

Instituto **Tecnológico**
de Aguascalientes

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

ADSORCIÓN MONOCOMPONENTE Y BINARIA DE BUTANOL Y METIL ETIL
CETONA EMPLEANDO ADSORBENTES DERIVADOS DE OLOTE

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

ALUMNA: ING. GABRIELA LAGUA LÓPEZ

DIRECTORA: DRA. HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA
CODIRECTOR: DR. FELIPE DE JESÚS VILLALOBOS DELGADO

Aguascalientes – México

2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., 19/agosto/2025
Oficio No. DEPI 559/2025
Asunto: Autorización impresión tesis

C. WILMA GABRIELA LAGUA LÓPEZ
PRESENTE

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado para Examen de Grado de Maestría, hacemos **constar** que, habiendo revisado el Trabajo de Tesis desarrollado por Usted, bajo el título: **"Adsorción monocomponente y binaria de butanol y metil etil cetona empleando adsorbentes derivados del olote"**, hemos dictaminado que éste es de aceptarse, por lo que se autoriza su impresión.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®

PRESIDENTE

DRA. HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA

SECRETARIO

DR. FELIPE DE JESÚS VILLALOBOS DELGADO

VOCAL

DRA. NORMA AUREA RANGEL VÁZQUEZ

ccp. Archivo
JFLH/yevo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., **25/agosto/2025**
Asunto: Autorización de uso de derechos

Wilma Gabriela Lagua López, mayor de edad, con domicilio ubicado en Cerro Zapotlán 129, Aguascalientes, en mi calidad de titular y autora de la tesis denominada **Adsorción monocomponente y binaria de butanol y metil etil cetona empleando adsorbentes derivados de olote** quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes el cual se registrá por las cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, de la tesis denominada Adsorción monocomponente y binaria de butanol y metil etil cetona empleando adsorbentes derivados de olote, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA – OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** autoriza al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, a través del Repositorio Institucional del TecNM y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA – TERRITORIO: Los derechos aquí autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.





SEXTA – DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA – AUTORÍA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente fue realizada por él o por ella sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia

Vo.Bo.

GABRIELA LAGUA L.

WILMA GABRIELA LAGUA LÓPEZ

Elizabeth Reynel A.

HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA

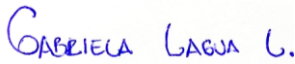
ccp. Archivo



CARTA CESION DE DERECHOS

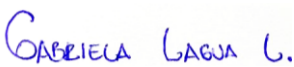
En la Ciudad de Aguascalientes, la que suscribe WILMA GABRIELA LAGUA LÓPEZ estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, adscrito al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Aguascalientes, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA y cede los derechos del trabajo ADSORCIÓN MONOCOMPONENTE Y BINARIA DE BUTANOL Y METIL ETIL CETONA EMPLEANDO ADSORBENTES DERIVADOS DE OLOTE, al Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Aguascalientes para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


WILMA GABRIELA LAGUA LÓPEZ

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD Y DE NO PLAGIO

En la Ciudad de Aguascalientes, la que suscribe WILMA GABRIELA LAGUA LÓPEZ estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, adscrito al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Aguascalientes, manifiesta que se responsabiliza de la autenticidad y originalidad del presente trabajo ADSORCIÓN MONOCOMPONENTE Y BINARIA DE BUTANOL Y METIL ETIL CETONA EMPLEANDO ADSORBENTES DERIVADOS DE OLOTE, el cual ha sido presentado para la obtención del grado correspondiente.


WILMA GABRIELA LAGUA LÓPEZ

Resumen

El creciente interés por el desarrollo de energías sostenibles ha impulsado la búsqueda de materiales alternativos que permitan la recuperación de compuestos de alto valor, como el butanol y la metil etil cetona, a partir de procesos biotecnológicos sustentables. Dado que la adsorción ha demostrado ser un método eficiente para este propósito, en el presente trabajo se evaluó la adsorción monocomponente y binaria del butanol y la metil etil cetona en soluciones acuosas, empleando adsorbentes obtenidos a partir de residuos de la mazorca de maíz, sintetizados mediante un tratamiento con ácido fosfórico y posterior carbonización hidrotermal. Mediante un diseño experimental Taguchi L9 se identificaron las variables con mayor influencia en la preparación de los adsorbentes, así como las condiciones en las que presentaron mayor capacidad de adsorción. Bajo estas condiciones se desarrolló un nuevo material con el cual la capacidad de adsorción incrementó en 4% para butanol y en 21% para metil etil cetona, respecto a los valores obtenidos en el diseño experimental. Las cinéticas de adsorción monocomponente mostraron que el tiempo de equilibrio se alcanzó a las 4 h para el butanol y a las 3h para la metil etil cetona, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor describió el proceso. Por otra parte, las isothermas de adsorción monocomponente, realizadas a 25 y 30°C, indicaron que el proceso fue endotérmico, con capacidades máximas de adsorción de 616.78 mg g⁻¹ para butanol y de 407.86 mg g⁻¹ para metil etil cetona. Los datos de equilibrio se ajustaron a 3 modelos, siendo el de Sips el más adecuado para describirlos. En las pruebas de adsorción binaria se observó un comportamiento complejo: la capacidad de adsorción de butanol en presencia de metil etil cetona dependió principalmente de la concentración de los adsorbatos, presentando efectos sinérgicos o competitivos; mientras que la metil etil cetona en presencia de butanol mostró predominantemente un efecto sinérgico. El modelo que mejor describió las isothermas binarias fue el de Langmuir Extendido Modificado. Los materiales fueron caracterizados mediante punto de carga cero (pHpzc), XDR, FTIR, XPS y análisis de adsorción de N₂. Los resultados evidencian que el adsorbente desarrollado constituye un material prometedor para la recuperación de butanol y metil etil cetona.

Por: Gabriela Laguna López

Dirigida por: Dra. Hilda Elizabeth Reynel Ávila y Dr. Felipe de Jesús Villalobos Delgado

Dedicatorias

A Dios y a mi familia por siempre estar conmigo en cada etapa de mi vida.

Agradecimientos

A Dios por permitirme llegar hoy hasta acá.

A mi familia por todo su apoyo incondicional y amor infinito, pero sobre todo a mis padres porque sin ellos no estuviera hoy aquí.

A mis amigos porque hicieron más divertida y llevadera esta etapa de mi vida lejos de mi país y de mi familia.

Al Dr. Francis Anthony Parra Lara por ser mi mentor, guía, tutor y apoyo incondicional durante tantos años.

A la Dra. Hilda Elizabeth Reynel Ávila por su apoyo, dedicación y sus conocimientos, no habría sido posible culminar este trabajo sin ella.

Al claustro de doctores del Instituto Tecnológico de Aguascalientes por contribuir a mi formación profesional.

Finalmente, a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación, por la oportunidad y apoyo económico para desarrollar este trabajo de investigación.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo General:	5
1.2.2 Objetivos Específicos:	5
1.3 Justificación	6
Capítulo 2: Marco Teórico.....	8
2.1. Metil etil cetona.....	8
2.1.1 Producción de MEK y sus aplicaciones	9
2.2 Butanol	9
2.2.1 Producción de Butanol y sus aplicaciones.....	10
2.3 Métodos de remoción de compuestos.....	11
2.3.1 Extracción de Gas o Agotamiento.....	11
2.3.2 Extracción líquido- líquido.....	12
2.3.3 Técnicas basadas en membranas	12
2.3.4 Adsorción.....	13
2.3.4.1 Isotermas de Adsorción	13
2.3.4.2 Cinética de Adsorción.....	14
2.4 Adsorbentes	15
2.4.1 Adsorbentes derivados de residuos biológicos.....	15
2.4.2 Nanoadsorbentes	16
2.4.3 El carbón activado	17
2.4.3.1 Activación física	18
2.4.3.2 Activación química	18
2.5 Residuos de mazorca de maíz como precursor de carbón activado	18
Capítulo 3. Metodología	20

3.1 Síntesis de adsorbentes	20
3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados	20
3.3 Análisis estadístico del diseño experimental Taguchi L9	22
3.4 Preparación de un nuevo adsorbente bajo las mejores condiciones y evaluación de su capacidad de adsorción.....	22
3.5 Obtención de las cinéticas e isothermas de butanol y metil etil cetona en soluciones monocomponente	23
3.5.1 Cinéticas de adsorción de butanol y metil etil cetona.....	23
3.5.2 Isothermas de adsorción monocomponente de butanol y metil etil cetona.....	24
3.6 Obtención de isothermas binarias de butanol a diferentes concentraciones de metil etil cetona.....	25
3.7 Obtención de isothermas binarias de metil etil cetona a diferentes concentraciones de butanol	25
3.8 Modelación de las isothermas multicomponente	26
3.9 Caracterización físico química de los adsorbentes	27
Capítulo 4. Resultados	29
4.1. Evaluación de la capacidad de adsorción de los adsorbentes derivados del olote	29
4.2. Resultados del análisis estadístico del diseño experimental.....	31
4.3. Evaluación de la capacidad de adsorción del nuevo adsorbente sintetizado.....	33
4.4. Cinéticas de adsorción de butanol y metil etil cetona	35
4.5. Isothermas de adsorción monocomponente de butanol y metil etil cetona	37
4.6. Isothermas de adsorción binarias, modelado y selectividad	41
4.6.1. Isothermas de adsorción binaria de butanol y metil etil cetona	41
4.6.2. Isothermas de adsorción binaria de metil etil cetona y butanol	42
4.6.3. Ajuste de datos experimentales a modelos de adsorción bicomponente.....	44
4.6.4. Determinación de la selectividad	46
4.8. Caracterización de los adsorbentes.....	47
4.8.1 Punto de carga cero (pHpzc)	47

4.8.1. Análisis de difracción de rayos X (DRX)	48
4.8.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.8.3. Análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	52
4.8.4. Análisis de adsorción de N ₂	53
4.9 Mecanismo de adsorción.....	55
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.....	57
5.1 Conclusiones	57
5.2 Recomendaciones.....	59
Capítulo 6. Referencias.....	60

Lista de Figuras

Figura 2.1 Estructura química de la metil etil cetona.	8
Figura 2.2 Estructura química del butanol	10
Figura 4.1 Capacidades de adsorción de los adsorbentes preparados a partir del olote empleando un diseño experimental Taguchi L9.....	29
Figura 4.2 Análisis de la relación señal/ruido (S/R) del diseño experimental Taguchi L9..	32
Figura 4.3 Cinéticas de adsorción.....	36
Figura 4.4 Isotermas de adsorción.....	39
Figura 4.5 Isotermas de adsorción binarias de butanol a diferentes concentraciones de metil etil etil cetona.....	41
Figura 4.6 Isotermas de adsorción binarias de metil etil cetona a diferentes concentraciones de butanol.	43
Figura 4.7 Difractograma XDR.....	49
Figura 4.8 Espectros de FTIR.....	51

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos de remoción de compuestos orgánicos.....	12
Tabla 2.2 Análisis proximal y composición de los residuos de mazorca de maíz	19
Tabla 3.1 Diseño experimental Taguchi L9 empleado para la preparación de los materiales adsorbentes.	21
Tabla 3.2 Concentraciones usadas en isothermas binarias de butanol y metil etil cetona.	25
Tabla 3.3 Concentraciones usadas en isothermas binarias de metil etil cetona y butanol.	26
Tabla 4.1 Capacidades de adsorción (q) empleando los adsorbentes preparados mediante el diseño experimental.....	30
Tabla 4.2 Análisis de varianza del diseño experimental	31
Tabla 4.3 Correlaciones de los datos experimentales con los modelos cinéticos para butanol y metil etil cetona.	37
Tabla 4.4 Correlación de datos experimentales con modelos de isothermas de adsorción para butanol y metil etil cetona.	40
Tabla 4.5 Ajuste de datos experimentales de isothermas binarias al modelo de Langmuir Extendido no Modificado.	44
Tabla 4.6 Ajuste de datos experimentales de isothermas binarias al modelo de Langmuir Extendido Modificado.	45
Tabla 4.7 Ajuste de datos experimentales de isothermas binarias al modelo de Sips Extendido.	46
Tabla 4.8 Valores de selectividad calculados para diversos puntos de adsorción binaria....	47
Tabla 4.9 Composición elemental medida mediante XPS del adsorbente antes y después de la adsorción.....	52
Tabla 4.10 Capacidades de adsorción de carbón hidrotermal de olote y otros adsorbentes sobre butanol y metil etil cetona.	56

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

Las biorrefinerías son instalaciones de fabricación que convierten materiales de base biológica tal como residuos biológicos, urbanos, industriales, o biomasas, en diversos productos como combustibles, productos químicos, energía, entre otros (Ezeorba et al., 2024). El procesamiento de la materia prima en las biorrefinerías es muy similar a una refinería de petróleo. Entre los diversos productos que se obtienen de las biorrefinerías se encuentran el ácido láctico, ácido propiónico, 1,3-propanodiol (PDO), combustibles (etanol, butanol), metil etil cetona, adhesivos, detergentes, entre otros. Todos los productos mencionados son de gran importancia a nivel industrial (Balan, 2014).

