [74] Rodríguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, vol. 36, n.º 3, pp. 159-175, ene. 1998. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00173-5.
- [75] Tan, X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, vol. 125, pp. 70-85, abr. 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
- [76] Yıldız, S. Artificial neural network approach for modeling of Ni(II) adsorption by peanut shell. *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 25, pp. 581-604, dic. 2018. DOI: 10.1515/eces-2018-0039.

- [77] Abuabara, A.; Diaz-Urbe, C.; Vallejo, W.; Duran, F.; Mosquera-Vargas, E. Kinetic and thermodynamic study of cationic dye removal using activated biochar. *ChemEngineering*, vol. 9, n.º 3, p. 64, jun. 2025. DOI: 10.3390/chemengineering9030064.
- [78] Liu, C. et al. Preparation of acid- and alkali-modified biochar for removal of methylene blue pigment. *ACS Omega*, vol. 5, n.º 48, pp. 30906-30922, nov. 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c03688.
- [79] Correa-Abril, J.; Cabrera, E. V.; Robles, N.; López Terán, J. L.; Stahl, U. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study of methylene blue adsorption on orange peel biochar. *Sci. Rep.*, vol. 16, n.º 1, p. 8310, feb. 2026. DOI: 10.1038/s41598-026-36741-6.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

Este estudio se enfoca en la obtención de materiales carbonosos adsorbentes a partir de residuos orgánicos como los posos de café. Su aplicación principal es la eliminación de compuestos coloreados en aguas residuales. Aunque el objetivo principal del estudio sea de naturaleza técnica y experimental, el desarrollo de estos materiales trae consigo implicaciones ambientales, económicas y sociales.

Desde un punto de vista ambiental, el uso de residuos orgánicos como materia prima representa una estrategia para valorizar subproductos que a menudo son descartados sin más. Los posos de café se generan en grandes cantidades tanto en el ámbito doméstico como en el sector de la hostelería, por lo que convertirlos en materiales adsorbentes permite dar un nuevo uso a un residuo que es muy abundante. Además, el empleo de biochar y carbón activado, obtenidos a partir de biomasa, contribuye al desarrollo de alternativas más sostenibles frente a los carbones activados de origen fósil.

Por otra parte, la aplicación de estos materiales en procesos de tratamiento de aguas puede ayudar a eliminar contaminantes orgánicos, como los colorantes utilizados en algunos procesos industriales, mejorando así la calidad del agua antes de su vertido al medio ambiente.

Desde la perspectiva económica, transformar residuos orgánicos en adsorbentes presenta un gran interés, debido al bajo costo de la materia prima. Por ejemplo, los posos de café son un residuo muy abundante y fácilmente accesible. Esto facilita la producción de materiales adsorbentes a un costo menor que algunos carbones activados comerciales. A mayores, al transformar estos residuos en materiales de mayor valor, se sigue el modelo de la economía circular, que promueve una producción más eficiente y sostenible.

Por último, desde un punto de vista social, es importante destacar que el avance de las tecnologías que mejoran el tratamiento de aguas impacta directamente en la protección de los recursos hídricos, contribuyendo así a una mejor calidad ambiental y a la salud pública. Reducir los contaminantes presentes en los efluentes industriales ayuda a minimizar el impacto de estas sustancias tanto en los ecosistemas acuáticos como en los usos posteriores del agua.

Además, la investigación que se centra en soluciones basadas en la reutilización de residuos alienta una mayor concienciación sobre la gestión sostenible de los recursos, y la importancia de reducir el impacto ambiental de nuestras actividades diarias.

En conjunto, aunque el alcance de este trabajo se limita al estudio experimental a escala de laboratorio, los resultados obtenidos se enmarcan en una línea de investigación orientada al desarrollo de materiales adsorbentes sostenibles y al aprovechamiento de residuos orgánicos, aspectos que presentan un interés creciente desde el punto de vista ambiental, económico y social.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La elaboración de este trabajo experimental se ha llevado a cabo teniendo en consideración los principios fundamentales de respeto al medio ambiente y de responsabilidad científica. En el ámbito de la investigación científica resulta esencial garantizar que los procedimientos experimentales se realicen con rigor, transparencia y cumpliendo las normas de seguridad establecidas en el laboratorio.

Durante la realización de los ensayos experimentales se han seguido los procedimientos habituales de seguridad en el manejo de reactivos químicos y equipos de laboratorio, prestando especial atención al uso adecuado de los materiales y a la correcta gestión de los residuos generados. Este aspecto resulta especialmente relevante cuando se trabaja con sustancias químicas utilizadas en la modificación o activación de materiales adsorbentes.

Desde un punto de vista ético, también es importante destacar la responsabilidad que tienen los investigadores a la hora de comunicar los resultados obtenidos. En este sentido, los datos presentados en este trabajo proceden de los resultados experimentales obtenidos durante los ensayos realizados, evitando cualquier manipulación o interpretación que pueda conducir a conclusiones erróneas. La presentación rigurosa y transparente de los resultados constituye un principio fundamental de la investigación científica.

Por otro lado, el trabajo desarrollado se enmarca en una línea de investigación orientada a la valorización de residuos orgánicos y al desarrollo de materiales adsorbentes sostenibles, como se menciona en el Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales. Este enfoque contribuye a fomentar prácticas más responsables en la gestión de los recursos y en la protección del medio ambiente, aspectos que presentan una clara dimensión ética en el contexto actual.

Finalmente, es importante señalar que la investigación científica debe orientarse hacia la búsqueda de soluciones que contribuyan a mejorar la calidad ambiental y el bienestar de la sociedad. En este sentido, el estudio de materiales adsorbentes obtenidos a partir de residuos orgánicos puede representar una contribución, a pequeña escala, al desarrollo de tecnologías más sostenibles para el tratamiento del agua.

ANEXO III: DECLARACIÓN DEL USO DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL

Durante el desarrollo del presente Trabajo Fin de Grado se ha hecho uso puntual de herramientas de inteligencia artificial con carácter auxiliar. Estas han sido empleadas como apoyo en tareas de redacción, mejora de la expresión escrita y organización de contenidos, con el objetivo de optimizar la claridad y coherencia del documento.

Asimismo, se han utilizado de forma complementaria en la generación de ciertos recursos gráficos y en la reformulación de textos, siempre como herramienta de ayuda y nunca como fuente principal de contenido. En todo momento, las ideas, el enfoque del trabajo, la interpretación de los resultados y las conclusiones obtenidas han sido elaboradas de manera íntegra por el autor.

Las herramientas empleadas con este fin han sido ChatGPT, Gemini y Google NotebookLM, utilizadas exclusivamente como apoyo en las tareas anteriormente descritas.

El uso de estas herramientas no ha sustituido en ningún caso el análisis crítico ni el trabajo técnico requerido, sino que ha servido como apoyo para mejorar la presentación y comunicación de los contenidos desarrollados.

Por tanto, se declara que el contenido final del trabajo, incluyendo la selección de información, el desarrollo metodológico, los resultados y las conclusiones, es responsabilidad exclusiva del autor.