Dentro de estos compuestos de valor agregado, el butanol está considerado como un compuesto prometedor por su aplicación como biocombustible, además de sus aplicaciones como disolvente, agente de extracción y tensoactivo, desempeñando de esta forma un papel importante en la industria química (Li et al., 2024). Generalmente se encuentra formando parte de la mezcla acetona-butanol-etanol (ABE), que es el producto de un proceso fermentativo (Rochón et al., 2018).

Por otra parte, se han realizado estudios que demuestran que la metil etil cetona (MEK por sus siglas en inglés) puede ser utilizada como un aditivo de combustibles con características inclusive superiores a las del etanol (Hoppe et al., 2016). Además, se sabe que el MEK posee múltiples aplicaciones en el sector químico y de polímeros. Comercialmente es producido como un derivado del petróleo (Ghani & Iranshahi, 2019), pero actualmente se han llevado a cabo estudios en donde se puede obtener mediante la producción fermentativa de 2,3-butanodiol (BDO) a partir de biomasa y la deshidratación catalítica de BDO a MEK (Varma et al., 2024). De igual forma, se han desarrollado investigaciones que resaltan la obtención de productos como la metil etil cetona y otros alcoholes a partir de la hidrogenación catalítica de CO₂, no siendo productos principales de obtención, pero obteniéndose indirectamente o mediante pasos posteriores (Pan et al., 2024).

Para poder aprovechar ambos compuestos, es necesaria una etapa de recuperación donde sean purificados. Específicamente, la recuperación del butanol de la mezcla de fermentación

ABE exige un alto consumo de energía ya que forma una mezcla azeotrópica con el agua (Kujawska et al., 2015); se han analizado diferentes técnicas de recuperación de este componente, sin embargo, la adsorción ha demostrado ser un método eficaz al momento de su purificación (Trilokesh & Uppuluri, 2023).

Para la remoción de metil etil cetona en fase gaseosa se ha usado un biofiltro a base de tallo de maíz inoculado con un cultivo mixto de hongos filamentosos, llevando a cabo experimentos con diferentes caudales y varias concentraciones iniciales. La capacidad máxima de adsorción se determinó en $35 \text{ g}^{-3} \text{ h}^{-1}$, obteniendo así una eficiencia de remoción de MEK del 95% (Ashokkumar et al., 2016).

La investigación llevada a cabo por Guo et al. (2016) tuvo como objetivo evaluar la adsorción de benceno y metil etil cetona en fase gaseosa mediante el uso de nanofibras compuestas de óxido de grafeno (GO)/carbono obtenidas a partir de poliacrilonitrilo (PAN). Sintetizaron dos grupos de nanofibras variando la cantidad de GO (3 y 6% en peso, GACNF-3 y GACNF-6, respectivamente), dichas fibras fueron carbonizadas y posteriormente activadas con vapor de agua; adicional a esto se sintetizó un grupo de nanofibras sin GO y se usó un grupo de control de nanofibras comerciales. Los nanomateriales compuestos de GO presentaron una mayor cantidad de mesoporos que de microporos, lo cual se atribuyó a la presencia de grupos oxigenados en la superficie del material. En efecto, la modificación del material contribuyó positivamente en la capacidad de adsorción, encontrándose que mejoró a medida que se elevó la concentración de GO en el adsorbente. De esta manera, para una presión relativa de 0.98, el adsorbente GACNF-6 obtuvo un valor de adsorción de butanona de $130.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $83.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de benceno, en contraste con los valores reportados para las nanofibras sin GO que obtuvieron valores de adsorción de $114.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de butanona y $78.3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de benceno.

En otro estudio realizado por Goerlitz et al. (2018) se evaluó la adsorción de butanol mediante el uso de resinas de intercambio iónico (LEWATIT MP 62 WS, Sepabeads SP 207 Sigma Aldrich) y carbones activados (CAL® TR Chemivron Carbon, Aquacarb 207C Chemivron Carbon) con el fin de purificar el butanol contenido en un caldo de fermentación. Se realizaron isotermas de adsorción en caldos de fermentación sintéticos a pH 4 y 5. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción para butanol está en el rango de los valores reportados para otros adsorbentes como zeolitas y diversos carbones activados

comerciales. Para una concentración de butanol de 10 g L^{-1} , los adsorbentes sintetizados en este trabajo obtuvieron valores desde 139 hasta 505 mg g^{-1} de butanol, mientras que valores reportados en otros trabajos en los cuales se utilizaron zeolitas y carbones activados se encontraron en el rango $58 - 258 \text{ mg g}^{-1}$ de butanol para la misma concentración inicial. La capacidad de adsorción del adsorbente en el caldo fermentativo disminuyó en comparación de la que se obtuvo para una mezcla binaria de butanol-agua, reportándose un decremento de 26.7% para CAL TR, 31.5% para AC 207C y 29.4% para SP 207. Se indicó que este comportamiento puede deberse a la competencia que existe entre el butanol, ácido butírico y el ácido acético, lo cual puede relacionarse con la forma protonada de los ácidos que comparten similitudes estructurales y de comportamiento químico con el butanol, provocando una competencia por los sitios de unión. Se investigó también la influencia del pH en la capacidad de adsorción utilizando soluciones modelo de fermentación con valores de pH de 4, 5, 6 y 7 en experimentos discontinuos con carbón activado CAL TR y resina SP 207; se alcanzó un aumento en la capacidad de adsorción para el cambio de pH de 4 a 5, ascendiendo en 26% para el carbón CAL TR y en 28% para la resina SP 207, un aumento adicional de pH no mostró una mejora en la capacidad de adsorción.

Se ha planteado la separación del butanol frente a otros compuestos orgánicos a través del uso de membranas de polidimetilsiloxano combinadas con carbón activado mediante pervaporación (Gonçalves et al., 2019). Se evaluó el efecto de la carga de carbón activado sobre el flujo y el factor de separación. Se determinó que la adición de 1% en peso de carbón activado, aumentó el volumen libre de la membrana mostrando un flujo de $45 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ y un factor de separación de 370 para el 1-butanol.

Otros de los adsorbentes usados para la recuperación de metil etil cetona en fase gaseosa son las sílices. Janus et al. (2019) estudiaron la modificación de tres series de resinas mesoporosas mediante la adición de poliacrilonitrilo (PAN) para luego activarlas térmicamente con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de MEK. Se llevó a cabo un proceso de adsorción dinámico en un sistema de lecho fijo mediante el cual se determinó que las muestras modificadas con una baja cantidad de PAN mostraron características texturales beneficiosas que mejoraron la capacidad de adsorción de MEK, ya que para la modificación de los adsorbentes con proporciones altas de polímero (1.31 masa de polímero/sílice) se obtuvo una capacidad de adsorción de $0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, en contraste con la modificación a

proporciones bajas (0.06 masa de polímero/sílice) con la que se obtuvo una capacidad de adsorción más alto situado en $0.47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

La remoción de MEK en estado gaseoso también ha sido estudiada mediante la aplicación de una combinación de plasma no térmico con filtros de carbón activado. Específicamente, aire sintético con 90 mg L^{-1} de MEK fue tratado con plasma no térmico y con un filtro de carbón activado, por separado y combinados, obteniendo una remoción de MEK del 95% para el sistema combinado (Schmidt et al., 2021).

Por otra parte, en el trabajo desarrollado por Streit et al. (2021) se reporta la adsorción de butanol, propanol y etanol en carbón activado obtenido de lodos residuales. Se realizaron estudios por lotes durante 24 h a diferentes temperaturas para determinar las isothermas de adsorción. La mayor capacidad de adsorción fue para el butanol (24.64 mmol/g), seguida por el propanol (19.31 mmol/g) y etanol (16.48 mmol/g). La capacidad de adsorción fue influenciada por el aumento de la temperatura, ya que las constantes de equilibrio aumentaron de 20 a 30°C , comportamiento que indica que el proceso de adsorción fue endotérmico.

El desempeño de la lignina Kraft proveniente de residuos de yaca fue evaluado en la recuperación de biobutanol en soluciones modelo y caldo de fermentación que contenía acetona-butanol-etanol, en el estudio desarrollado por Trilokesh & Uppuluri (2023). El adsorbente fue caracterizado mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis BET y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados de las isothermas de adsorción mostraron una capacidad máxima de adsorción de butanol de 214.59 mg g^{-1} en una mezcla de butanol- agua, alcanzando el equilibrio en 55 min. Posteriormente, se evaluó la recuperación selectiva de butanol en un caldo fermentado real que contenía acetona, etanol, butanol, ácido butírico y ácido acético utilizando 2 g de lignina Kraft. Se observó que la adsorción de butanol fue poco afectada por la competencia con el ácido butírico y acetona. Esta competencia fue confirmada tras el proceso de desorción, ya que la fracción recuperada estuvo constituida principalmente por butanol, mientras que el ácido butírico y la acetona aparecieron en menor proporción.

Damayanti et al. (2023) prepararon carbón activado a partir de cáscara de durian (*Durio zibethinus*), empleando carbonización a 400°C , activación química con H_3PO_4 a diferentes concentraciones y pirolisis a 800°C por 1 h. El ensayo de adsorción se realizó en medio acuoso a temperatura ambiente mezclando 1 g de CA con 20 mL de 9.91% de etanol. Los

resultados muestran que el carbón activado con 40% de H_3PO_4 alcanzó la mayor remoción (90.01%) de etanol.

En la investigación desarrollada por Saadattalab et al. (2023), se planteó que los poros más pequeños de carbones activados y la inclusión de fosfatos inorgánicos podrían mejorar la adsorción de acetona e isopropanol en fase gaseosa a bajas presiones. Para lo cual prepararon cuatro carbones activados mediante carbonización hidrotermal de glucosa, dos con activación con H_3PO_4 y dos con activación conjunta de $\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Los resultados mostraron que los adsorbentes alcanzaron áreas superficiales específicas ($1600 - 1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y volúmenes de microporos ($0.67 - 0.80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) comparativamente altos; de igual manera obtuvieron una adsorción comparablemente alta de acetona ($1.5 - 2.17 \text{ mmol g}^{-1}$) e isopropanol ($2.40 - 3.38 \text{ mmol g}^{-1}$) a bajas presiones de vapor (0.03 kPa).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General:

Estudiar el proceso de adsorción de butanol y metil etil cetona en soluciones acuosas mono- y bicomponentes a diferentes condiciones de operación, empleando adsorbentes preparados a partir de olote de maíz y empleando carbonización hidrotermal.

1.2.2 Objetivos Específicos:

1. Sintetizar adsorbentes a partir de olote de maíz, empleando carbonización hidrotermal y distintas rutas de modificación superficial con ácido fosfórico.
2. Realizar experimentos de adsorción en soluciones acuosas mono-componente de butanol y metil etil cetona para determinar la mejor ruta de preparación.
3. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes, empleando diversas técnicas instrumentales y fisicoquímicas que permitan establecer las características que puedan influir en el proceso de adsorción y las interacciones adsorbente-adsorbato.
4. Realizar experimentos de adsorción a soluciones acuosas mono-componente y binarias para determinar el comportamiento cinético y de equilibrio del proceso, así como ajustar el modelo que mejor los describa.

1.3 Justificación

Se estima que para el año 2050 la población mundial aumentará por encima de los diez mil millones de personas, por lo que la demanda de combustibles crecerá exponencialmente (Pravin et al., 2023).

Se han desarrollado diferentes estudios que resaltan las características del n-butanol y la metil etil cetona (MEK) para convertirse en potenciales biocombustibles. La metil etil cetona (MEK) posee numerosas ventajas en comparación con el etanol o bioetanol, identificándose de esta manera como un posible biocombustible para motores de encendido por chispa; ha logrado la misma eficiencia del motor, proporciona un mayor calor de combustión, menos dilución de aceite y mejores propiedades de arranque en frío (Hoppe et al., 2016; Sánchez et al., 2020). Por su parte, el biobutanol es otro de los biocombustibles prometedores ya que posee características similares a las de la gasolina, lo que lo convierte en una alternativa viable para sustituir parcialmente a los combustibles derivados del petróleo (Abdehagh et al., 2017). Las aplicaciones de estos compuestos son diversas en varios ámbitos industriales, pero debido a la demanda creciente de combustibles y a la escasez de derivados del petróleo se están llevando a cabo estudios para su síntesis y aplicación.

Por tanto, en la búsqueda de la reducción del consumo de combustibles derivados del petróleo, una estrategia muy novedosa es la obtención de biocombustibles como el butanol y la MEK a partir de fuentes renovables como el CO₂, H₂ verde y biomasas, con la idea de contribuir a los objetivos de la neutralidad de carbón para el año 2050. Aunque también, existen métodos alternativos de obtención de esos compuestos valiosos, como la fermentación ABE para la obtención de butanol (Bilal et al., 2013), y para la obtención de MEK, el método propuesto por Varma et al. (2024) que consiste en la producción fermentativa de 2,3-butanodiol (BDO) y la deshidratación catalítica de BDO a MEK, ambos métodos tienen un enfoque de biorrefinería integrada a partir de biomasa.

Al analizar la importancia de estos dos compuestos, se identifica la necesidad de obtener un método para su recuperación a partir del sistema de reacción que sea efectivo y que sea de bajo consumo energético, debido a que ambos compuestos se encuentran formando parte de una mezcla multicomponente una vez que son producidos, a partir de la cual es difícil separar ambos compuestos en las purezas requeridas para su uso. Una alternativa de recuperación es el uso de un adsorbente selectivo para cualquiera de los dos compuestos. El

mejoramiento del proceso de recuperación permitiría disminuir las pérdidas de éstos en efluentes de biorrefinerías y en cualquier agua residual que pueda contenerlos. De esta manera se minimiza también el impacto ambiental relacionado con la producción de estos compuestos. Es debido a esto que el presente trabajo plantea el estudio de la recuperación de butanol y metil etil cetona mediante adsorción usando biomasas residuales para la preparación de adsorbentes, con lo cual se busca proporcionar un valor agregado a residuos de biomasa los cuales ya han demostrado tener un prometedor potencial para producir materiales adsorbentes.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1. Metil etil cetona

La metiletilcetona (MEK) es una sustancia química (ver Figura 2.1) usada muy comúnmente en la industria, ya que posee una versatilidad química amplia (Song et al., 2017). Se describe como un solvente predominante que abarca un sinnúmero de aplicaciones, posee varias características como una buena solubilidad, menor volatilidad en comparación con la acetona y se le clasifica como solvente cetónico de punto de ebullición medio (Gao et al., 2024).

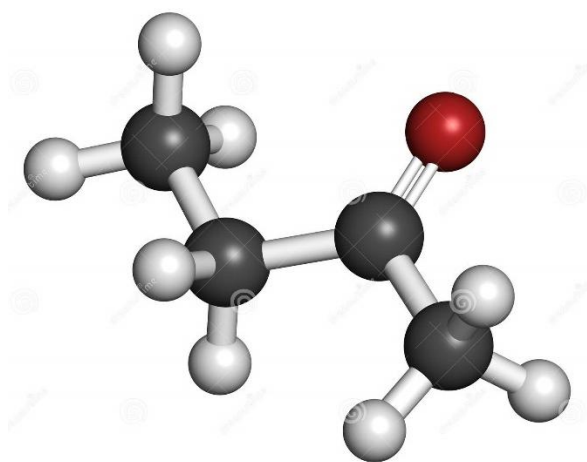


Figura 2.1 Estructura química de la metil etil cetona (Butanone (Methyl Ethyl Ketone, MEK) Industrial Solvent, Chemical Structure Stock Illustration - Illustration of Carbon, Organic: 187048341, n.d.).

Actualmente también se ha identificado al MEK como un biocombustible prometedor para motores de encendido por chispa, por lo cual se ha estudiado la posibilidad de su aplicación como biocombustible que debe ser comparable con los combustibles líquidos actuales. Sin embargo, su producción en base biológica todavía sigue en estudio y se han presentado varios trabajos como su conversión biotecnológica a partir de azúcar pura como materia prima (Sánchez et al., 2020).

2.1.1 Producción de MEK y sus aplicaciones

Industrialmente la metil etil cetona (MEK) se produce a partir del petróleo. Su obtención requiere una solución de H_2SO_4 al 75% a 250°C y se realiza mediante la hidratación de butileno, la producción de alcohol butílico secundario (SBA) y la deshidratación de SBA. El butileno se produce a partir de craqueo de petróleo y el SBA se puede obtener a partir de una hidratación fundamentada en una catálisis ácida de 1-buteno y 2-buteno. En un reactor se hacen reaccionar el 1-buteno y 2-buteno y se transporta a una columna de destilación que separa los no reactivos del 2-butanol. El SBA se transporta a una columna de destilación intermitente, el SBA producido se deshidrata y el MEK se produce (Song et al., 2017; Sánchez et al., 2021).

El mercado de MEK ha estado en constante crecimiento por lo que se prevé que el mercado mundial de MEK, que para el año 2021 estuvo valorado en 3360 millones de dólares, crezca anualmente a una tasa de 4.62% hasta el 2030 (Varma et al., 2024).

Por lo general el MEK se utiliza para recubrimientos, pinturas, síntesis de peróxidos, así como también en la industria farmacéutica (Song et al., 2017). Posee una amplia aplicación en el desparafinado de aceites lubricantes, en la industria de recubrimientos y varios procesos industriales. También es un compuesto que sirve como intermediario en la producción de antioxidantes y catalizadores, detergentes, productos farmacéuticos y posee una gran importancia como sustancia fundamental en la síntesis química (Gao et al., 2024). Además de las numerosas aplicaciones que posee el MEK, estudios recientes mencionan a la butanona como un potencial combustible.

2.2 Butanol

El butanol (ver Figura 2.2) es un alcohol saturado de cuatro carbonos que posee varias propiedades fisicoquímicas notables que lo distinguen de los combustibles fósiles convencionales.

Existen cuatro alcoholes butílicos: 1-butanol o n-butanol, sec-butanol, ter-butanol e isobutanol, poseen la misma composición química constando de cuatro átomos de carbono, diez hidrógenos y un oxígeno; se diferencian entre sí debido a sus propiedades termodinámicas, estructura y características de combustión (Bevilacqua & Gonçalves, 2018).

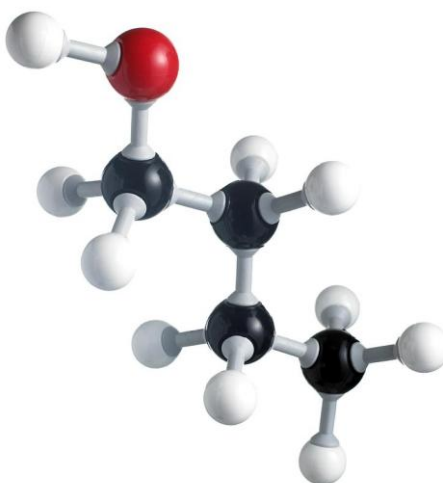


Figura 2.2 Estructura química del butanol (Butanol Molecule Photograph by - Pixels, n.d.).

Posee un alto poder calorífico, baja volatilidad, alta viscosidad y baja corrosión por lo cual se le ha considerado como un combustible alternativo. El butanol promete ser una opción de combustible atractiva ya que posee gran compatibilidad con la gasolina y otros combustibles, además que cuenta con una capacidad mayor de almacenamiento de energía, un octanaje superior y una estabilidad mejorada (Rafieyan et al., 2024).

Cabe mencionar también que, la combustión de butanol emite menores cantidades de CO_2 , NO_x y SO_x que la combustión de etanol o gasolina, por lo cual la demanda de este producto aumentó en aproximadamente 51 mil millones de galones para el 2022 (Lee & Lin, 2024). Se estima una tasa de crecimiento anual compuesta de aproximadamente 5.51% y se proyecta que la demanda que alcanzará el butanol para 2032 será de alrededor de 8200000 toneladas según GlobeNewswire. (2023).

2.2.1 Producción de Butanol y sus aplicaciones

Uno de los procesos de obtención de butanol de mayor importancia durante el siglo XXI es el proceso ABE que consiste en una fermentación en la cual se produce una mezcla de acetona- butanol- etanol (ABE) utilizando *Clostridium* spp. La caña de azúcar y el sorgo dulce han sido usados mayormente para el proceso de producción, pero en la actualidad también se han desarrollado estudios basados en otras biomásas para la producción del mismo (Rochón et al., 2018).

La recuperación del butanol generalmente se realiza mediante destilación convencional, pero este proceso posee un alto consumo energético ya que en la fermentación ABE se obtienen concentraciones bajas de butanol debido a la toxicidad celular que genera (Rochón et al., 2018). Los costos de la materia prima y el pretratamiento que se les da a las mismas para dividir materias primas complejas, son parámetros que aumentan el costo de la producción anual del butanol, estableciendo en estudios anteriores que lo incrementan hasta en un 63% (Hassan et al., 2015; Rochón et al., 2018).

En cuanto a las aplicaciones del butanol, actualmente su principal uso es como biocombustible ya que posee características muy parecidas a la gasolina por lo cual es una excelente alternativa para sustituirlo parcialmente por los combustibles derivados del petróleo (Abdehagh et al., 2017). Además de la aplicación mencionada anteriormente, los autores Yadav & Vaidya (2023) detallan el uso del reformado con vapor de butanol para la producción de hidrógeno renovable, destacando que existen diversas rutas de reacción según el tipo de catalizador y soporte empleados.

2.3 Métodos de remoción de compuestos

La remoción de compuestos en efluentes industriales depende de varios factores como la concentración de los contaminantes, composición química, pH, temperatura, entre otros; además las industrias se enfrentan a dilemas como el vertido de contaminantes, uso de agua y consumo de energía (Guieysse & Norvill, 2014). Debido a esto se han desarrollado diversas técnicas de remoción de compuestos químicos con ventajas y desventajas particulares. Los métodos de remoción que se presentan a continuación son métodos que se han desarrollado especialmente para la recuperación del butanol y el MEK (Xue et al., 2014).

En la Tabla 2.1 se presentan algunas ventajas y desventajas de los métodos de remoción presentados.

2.3.1 Extracción de Gas o Agotamiento

La extracción de gases es una técnica que permite la remoción selectiva de disolventes y se puede usar in situ de forma continua, con recuperación del disolvente de la fase vapor por medio de condensación (Xue et al., 2014). Su funcionamiento consiste en utilizar un gas de extracción, de modo que las sustancias más volátiles se eliminen con la corriente de gas de extracción mientras que los menos volátiles permanecen en el fondo (Kongjan et al., 2022).

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de diferentes métodos de remoción de compuestos orgánicos.

Método de remoción	Ventajas	Desventajas
Agotamiento de gases	-Requerimientos tecnológicos simples. -Bajo costo de operación. -Bajo impacto ambiental.	-Baja selectividad. -Alto consumo energético. - Mayor afinidad para separar agua.
Extracción líquido – líquido	-Posibilidad de aumentar la selectividad al elegir el solvente adecuado. -Alto rendimiento de remoción en comparación con la destilación y stripping.	-Necesita de otros procesos de separación para recuperar el solvente. -Los solventes pueden llegar a representar una fracción significativa del costo de operación. -Los solventes pueden ser tóxicos.
Tecnologías de membranas	-Se pueden tratar caudales con baja concentración de los compuestos de interés. -Alta selectividad de las membranas a los compuestos de interés.	-Puede existir problemas asociados a la estabilidad de las membranas. -Alto costo de la membrana y reposición de esta para la operación.
Adsorción en materiales sólidos	-Menor consumo energético entre los métodos. -Bajo costo de operación. -Facilidad de recuperación y reutilización del material adsorbente (desorción).	-Puede existir competencia entre los compuestos en la mezcla a purificar. -El material sólido disminuye su capacidad de adsorción con los ciclos de reutilización.

2.3.2 Extracción líquido- líquido

La extracción líquido- líquido se basa en la diferencia de las solubilidades de dos líquidos inmiscibles, y consiste en poner en contacto la alimentación de una columna con un disolvente, hacia el cual el soluto presenta una mayor afinidad (Brijmohan et al., 2024). El disolvente a usar se elige con la finalidad de que se formen dos fases inmiscibles (Treybal, 1980).

El disolvente usado se puede recuperar mediante destilación del extractante o por medio de separación de membranas. Se pueden tomar en cuenta varios criterios al momento de la selección de un disolvente como: alta extracción, alta selectividad, baja toxicidad en relación a los componentes presentes en la mezcla (Xue et al., 2014).

2.3.3 Técnicas basadas en membranas

Dentro de esta técnica se pueden citar:

Filtración por Membrana: es una técnica de separación impulsada por la presión. Separa la partícula según su tamaño, concentración de la solución, presión aplicada y pH (Xiang et

al., 2022). Según el material del que estén elaboradas, las membranas se pueden clasificar en cerámicas y poliméricas, siendo las cerámicas las que mayormente se aplican al tratamiento de aguas residuales (Merlet et al., 2020). Dentro de las desventajas que se pueden mencionar es el proceso que suele ser complejo y, puede existir contaminación de la membrana lo que conlleva al reemplazo de la misma con altos costos (Carolin et al., 2017).

Pervaporación (permeación y evaporación): esta técnica está basada en el uso de membranas mediante las cuales una mezcla de disolventes entra en contacto directo con un lado de una membrana orgánica densa o inorgánica porosa. Los compuestos de interés se difunden en la membrana para después desorberse hacia el lado del permeado como vapor a baja presión o vacío para finalmente condensarse a una temperatura baja (Xue et al., 2014).

2.3.4 Adsorción

Las técnicas de remoción de compuestos químicos mencionadas con anterioridad poseen operaciones complejas, altos costos y un gasto de energía elevado, por lo cual la adsorción resulta ser una adecuada estrategia de remoción con un gran potencial y gran eficiencia (Rajendran et al., 2022).

La adsorción es proceso físico-químico en el cual las moléculas de una sustancia (adsorbato) se adhieren a la superficie de un material sólido (adsorbente) (Ojedokun & Bello, 2016). Este método de recuperación presenta bajo costo operativo y problemas de incrustaciones bajos y económicos para el tratamiento de efluentes; este proceso es una técnica generalmente reversible, ya que a ciertas condiciones operativas es posible desorber los compuestos de la superficie, pudiendo regenerar el adsorbente y utilizarlo posteriormente (Carolin et al., 2017).

2.3.4.1 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción son modelos matemáticos que describen la relación entre la cantidad de adsorbato retenida en la superficie del adsorbente y su concentración en la fase fluida en equilibrio. La distribución de la sustancia entre el adsorbato y adsorbente depende de factores como la naturaleza y características del adsorbente, la modalidad de operación (por lote o en flujo continuo), así como las condiciones de contacto establecidas durante el proceso, incluyendo la fase de trabajo, la temperatura, el tiempo y la concentración inicial (Gupta et al., 2021). Las isotermas de adsorción se consideran una herramienta de gran ayuda en el diseño de sistemas de adsorción, ya que mediante la correlación de datos obtenidos

experimentalmente se halla información del equilibrio de adsorción de un sistema en específico. Entre los modelos de isothermas de adsorción se encuentran las isothermas de Langmuir, Freundlich y Sips.

El modelo de Langmuir considera que la adsorción se lleva a cabo en monocapa, ya que básicamente la atracción de las moléculas y la superficie del adsorbente se basa en fuerzas químicas y por lo tanto la adsorción ocurre en una cantidad finita y definida de sitios localizados idénticos y equivalentes. La isoterma de Langmuir surge al considerar una superficie homogénea con calor de adsorción constante que no varía con la cantidad de sorbato adsorbido (Langmuir, 1918).

Por su parte, la isoterma de Freundlich se adapta para la adsorción en multicapas, ya que no hay un límite ni se propone una adsorción mono molecular. Freundlich encontró una relación de tipo exponencial entra la cantidad de soluto adsorbido y su concentración en equilibrio, partiendo de la hipótesis en que la superficie del adsorbente no es homogénea y el calor de adsorción disminuye con el aumento de adsorbato en la superficie (Freundlich, 1906).

El modelo de isoterma de Sips, también conocido como Langmuir-Freundlich, es un modelo matemático que combina las características de las isothermas de Langmuir y Freundlich, con el objetivo de describir el comportamiento de la adsorción tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. Este modelo suele ser bastante útil cuando la superficie del adsorbente presenta heterogeneidad energética y el proceso de adsorción no puede ser explicado completamente por un solo modelo clásico (Natarajan & Suresh, 2016; Amrutha et al., 2023).

2.3.4.2 Cinética de Adsorción

Los modelos cinéticos permiten describir el proceso de adsorción en función de la velocidad con la que los sitios activos del adsorbente son ocupados por las moléculas del adsorbato. Estos modelos, como el de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, o Elovich, ayudan a determinar la tasa de remoción del compuesto de interés, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y a identificar si el proceso está controlado principalmente por fenómenos de transporte de masa o interacciones en la superficie del adsorbente (Gupta et al., 2021).

2.4 Adsorbentes

La eficiencia en la adsorción depende de varios factores y características que debe proporcionar el adsorbente como: área superficial, porosidad, sitios activos, forma y tamaño (Bardestani et al., 2019). Por lo cual a lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes adsorbentes para la remoción de compuestos en efluentes industriales, que además de cumplir con las características antes mencionadas también se busca que los adsorbentes sean de bajo costo pudiendo derivarse de desechos agrícolas, industriales o urbanos y, que además presenten adsorción selectiva, ausencia de producción de lodos y alta eficiencia (Ali et al., 2021). En la Figura 2.3 se presenta un análisis anual de las publicaciones referentes a la aplicación de diversos adsorbentes en el tratamiento de aguas.

A continuación, se citan algunos tipos de adsorbentes comúnmente usados.

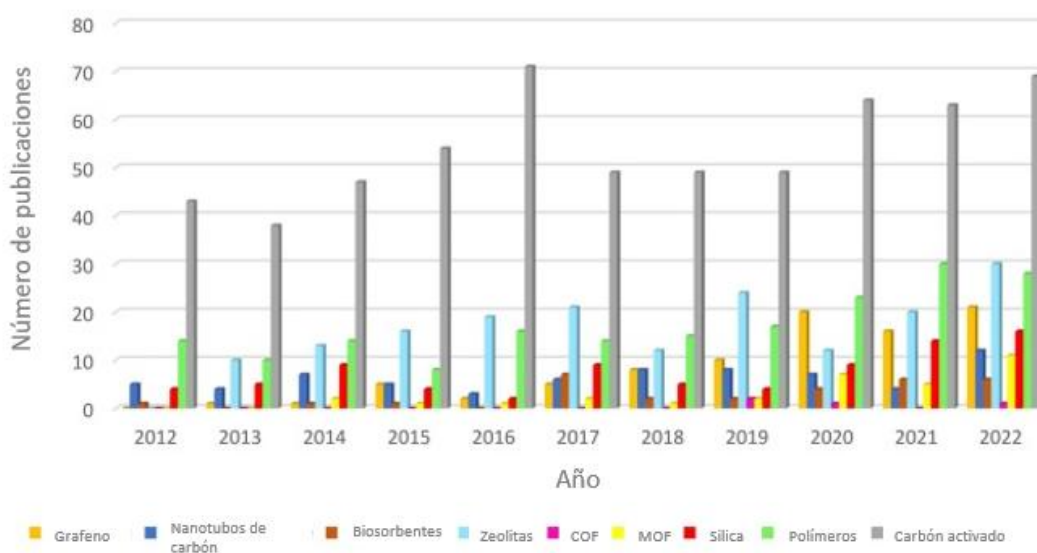


Figura 2.3 Análisis de la tendencia anual de las publicaciones sobre la aplicación de diferentes adsorbentes para el tratamiento de aguas durante un período de 10 años (2012-2022) (Sahu et al., 2024).

2.4.1 Adsorbentes derivados de residuos biológicos

Para la preparación de adsorbentes son utilizados diversos residuos como cáscaras de frutas, semillas de frutas, desperdicios de madera y un sinnúmero de desechos agrícolas

(Carolín et al., 2017; Sahu et al., 2024). La Figura 2.4 muestra un procedimiento típico de la preparación de adsorbentes derivados de residuos biológicos.

Con el fin de mejorar sus características de adsorción, estos adsorbentes han sido modificados con tratamientos alternativos como los que se citan a continuación.

a) Adición de NaOH asistido por ultrasonido y CO₂ supercrítico a las cáscaras de arroz para la adsorción de azul de metileno (Franco et al., 2017)

b) Cáscaras de plátano soportadas con nanopartículas de óxido de silicio para producir un nanocompuesto de celulosa/dióxido de silicio para adsorción de azul de metileno (Shimaa, 2018).

c) Cáscara de naranja modificada químicamente con el tensoactivo bromuro de cetil trimetil amonio para remover el colorante rojo congo (Karaman et al., 2022).

d) Cáscaras de mandarina modificadas químicamente mediante un tratamiento combinado ácido y alcalino usando HNO₃ y NaOH para la adsorción de cadmio, cobalto, cromo hexavalente, entre otros (Abdić et al., 2018).

e) La energía ultrasónica también ha sido empleada en la modificación de adsorbentes, Kumar et al. (2022) prepararon un adsorbente a base de algas sometándolo a un tratamiento ultrasónico para la adsorción de azul de metileno.

f) Se ha investigado también el uso de un adsorbente preparado a partir de desechos forestales (mazorcas de *Inga marginata* y *Tipuana tipu*) para la adsorción de violeta de genciana (Franco et al., 2021).

2.4.2 Nanoadsorbentes

Para la remoción de diferentes compuestos también se han usado óxidos metálicos (TiO₂, CuO, AlO₃, ZnO y SiO₂) debido a su área superficial (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015; Naseem & Durrani, 2021).

Los nanomateriales a base de zeolita se han utilizado ampliamente debido a que poseen una estructura mesoporosa y una química superficial favorable. Se originan en la estructura del aluminosilicato en donde están coordinados tetraédricamente (De Magalhães et al., 2022).



Figura 2.4. Procedimiento de síntesis de adsorbentes derivados de residuos biológicos (Osman et al., 2023).

Los nanomateriales poliméricos combinan las características de los polímeros y los nanomateriales, se utilizan tanto polímeros naturales como polímeros sintéticos (Sahu et al., 2024). La ventaja que brinda el uso de materiales poliméricos, es que durante su fabricación se puede controlar de manera precisa las propiedades como: grupos funcionales superficiales, porosidad, hidrofobicidad, etc. (Nastasović et al., 2022).

Por otra parte, los nanomateriales a base de carbono son versátiles y poseen propiedades como estabilidad térmica y química, selectividad, área superficial y alta capacidad de adsorción, lo que hace que sean efectivos para la remoción de compuestos (Sarkar et al., 2018). Dentro de estos materiales se encuentran los nanotubos de carbón, nano materiales a base de grafeno y el carbón activado (Sahu et al., 2024).

2.4.3 El carbón activado

Es un material carbonoso amorfo que posee propiedades favorables para la remoción de compuestos debido a su alta área superficial y gran porosidad. Por lo general se obtiene a partir de materiales carbonosos como biomasa, lignito, carbón, etc. (Carolín et al., 2017; Qu et al., 2021).

Cabe mencionar que la activación química y física son dos procedimientos establecidos para sintetizar carbón activado a partir de biomasa, procedimientos que ayudan a obtener mayor área superficial y porosidad, lo que contribuye a que su capacidad de adsorción mejore (Bedia et al., 2018). No obstante, existen estudios recientes que han introducido la

carbonización hidrotermal y el calentamiento por microondas para obtener adsorbentes de base carbonosa (Jain et al., 2016; Ao et al., 2018).

2.4.3.1 Activación física

Durante la activación física, generalmente el precursor se carboniza en medio de una atmósfera inerte y el carbón resultante se somete a una gasificación controlada y parcial con vapor, aire/oxígeno, CO₂ o una mezcla de ellos (Prauchner et al., 2016). Un parámetro clave en esta etapa es la quema (burn-off), que se define como el porcentaje de masa eliminada del carbón durante la gasificación. Los valores de quema bajos generan altos rendimientos de carbono, pero baja porosidad; en cambio, valores intermedios de quema favorecen la formación de una estructura porosa más desarrollada y una mayor área superficial. No obstante, cuando la quema es demasiado elevada, puede ocurrir coalescencia de poros, lo que reduce la superficie específica del carbón activado (Bedia et al., 2018).

2.4.3.2 Activación química

Este tipo de activación inicia con la mezcla física del agente activador con el precursor del carbón (Azeez & Ganiyu, 2023). Dentro de los agentes químicos se encuentran una amplia variedad de sales, ácidos o bases (Samsuri et al., 2014). Algunos ejemplos de estos son: H₃PO₄, H₂O₂, HNO₃, H₂SO₄, KOH, NaOH, ZnCl₂, FeCl₃, K₂CO₃, entre otros. Cabe señalar que, además de este procedimiento, la activación química también puede realizarse en dos etapas: primero se carboniza el precursor y posteriormente se somete el carbón resultante al tratamiento químico, logrando así el desarrollo de la porosidad (Azeez & Ganiyu, 2023).

Se debe tener en cuenta la relación de masa entre el activador y el precursor al realizar la impregnación ya que es una variable relevante. Generalmente el agente activante actúa como deshidratante impidiendo la formación de alquitranes, volátiles y demás productos no deseados que se pudieran formar. Con base en lo anterior, se afirma que la activación química presenta mejores resultados de rendimientos que la activación física (Bedia et al., 2018).

2.5 Residuos de mazorca de maíz como precursor de carbón activado

En los últimos años la utilización de biomasa en diversas aplicaciones ha tomado gran relevancia debido a su gran disposición y bajo costo económico. Para el control de

contaminantes la biomasa ha sido muy investigada para remoción de metales, contaminantes orgánicos, gases, entre otros (Zhong et al., 2023).

Los residuos de mazorca de maíz constituyen una excelente fuente de materia prima para su utilización como precursor en la preparación de carbón activado debido a que está compuesto principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina (Zhang & Wu, 2021). Además, el maíz es uno de los cereales con mayor producción mundial. En la actualidad, la producción mundial anual de maíz es de 1.23 millones de toneladas métricas, generando de esta manera una cantidad significativa de residuos los cuales se pueden aprovechar (USDA 2023; Okeke et al., 2024;).

Es importante conocer diversas propiedades de esta biomasa por lo cual en la Tabla 2.2 se presenta un análisis proximal y de composición de los residuos de mazorca de maíz (Gani et al., 2023).

Tabla 2.2 Análisis proximal y composición de los residuos de mazorca de maíz (Gani et al., 2023)

<i>Contenido de humedad (%)</i>	<i>Materia volátil (%)</i>	<i>Carbono fijo (%)</i>	<i>Cenizas (%)</i>	<i>Carbono (%)</i>	<i>Hidrógeno (%)</i>	<i>Nitrógeno (%)</i>
12.44	69.58	15.40	2.58	39.88	6.56	0.94

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis de adsorbentes

Inicialmente para determinar el impacto de la ruta de preparación de los adsorbentes sobre su capacidad de adsorción, se planteó un diseño experimental ortogonal Taguchi L9 mediante el cual se obtuvieron 9 adsorbentes, cada uno preparado con diferentes condiciones de síntesis y utilizando como precursor los residuos de la mazorca de maíz (olote). Las cuatro variables estudiadas fueron la concentración del agente activante, el tiempo de impregnación del agente activante sobre la biomasa, la temperatura a la cual se realizó la impregnación y la temperatura de carbonización hidrotermal. Las condiciones de preparación y el diseño experimental se muestran en la Tabla 3.3.

El olote se sometió a un pretratamiento que consistió en cortarlo en trozos de ~2 cm de espesor, lavarlos con agua desionizada y secarlos durante 16 h a 70°C. Finalmente, la biomasa se molió y se tamizó para obtener un tamaño de partícula de ~0.1 cm.

Para la preparación de los adsorbentes se tomó como base la metodología planteada por Sivaranjane et al. (2024). Específicamente, la biomasa se impregnó con ácido fosfórico de cierta concentración molar y en una relación de 1:10 m:v. La mezcla se agitó según el tiempo y la temperatura de impregnación designados en el diseño experimental. Posteriormente, se filtró la solución y la biomasa impregnada se secó durante 15 h a 120°C. Una vez seca, se lavó para retirar el exceso de ácido y se volvió a secar.

La biomasa impregnada se sometió a carbonización hidrotermal en un reactor de acero inoxidable tipo autoclave con recubrimiento interior de teflón. Se empleó una relación sólido-líquido de 1:10 (m:v) entre la biomasa impregnada y agua desionizada. El tratamiento se llevó a cabo durante 18 h a las temperaturas establecidas en el diseño experimental. Los materiales obtenidos se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro, posteriormente se secaron y almacenaron a 18 °C hasta el momento de su uso.

3.2 Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados

Con el fin de evaluar el desempeño de los adsorbentes obtenidos mediante el diseño experimental Taguchi L9, se realizaron ensayos de adsorción empleando soluciones acuosas

monocomponentes a una concentración inicial de adsorbato de 5000 mg L⁻¹ con una dosis de adsorbente de 0.1 gramos en un volumen de 10 mL, a pH 6 con agitación constante durante 24 h a 25°C. Estas condiciones experimentales se emplearon tanto para la recuperación de butanol como de la metil etil cetona.

Tabla 3.3 Diseño experimental Taguchi L9 empleado para la preparación de los materiales adsorbentes.

<i>Adsorbente</i>	<i>Concentración de ácido (M)</i>	<i>Tiempo de impregnación (h)</i>	<i>Temperatura de impregnación (°C)</i>	<i>Temperatura de carbonización HTC (°C)</i>
1	1	1	25	180
2	1	2	60	200
3	1	3	85	220
4	2	1	60	220
5	2	2	85	180
6	2	3	25	200
7	4	1	85	200
8	4	2	25	220
9	4	3	60	180

Una vez transcurrido el tiempo de agitación, los adsorbentes se separaron por filtración y se cuantificó la concentración del adsorbato en la solución filtrada mediante cromatografía de gases. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y se reporta el valor promedio.

La capacidad de adsorción se calculó mediante la ecuación 3.1.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (3.1)$$

en donde C_0 y C_f son las concentraciones [mg L⁻¹] iniciales y finales en la solución, V es el volumen [L] de solución y m el peso [g] del adsorbente utilizado en cada solución.

La metil etil cetona y el butanol se cuantificaron en un cromatógrafo de gases Thermo Scientific Trace 1300 equipado con un detector de ionización de flama y una columna TG 5 SLIMS con medidas de 30 m x 0.25 mm x 0.25µm compuesta por 5% difenil y 95% dimetilarilenesiloxano. Las condiciones del método de cuantificación consistieron en: Temperatura de inyección: 90 °C; flujo de derivatización: 24 mL/min; flujo de He en la

columna: 2.5 mL/min; temperatura del detector: 300 °C; Programa de temperatura en el horno: 40 °C por 0.5 min, 2 °C/min a 100 °C, 10 °C/min a 200 °C y 200 °C por 1 min. Se realizaron curvas de calibración lineales para cada adsorbato.

3.3 Análisis estadístico del diseño experimental Taguchi L9

Una vez determinadas las capacidades de adsorción de los materiales preparados según el diseño experimental, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) y un análisis de la relación de Señal/Ruido (S/R). Este procedimiento tuvo como objetivo evaluar el efecto de las variables del diseño experimental en el proceso de preparación del material sobre su capacidad para adsorber butanol y metil etil cetona, así como también identificar las mejores condiciones para la preparación del adsorbente.

El análisis estadístico se realizó en el software MINITAB 20. Con el fin de obtener una métrica global de desempeño del adsorbente considerando simultáneamente a ambos adsorbatos, se empleó como variable de respuesta la suma de las capacidades de adsorción promedio de butanol y metil etil cetona.

Para el análisis de la relación S/R se consideró la ecuación (3.2) de características “mayor es mejor” para obtener las condiciones que más influyen en la ruta de preparación y con las cuales se obtiene una mayor capacidad de adsorción. Dicha ecuación considera lo siguiente

$$S/R = -10 * \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i^2} \right] \quad (3.2)$$

en donde n representa el número de datos experimentales y x_i representa la variable de respuesta.

3.4 Preparación de un nuevo adsorbente bajo las mejores condiciones y evaluación de su capacidad de adsorción

Bajo las mejores condiciones determinadas estadísticamente para la preparación de los adsorbentes, se preparó un nuevo adsorbente del cual se predice que presentará las capacidades de adsorción más elevadas, tanto para butanol como para la metil etil cetona, que las alcanzadas con los 9 adsorbentes del diseño experimental.

Las condiciones experimentales para la evaluación de la capacidad de adsorción del nuevo adsorbente se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales citadas en la sección 3.2. De igual forma, las soluciones fueron filtradas y cuantificadas mediante cromatografía de gases. Este procedimiento se utilizó para evaluar la capacidad de adsorción de ambos adsorbentes estudiados en este trabajo.

Esta evaluación permitió corroborar que las condiciones predichas por los resultados del diseño experimental efectivamente permiten obtener un adsorbente con capacidades de adsorción mayores que las exploradas previamente.

3.5 Obtención de las cinéticas e isothermas de butanol y metil etil cetona en soluciones monocomponente

3.5.1 Cinéticas de adsorción de butanol y metil etil cetona

Para los experimentos de cinéticas de adsorción, se pusieron en contacto 0.1 g de adsorbente con 10 mL de solución a una concentración de 5000 y 10000 mg L⁻¹, pH 6, en agitación constante a 25°C y por intervalos de tiempo desde los 10 min hasta las 24 h. Se emplearon las mismas condiciones experimentales para las cinéticas de butanol y metil etil cetona.

Los datos cinéticos experimentales se ajustaron a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

El modelo de pseudo primer orden fue descrito por Lagergren (1898) y la ecuación (3.3) describe este modelo.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.3)$$

en donde q_e es la capacidad de adsorción [mg g⁻¹] en el equilibrio, q_t es la capacidad de adsorción [mg g⁻¹] en un tiempo determinado y k_1 es la constante cinética [min⁻¹].

El modelo de pseudo segundo orden fue aplicado por primera vez por Ho (1996) y posteriormente se adoptó para describir los procesos de adsorción (Ho et al., 1996; Wang & Guo, 2020). El modelo de pseudo segundo orden está representado por la ecuación (3.4):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.4)$$

en donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio, q_t es la capacidad de adsorción en un tiempo determinado y k_2 representa la constante cinética de velocidad de segundo orden $[\text{g} (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$.

3.5.2 Isotermas de adsorción monocomponente de butanol y metil etil cetona

Las isotermas de adsorción se llevaron a cabo poniendo en contacto 0.1 g de adsorbente con 10 mL de solución, a pH 6 y a temperaturas de 25 y 30°C, con agitación constante durante 18 h. Las isotermas se obtuvieron empleando un rango de concentraciones de adsorbato de 5000 – 40000 mg L⁻¹.

Los datos experimentales de las isotermas se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips mediante las ecuaciones que se describen a continuación.

El modelo de isoterma de Langmuir (Langmuir, 1916) asume una superficie homogénea del adsorbente y la formación de una capa delgada en la que no existe interacción entre los adsorbatos, mientras que los sitios adsorbentes tienen la misma energía (Amrutha et al., 2023). La ecuación (3.5) muestra la isoterma de Langmuir.

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.5)$$

donde Q_m representa la capacidad de adsorción máxima $[\text{mg g}^{-1}]$, k_L es el constante de adsorción de Langmuir $[\text{L mg}^{-1}]$ y C_e la concentración $[\text{mg L}^{-1}]$ en equilibrio en la solución acuosa.

La isoterma de Freundlich asume una multicapa reversible en la superficie heterogénea y señala que la distribución de los componentes depende del tiempo y la energía de los sitios asegurados (Amrutha et al., 2023). La isoterma de Freundlich se describe mediante la ecuación (3.6).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

en donde K_F es la constante de adsorción de Freundlich $[\text{L}^{1/n}/\text{mg}^{1/n} \cdot \text{g}]$ y n representa la heterogeneidad de la superficie.

El modelo de isoterma de Sips es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich y tiene la limitación de no seguir la ley de Henry a bajas concentraciones, en su lugar se reduce a la isoterma de Freundlich (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{\beta_s}}{1 + K_s C_e^{\beta_s}} \quad (3.7)$$

donde q_m es la capacidad de adsorción en monocapa [mg g^{-1}], K_s representa la constante de adsorción de Sips [$\text{L}^{1/\beta_s}/\text{mg}^{1/\beta_s}$] y β_s representa el factor de heterogeneidad.

3.6 Obtención de isothermas binarias de butanol a diferentes concentraciones de metil etil cetona

Para evaluar el desempeño del adsorbente en la presencia de los dos adsorbatos, se realizaron isothermas de adsorción binarias. Primero, se evaluó la capacidad de adsorción del butanol en presencia de diversas concentraciones de metil etil cetona. Los experimentos se llevaron a cabo con 0.1 g de adsorbente, a pH 6, agitación constante por 6 h a 30°C, en un volumen de 10 mL de solución que contenía butanol y metil etil cetona en conjunto, las concentraciones se detallan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Concentraciones usadas en isothermas binarias de butanol y metil etil cetona.

Nº de isoterma	Concentración de butanol (mmol L ⁻¹)	Concentración de metil etil cetona (mmol L ⁻¹)
1	67.5 - 539.7	69.3
2	67.5 - 539.7	277.4
3	67.5 - 539.7	554.7

3.7 Obtención de isothermas binarias de metil etil cetona a diferentes concentraciones de butanol

En las isothermas de adsorción de metil etil cetona se evaluó la capacidad de adsorción del material en presencia de butanol a diversas concentraciones de metil etil cetona. Los ensayos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales de la sección 3.6. Las concentraciones a las cuales se obtuvieron las isothermas de adsorción se detallan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Concentraciones usadas en isotermas binarias de metil etil cetona y butanol.

Nº de isoterma	Concentración de metil etil cetona (mmol L ⁻¹)	Concentración de butanol (mmol L ⁻¹)
1	69.3 - 554.7	67.5
2	69.3 - 554.7	269.8
3	69.3 - 554.7	539.7

3.8 Modelación de las isotermas multicomponente

Los datos experimentales obtenidos de las isotermas binarias fueron ajustados a modelos de isotermas multicomponente con el fin de predecir y entender el sistema de adsorción. Se seleccionaron dos modelos, los cuales toman en cuenta el efecto competitivo y el efecto sinérgico que se puede presentar en el sistema.

La isoterma de Langmuir Extendida/ Modelo de Isoterma de Langmuir no modificada (EL) considera la existencia de una superficie homogénea con una distribución homogénea de los sitios adsorbidos a los adsorbentes y la no interacción entre los adsorbatos después de la adsorción (Amrutha et al., 2023). Este modelo se muestra en la ecuación (3.8).

$$Q_{e,i} = Q_{m,i} \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (3.8)$$

donde K_L es la constante de adsorción de Langmuir [L mg⁻¹] y $Q_{m,i}$ representa la capacidad de adsorción máxima [mg g⁻¹] de un componente.

El modelo de Langmuir Extendido Modificado (MELM) se describe para sistemas de adsorción de mezclas introduciendo eficiencias sinérgicas de los adsorbatos en la ecuación. Se asume que la eficiencia sinérgica, que surge de la interacción entre los adsorbatos, está relacionada linealmente con la cantidad adsorbida en el equilibrio del otro adsorbato. Este modelo está representado por las siguientes ecuaciones (Zhang et al., 2007).

Las ecuaciones (3.9) y (3.10) representan el modelo de la isoterma de adsorción MELM para dos adsorbatos, que están presentes simultáneamente en el medio.

$$Q_{ea}^{cal} = \frac{K_{la} Q_{ma} C_{ea}}{1 + K_{la} C_{ea} + K_{lb} C_{eb}} \left(1 + \frac{A_a (C_{ob} - C_{eb}) V_1}{W} + B_a \right) \quad (3.9)$$

$$Q_{eb}^{cal} = \frac{K_{lb} Q_{mb} C_{eb}}{1 + K_{la} C_{ea} + K_{lb} C_{eb}} \left(1 + \frac{A_b (C_{0a} - C_{ea}) V_1}{W} + B_b \right) \quad (3.10)$$

en donde A y B son parámetros constantes de la eficiencia sinérgica, los subíndices a y b representan a cada adsorbato. El parámetro K_l representa la constante de adsorción de Langmuir [$L \text{ mg}^{-1}$].

El modelo extendido de isoterma de Sips (ES), es una adaptación del modelo clásico de Sips para sistemas con más de un adsorbato, como mezclas binarias. Este modelo permite describir simultáneamente el equilibrio de adsorción de cada componente considerando la heterogeneidad de la superficie del adsorbente y la posible competencia entre adsorbatos (Amrutha et al., 2023; Bayuo et al., 2023). La expresión general del modelo ES para un sistema con múltiples componentes se describe como

$$Q_{e,i} = \frac{Q_{m,i} K_{s,i} C_{e,i}^n}{1 + \sum_{j=1}^N K_{s,i} C_{e,i}^n} \quad (3.11)$$

donde $Q_{m,i}$ es la capacidad de adsorción máxima en monocapa [mg g^{-1}], $K_{s,i}$ representa la constante de afinidad de Sips para el componente i [$L \text{ mg}^{-1}$] y n representa el exponente de heterogeneidad común a todos los componentes.

3.9 Caracterización físico química de los adsorbentes

Se caracterizaron los adsorbentes antes y después del proceso de adsorción mediante diversas técnicas analíticas e instrumentales.

Para determinar el punto de carga cero (pHpzc) del nuevo adsorbente se prepararon soluciones de cloruro de sodio (NaCl) a una concentración de 0.1M ajustadas a diferentes valores de pH inicial (6, 7, 8). A cada una se añadió 0.04 g de adsorbente y 10 mL de la solución correspondiente, y las muestras se agitaron durante 48 h a 25°C. El ΔpH (pH final – pH inicial) se calculó para cada muestra y se graficó frente al pH inicial. El pHpzc se definió como el valor de pH inicial para el cual $\Delta\text{pH}=0$, es decir, el punto en que la superficie del adsorbente presenta carga neta cero (interseca el eje x) (Trawczyńska & Kwiatkowska-Marks, 2023).

La estructura cristalina se analizó con difracción de rayos X (XDR) empleando un difractómetro Empyrean de Malvern-Panalytical equipado con un detector PIXel ID. Para el análisis de las muestras se utilizó una configuración Bragg-Brentano y radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operando el equipo a 45 kV y 40 mA, a una velocidad de exploración de 147 s con un tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$ en un rango de 10 a $60^\circ 2\theta$. El análisis de los grupos funcionales se realizó mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) empleando un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet iS10 de Thermo Scientific. La muestra fue diluida con bromuro de potasio (KBr) para preparar una pastilla. Se recolectaron los espectros en un rango de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Para el análisis de la composición química de los materiales se utilizó Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los espectros se registraron en un equipo FlexPS-ARPES-E_SPECS, con radiación $\text{K}\alpha$ del Al a 1468.68 eV . Con el fin de determinar la porosidad en el adsorbente, se realizó un análisis de adsorción de N_2 con un equipo Quadrasorb Evo de Quantachrome Instruments. Se realizó a 77 K y la muestra previamente se desgasificó a 473 K durante 24 h .

Capítulo 4. Resultados

4.1. Evaluación de la capacidad de adsorción de los adsorbentes derivados del olote

Los resultados del desempeño de los adsorbentes preparados se muestran en la Figura 4.3 para la adsorción de butanol y metil etil cetona.

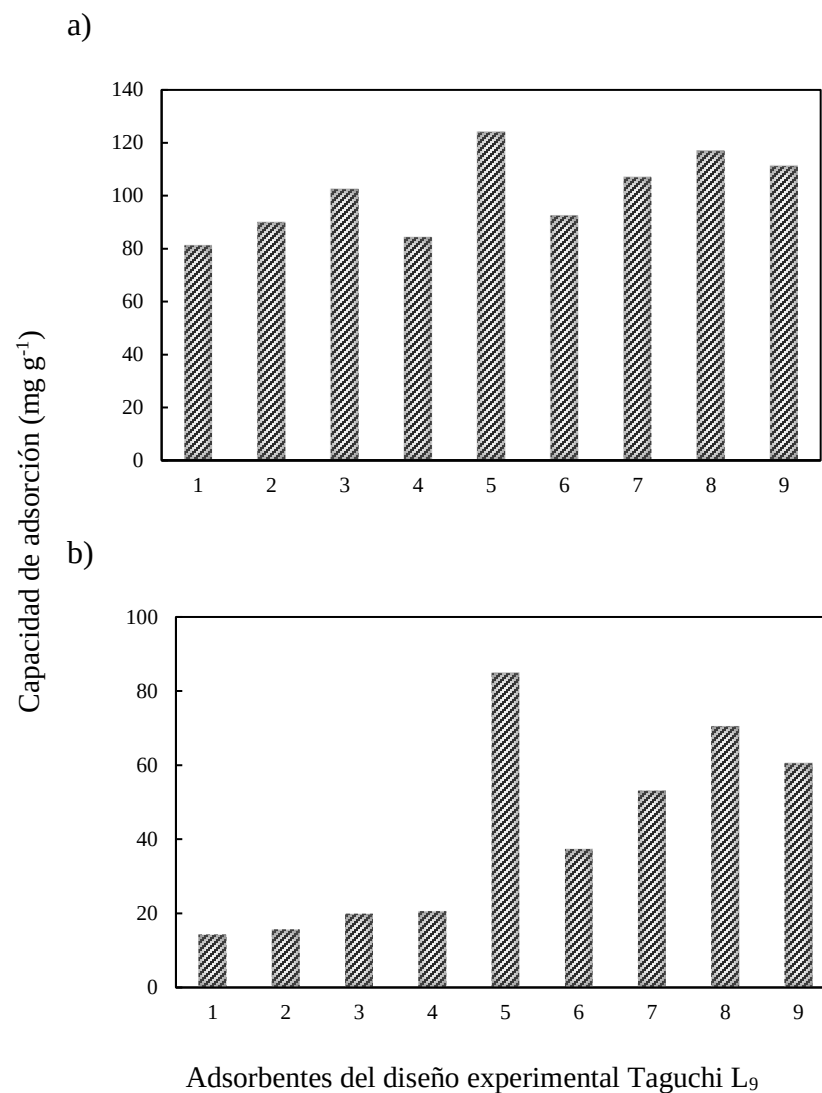


Figura 4.3 Capacidades de adsorción de los adsorbentes preparados a partir del olote empleando un diseño experimental Taguchi L₉: a) butanol, b) metil etil cetona. Condiciones experimentales: 5000 mg L⁻¹, pH 6, 1:100 (g:mL), 25°C y 24 h de agitación.

En la Figura 4.3 se observa que el adsorbente 5 presentó mayor capacidad de adsorción para los dos adsorbatos, obteniéndose 123.96 mg g^{-1} para el butanol y 84.85 mg g^{-1} para la metil etil cetona.

En la Tabla 4.6 se detallan las condiciones de preparación de cada adsorbente, de esta manera se observa que el adsorbente 1 presentó la menor capacidad de adsorción para los dos compuestos, el mismo que fue sintetizado a las condiciones más bajas del diseño experimental planteado. Por otro lado, se puede observar que, con las condiciones más altas de tiempo y temperatura de impregnación, así como de temperatura de carbonización hidrotermal no se alcanzaron las capacidades de adsorción más altas, lo cual se debe a los efectos combinados de las variables de estudio. Es importante señalar que las capacidades de adsorción obtenidas con los carbones del diseño experimental fueron superiores a las alcanzadas por la biomasa antes de la carbonización hidrotermal, la cual presentó valores de 29.83 mg g^{-1} para butanol y 11.44 mg g^{-1} para metil etil cetona.

Tabla 4.6 Capacidades de adsorción (q) empleando los adsorbentes preparados mediante el diseño experimental.

Adsorbente	Concentración de ácido (M)	Tiempo de impregnación (h)	Temperatura de impregnación (°C)	Temperatura de carbonización (°C)	q Butanol (mg g^{-1})	q Metil etil cetona (mg g^{-1})
1	1	1	25	180	81.15	14.26
2	1	2	60	200	89.86	15.65
3	1	3	85	220	102.47	19.92
4	2	1	60	220	84.28	20.57
5	2	2	85	180	123.96	84.85
6	2	3	25	200	92.44	37.39
7	4	1	85	200	106.97	53.07
8	4	2	25	220	116.90	70.40
9	4	3	60	180	111.19	60.54

Cabe mencionar que, debido a la naturaleza del diseño experimental el punto en el que todas las variables estaban en sus valores más altos simultáneamente no fue necesario

evaluarlo experimentalmente y su análisis queda implícito en el modelo estadístico, lo que permite ahorrar tiempo de experimentación (Francoeur et al., 2022). Nótese por otro lado que, las condiciones de preparación del mejor adsorbente fueron 2M de concentración de ácido, 2 h y 85°C de tiempo y temperatura de impregnación y 180°C de temperatura de carbonización HTC, los cuales son una combinación de condiciones intermedias, bajas y altas de los factores estudiados.

4.2. Resultados del análisis estadístico del diseño experimental

El análisis de varianza se muestra en la Tabla 4.7 con el fin de conocer el orden de impacto de las variables evaluadas en el proceso de preparación de los adsorbentes. De esta manera, en orden decreciente el impacto de las variables fue: concentración del ácido, tiempo de impregnación del ácido, temperatura de impregnación del ácido y temperatura de carbonización hidrotermal.

Tabla 4.7 Análisis de varianza del diseño experimental

<i>Variable</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Varianza</i>
Concentración de ácido (M)	25.96	12.98
Tiempo de impregnación (h)	11.33	5.67
Temperatura de impregnación (°C)	7.96	3.98
Temperatura de carbonización (°C)	2.76	1.39

Mediante el análisis de la relación S/R mostrado en la Figura 4.4, se identificaron las condiciones de preparación del adsorbente que favorecen al proceso de adsorción, estas fueron: 4M de concentración de ácido, 2 h y 85°C de tiempo y temperatura de impregnación y 180°C de temperatura de carbonización. Estas condiciones fueron utilizadas para la preparación posterior del nuevo adsorbente.

En la Figura 4.4a, se observa un incremento progresivo en el valor de la relación S/R a medida que la concentración del ácido aumenta, alcanzando el valor máximo en 3M. Este comportamiento sugiere que una mayor concentración de ácido favorece el desarrollo de

características superficiales en el adsorbente que mejoran la respuesta optimizada (Yang et al., 2020). Una posible explicación para este fenómeno puede estar relacionada con el hecho de que el agente ácido se mezcló directamente con la biomasa y la mezcla resultante se sometió a carbonización hidrotermal. Así en la primera etapa de impregnación, la reacción entre la materia lignocelulósica y el ácido fosfórico inicia al ponerlos en contacto (Kumar & Jena, 2016) lo cual ayuda a la degradación rápida de la biomasa, así mismo, el ácido pudo haber generado una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados (Qiu et al., 2024) lo que favoreció a la adsorción de los compuestos.

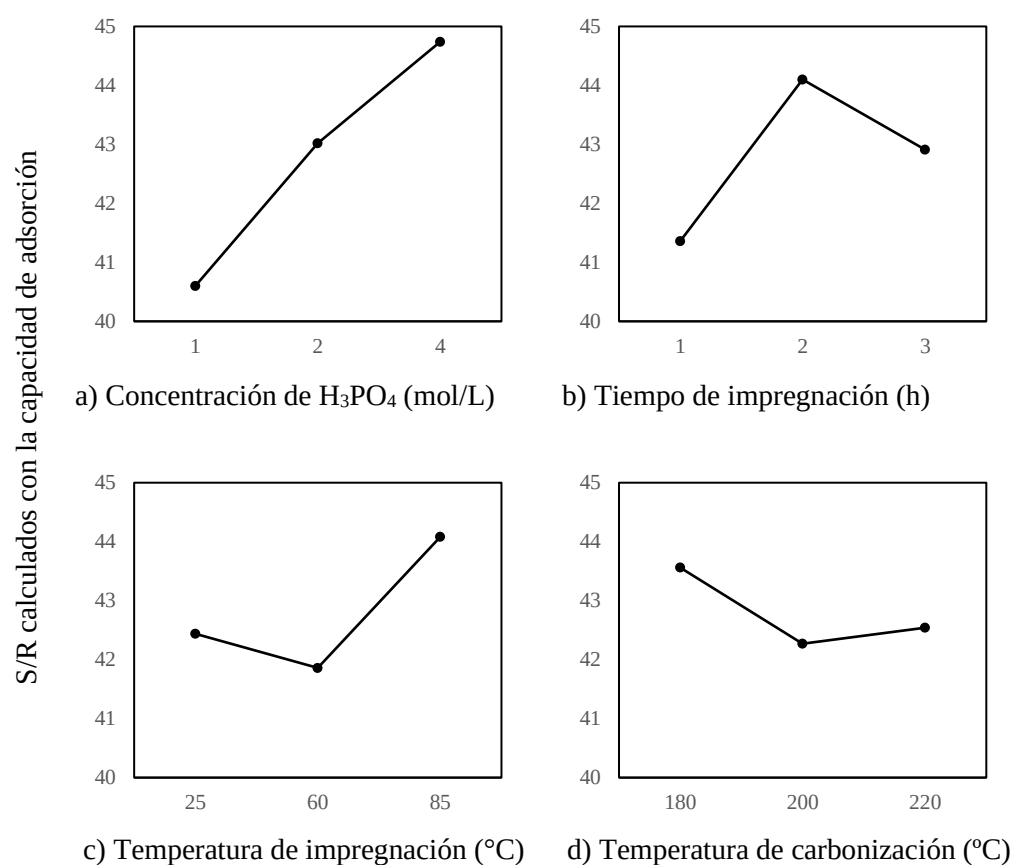


Figura 4.4 Análisis de la relación señal/ruido (S/R) del diseño experimental Taguchi L9.

En la Figura 4.4b se presenta un incremento en la capacidad al pasar de 1 a 2 h de tiempo de impregnación, pero disminuye al pasar a 3 h. Esto podría indicar que el tiempo de

impregnación intermedio (2h) permitiría una adecuada penetración del agente químico en la estructura lignocelulósica sin provocar sobreimpregnación, que puede llevar a una disminución en la capacidad adsorbente del material (Kwiatkowski et al., 2022).

La Figura 4.4c muestra una tendencia no lineal para la temperatura de impregnación, el valor de la relación S/R disminuyó ligeramente al pasar de 25 a 60°C, pero aumentó en 85°C. Este comportamiento podría relacionarse con el hecho de que temperaturas de impregnación más elevadas favorecen a la difusión y reacción del agente químico en el precursor (Li et al., 2022).

En la Figura 4.2d se observa una disminución de la relación S/R de 180°C a 200°C, seguida por el leve incremento a 220°C. Esto indica que el aumento de las temperaturas de carbonización hidrotermal en el rango estudiado es perjudicial en la capacidad de adsorción del material y esto puede deberse que una mayor temperatura favorece a la conversión de los grupos oxigenados en compuestos volátiles, sin embargo, al no operar en temperaturas superiores a los 300°C (típicamente asociado a un proceso de pirólisis), estos compuestos volátiles probablemente no pudieron ser eliminados completamente de la superficie del carbón y quedan atrapados en su estructura, bloqueando los sitios responsables de la adsorción (Kwiatkowski et al., 2022).

4.3. Evaluación de la capacidad de adsorción del nuevo adsorbente sintetizado

La capacidad de adsorción del nuevo adsorbente fue de 128.67 y 102.69 mg g⁻¹ para el butanol y la metil etil cetona, respectivamente. Estos valores son superiores en 4% para el butanol y 21% para la metil etil cetona con respecto a aquellos obtenidos con el mejor adsorbente evaluado en el diseño experimental.

La mejora en la capacidad de adsorción para estas moléculas está en línea con lo reportado por Tang et al. (2016) donde se observó que carbones activados modificados con tratamientos ácidos mostraron un incremento en la capacidad de adsorción de alcoholes y cetonas con bajo peso molecular con respecto a muestras sin modificar. Este incremento puede estar relacionado con una mayor presencia de grupos oxigenados expuestos en la superficie del carbón que pueden ser obtenidos en estas condiciones de operación, donde se

emplea un agente ácido como activante y la temperatura de carbonización permanece por debajo de los 200 °C (Zhang et al., 2015; Zhang et al., 2019).

Por otra parte, la mejora en la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos oxigenados con cierta polaridad como son los alcoholes y cetonas de bajo peso molecular con el aumento de la polaridad del carbón activado también ha sido reportada en otros trabajos donde se han introducido grupos oxigenados y nitrogenados para incrementar la polaridad del adsorbente (Zhang et al., 2015; Zhu et al., 2019; Madero et al., 2022; Gao et al., 2024).

La capacidad de adsorción obtenida para el butanol está dentro del rango de capacidad de adsorción reportado para un carbón hidrotermal preparado por Han et al. (2017). En este trabajo, se sintetizaron carbones mediante una carbonización hidrotermal del olote a 200 °C y con un posterior tratamiento mediante pirólisis a temperaturas en el rango de 350-750°C. Estos carbones hidrotermales modificados fueron utilizados para tratar soluciones acuosas de butanol ($C_0=2.5-25 \text{ g L}^{-1}$) a 25 °C, 150 rpm alcanzándose luego de 24 h capacidades de adsorción en un rango de 50-150 mg g^{-1} . Mientras que, es inferior a los valores reportados por Cao et al. (2015) para un carbón activado comercial el cual fue modificado con ácido nítrico a diferentes concentraciones molares a 120 °C, posteriormente fue evaluado para la adsorción del butanol en una columna empacada (capacidad de adsorción en el rango 130-244 mg g^{-1}). Sin embargo, el valor obtenido en este trabajo es inferior al obtenido Streit et al. (2021) donde se utilizó un carbón activado de lodos residuales, preparado mediante pirólisis con posterior tratamiento con ácido clorhídrico, donde se reportaron capacidades de adsorción en el rango de 370.6-1853 mg g^{-1} empleando soluciones acuosas de butanol con concentraciones iniciales de 1-40 g L^{-1} a 30 °C.

En el caso de la metil etil cetona, la capacidad de adsorción es cercana a 104 mg g^{-1} valor reportado por Wang et al. (2023), para un carbón activado comercial modificado con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ para producir un MOF, el mismo que fue usado para la adsorción simultánea en fase gas de benceno y metil etil cetona en una columna empacada. Por otra parte, es ligeramente superior a los resultados reportados por Vikrant et al. (2020) que empleó carbones activados sintetizados mediante pirólisis a partir de diferentes biomásas, destacando el carbón obtenido a partir de residuos de madera, el cual obtuvo una capacidad de adsorción de 43 mg g^{-1} de

metil etil cetona. La capacidad de adsorción aquí obtenida también es superior al 59.85 mg g⁻¹ que fue obtenido por Sotelo et al. (2004), donde se empleó carbón activado granular comercial GAC-1240 para la adsorción de una solución acuosa de metil etil cetona y también fue superior al rango de 5.90-22.78 mg g⁻¹ reportado por Chan & Lai (2012), donde se emplearon perlas nanocompuestas por arcilla y alcohol polivinílico para la adsorción en fase acuosa de MEK a 20-35 °C. Por su parte, la capacidad de adsorción obtenida por Reynel et al. (2025) es superior, ya que obtuvieron capacidades de adsorción de 142 mg g⁻¹ de metil etil cetona usando carbón activado a partir de semillas de aguacate.

4.4. Cinéticas de adsorción de butanol y metil etil cetona

En la Figura 4.3, se muestran las cinéticas de adsorción de butanol y metil etil cetona a diferentes concentraciones iniciales, así como los ajustes a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

Se puede observar que el aumento en la capacidad de adsorción es mucho más rápido al inicio, en los primeros 60 min, alcanzando 80 y 88% de la adsorción total para el butanol y la metil etil cetona, respectivamente, donde se observa un incremento muy marcado, para después tender asintóticamente al tiempo de equilibrio. Este fenómeno se debe a que al inicio existe una alta disponibilidad de sitios vacíos en los que pueden quedar atrapadas las moléculas de adsorbato y conforme se desarrolla el proceso de adsorción el carbón se satura con lo que disminuye la disponibilidad de sitios libres (Wang & Guo, 2020). Además, a condiciones de alta saturación pueden entrar en juego repulsiones estéricas entre moléculas del adsorbato lo que dificulta aún más la adsorción (Tran et al., 2020; Liu et al., 2024).

Por otra parte, se puede observar que al incrementar la concentración inicial de adsorbato provoca un aumento en la capacidad de adsorción. Esto puede estar relacionado con una mayor disponibilidad de adsorbato en el medio, lo cual aumenta el valor de la fuerza impulsora de la adsorción, así mismo es mucho más probable que las moléculas de adsorbato choquen contra la superficie del carbón activado y queden retenidas en ésta (Nava et al., 2021; Ruiz & Ruiz, 2025). De estos datos se pudo establecer que el tiempo en el que alcanza el equilibrio el butanol fue de 4 h mientras que para la metil etil cetona fue de 3 h.

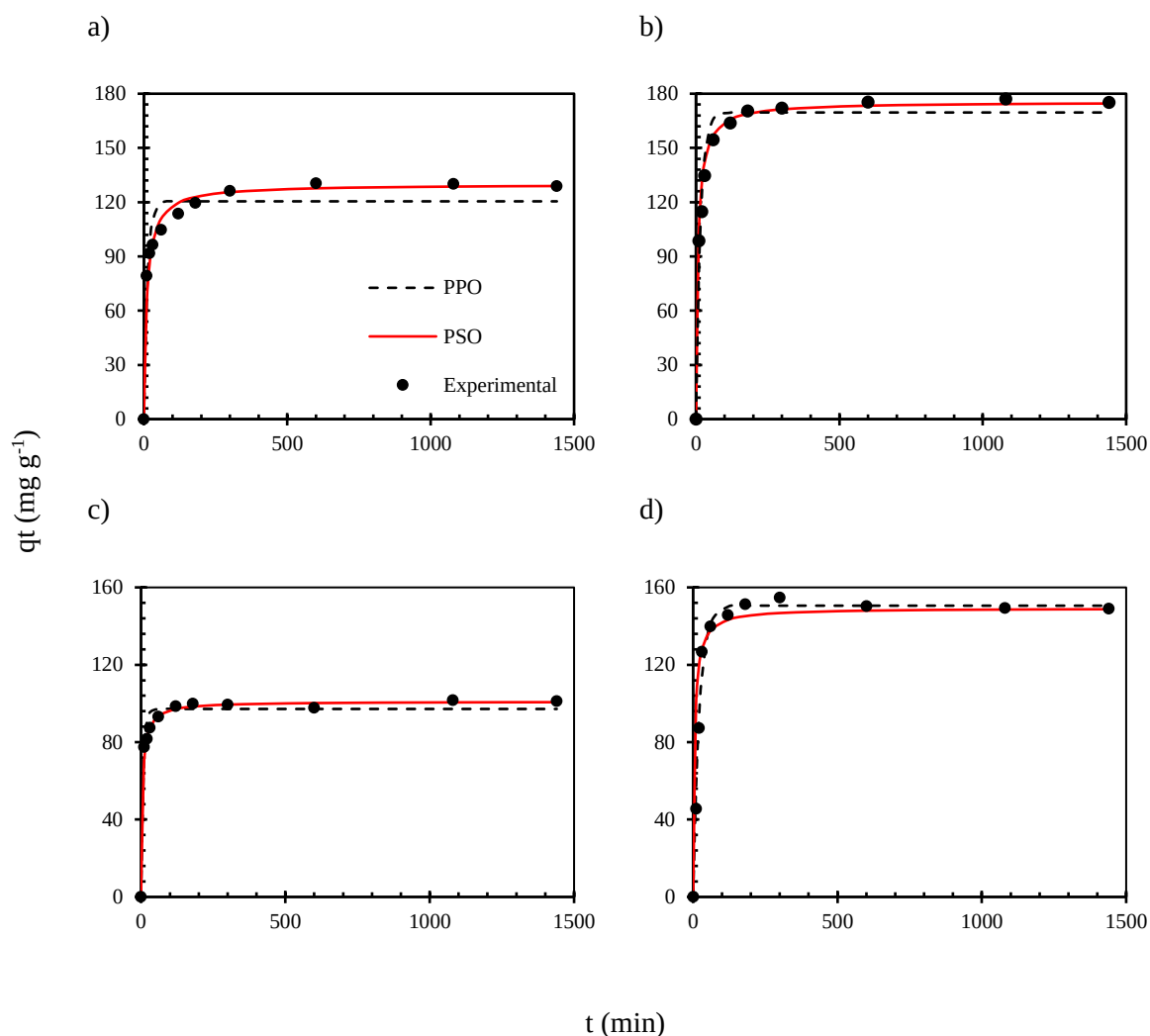


Figura 4.3 Cinéticas de adsorción de a) butanol a 5000 mg L⁻¹, b) butanol a 10000 mg L⁻¹, c) metil etil cetona a 5000 mg L⁻¹, d) metil etil cetona a 10000 mg L⁻¹. Condiciones experimentales: pH 6, 25°C, 1:100 (g:mL).

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de los parámetros de ajuste de los datos cinéticos a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. El modelo que mejor describió la cinética de adsorción para ambos adsorbatos usando el carbón activado, fue el modelo de pseudo segundo orden con coeficientes de determinación mayores a 0.9998. Mientras que, el modelo de pseudo primer orden alcanzó R^2 en un rango de 0.936 – 0.987.

Tabla 4.8 Correlaciones de los datos experimentales con los modelos cinéticos para butanol y metil etil cetona.

Modelos	Parámetros	Butanol (mg L^{-1})		Metil Etil Cetona (mg L^{-1})	
		5000	10000	5000	10000
<i>Pseudo Primer Orden</i>	K_1	0.079	0.064	0.131	0.046
	q_t	120.49	169.62	97.17	150.55
	R^2	0.936	0.972	0.972	0.987
<i>Pseudo Segundo Orden</i>	K_2	0.0007	0.0008	0.002	0.001
	q_{t2}	129.87	175.44	101.01	149.25
	R^2	0.9998	0.999	0.9998	0.9999

Con base en el fundamento teórico del modelo de pseudo segundo orden, se establece que la velocidad del proceso de adsorción está limitada por la interacción entre los sitios libres de la superficie del adsorbente y el adsorbato, no únicamente por la difusión del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (Wang & Guo, 2020; Wang et al., 2022).

4.5. Isotermas de adsorción monocomponente de butanol y metil etil cetona

Las isotermas de adsorción realizadas a 25 y 30°C se muestran en la Figura 4.4 y se observa que la capacidad de adsorción crece con el incremento de la concentración del adsorbato (Figura 4.4a-b). El incremento de la capacidad de adsorción con la concentración del adsorbato se puede deber a que, a mayores concentraciones existe una mayor disponibilidad de moléculas capaces de interactuar con los sitios de adsorción de la superficie del material, lo que favorece una ocupación más eficiente de dichos sitios, sin embargo, como puede verse en las Figuras 4.4a-b este aumento tiende a un valor asintótico, indicando que se está llegando a la condición de saturación del adsorbente (Do et al., 2025)

También, se puede determinar que la capacidad de adsorción aumenta al incrementar la temperatura del medio para ambos adsorbatos, llegándose a obtener capacidades máximas de adsorción para el butanol de 417.06 y 616.68 mg g^{-1} a 25 y 30°C, respectivamente. Para la metil etil cetona se obtuvieron capacidades de adsorción máxima de 353.96 y 407.86 mg g^{-1} a 25 y 30°C.

El aumento de la capacidad de adsorción con el incremento de la temperatura sugiere que la adsorción en fase acuosa de ambos adsorbatos es un proceso endotérmico. Una adsorción endotérmica puede estar asociado a un aumento en la difusión y movilidad molecular de los adsorbatos, así como cambios en la solubilidad de estos en el medio y cambios en la adsorción competitiva entre soluto y el solvente (Janus et al., 2019; Streit et al., 2021; Tahara et al., 2023). Este comportamiento endotérmico ha sido observado también por Streit et al. (2021) que reportó un incremento en la capacidad máxima de adsorción del butanol (de 713 a 1826 mg g⁻¹) al pasar de 20 a 30°C empleando carbón activado de lodos.

El-Aila & Elsousy (2012) reportaron una entalpía de adsorción positiva, lo que indica la existencia de un proceso endotérmico al adsorber butanol en espumas de poliuretano en el rango 0-30°C. Por otra parte, la adsorción endotérmica de la metil etil cetona también se ha visto en otros trabajos, como el realizado por Chan & Lai (2012), donde reportaron un aumento de 5.90 a 22.78 mg g⁻¹ al incrementar la temperatura de 20 a 35°C. Tahara et al. (2023) observaron un aumento de la capacidad de adsorción de un carbón activado comercial con el aumento de la temperatura cuando se adsorbió metil etil cetona gaseosa en presencia de CO₂, específicamente la capacidad de adsorción cambió de 72.11 a 180.28 mg g⁻¹ al pasar de 40 a 80°C.

Sin embargo, esto contrasta con otras observaciones donde se ha encontrado que la adsorción es desfavorecida con la temperatura, siendo un fenómeno más común en fase gaseosa, ya que su incremento contribuye a que las moléculas de gas ganen la suficiente energía para superar atracciones moleculares entre el adsorbato y adsorbente (Wang et al., 2019). Xue et al. (2016) reportaron una disminución en la capacidad de adsorción de butanol de 0.48 a 0.44 mg g⁻¹ al incrementar de 35 a 60°C cuando se realizó adsorción en un carbón activado comercial Norit Row 0.8. En el trabajo realizado por Becerra et al. (2021) usaron carbón activado comercial derivado de hueso para la adsorción de butanol, observando una disminución en la capacidad de adsorción al pasar de 20 a 30°C, valor que se redujo de 11.90 a 10.60 mmol g⁻¹. En el caso de la metil etil cetona, Ryu et al. (2000) reportaron una caída en la capacidad máxima de adsorción desde 1.35 a 0.76 mL g⁻¹ al realizar la adsorción de MEK de una corriente gaseosa sobre fibras de carbón activado cuando la temperatura incrementa de 35 a 55 °C.

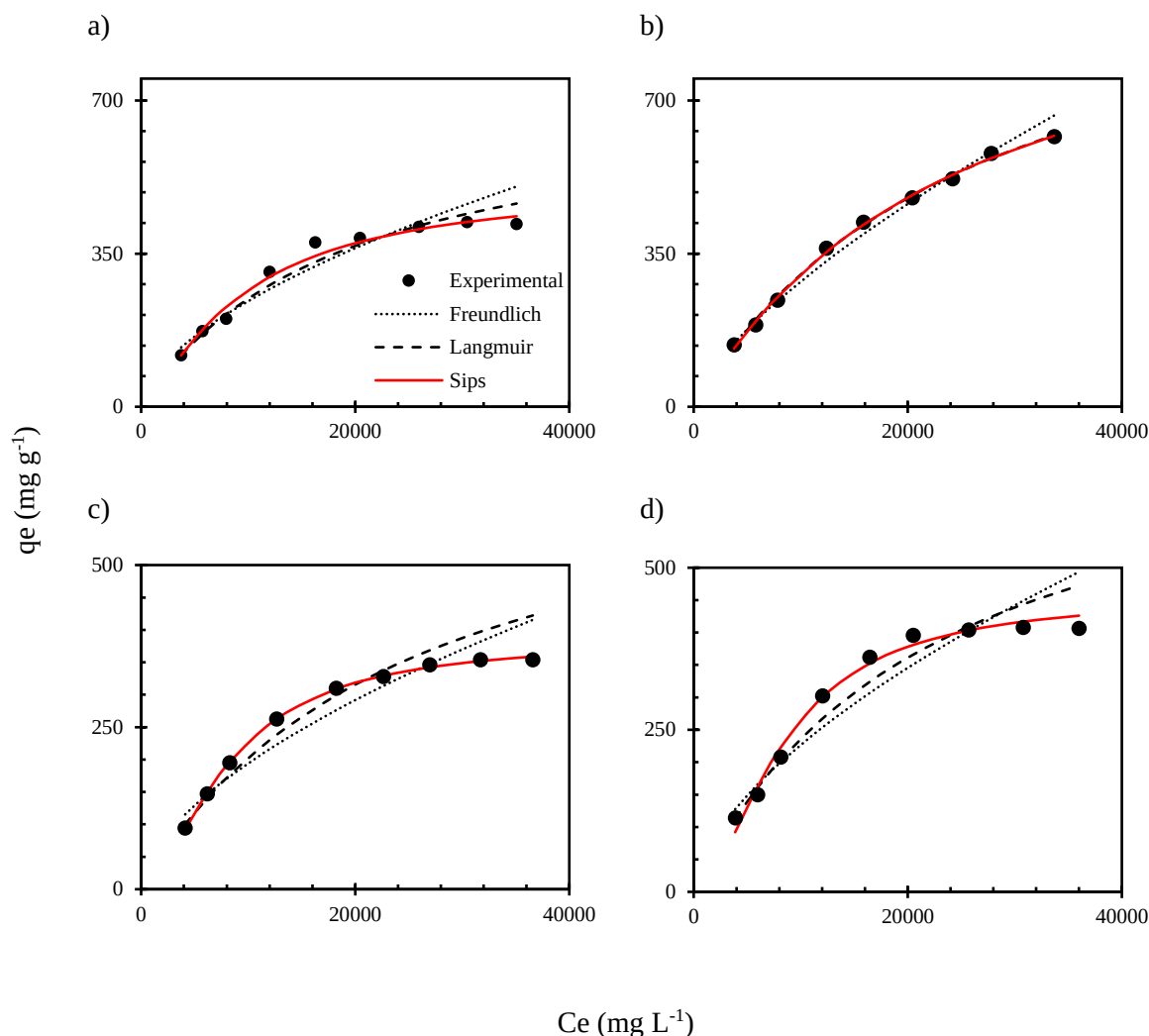


Figura 4.4 Isotermas de adsorción de a) butanol a 25°C b) butanol a 30°C c) metil etil cetona a 25°C d) metil etil cetona a 30°C. Condiciones experimentales: pH 6, 5000- 40000 mg L⁻¹, 18 h, 1:100 (g:mL).

En la Tabla 4.9 se muestran los parámetros de ajuste de los datos experimentales a los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Sips. El modelo de Sips fue el más adecuado para describir los datos experimentales para los dos adsorbatos a las dos temperaturas estudiadas, con R^2 en un rango de 0.927 – 0.999. El modelo de isoterma de Freundlich es el que presentó menores R^2 (0.927 – 0.990), por lo cual es el modelo que muestra un menor grado de ajuste, especialmente en las concentraciones más altas estudiadas, por lo que no logra representar de manera adecuada la saturación del adsorbente.

Tabla 4.9 Correlación de datos experimentales con modelos de isotermas de adsorción para butanol y metil etil cetona.

Modelos	Parámetros	Butanol		Metil Etil Cetona	
		25 °C	30 °C	25 °C	30 °C
Langmuir	K_L	5.30E-05	3.76E-05	3.95E-05	4.42E-05
	q_m	714.29	1111.11	714.29	769.23
	R^2	0.988	0.994	0.977	0.984
Freundlich	K_f	1.103	0.477	0.878	0.844
	n	1.72	1.40	1.71	1.65
	R^2	0.938	0.990	0.927	0.931
Sips	K_s	6.22E-06	2.51E-05	2.10E-07	9.48E-08
	$1/n$	1.31	1.05	1.71	1.79
	q_m	513.71	1039.33	386.34	457.27
	R^2	0.990	0.998	0.9999	0.998

La isoterma de Sips, predice que la adsorción se da en una sola capa en sistemas de adsorción uniformes o heterogéneos y, es similar al modelo de Freundlich si las concentraciones del adsorbato son relativamente más bajas, o por el contrario se aproxima al modelo de Langmuir si las concentraciones del adsorbato se incrementan a niveles más altos (Liu et al., 2024). El modelo de Sips ha sido exitosamente aplicado para modelar las condiciones de equilibrio de adsorción de butanol acuoso sobre carbones activados (Becerra et al., 2021; Streit et al., 2021).

En el caso de la adsorción de cetonas también ha sido posible modelar adecuadamente las condiciones de equilibrio mediante modelos más simples como los modelos de Langmuir, Freundlich y Henry, tal como se observa en los trabajos de Li et al. (2021), Wang et al. (2019) y Wang et al. (2023).

4.6. Isotermas de adsorción binarias, modelado y selectividad

4.6.1. Isotermas de adsorción binaria de butanol y metil etil cetona

En la Figura 4.5 se observan las isotermas binarias de butanol a concentraciones baja, media y alta de metil etil cetona y se comparan con la isoterma monocomponente de butanol, ya que el objetivo fue analizar cómo afecta la presencia de metil etil cetona al adsorbente en su capacidad de adsorción del butanol.

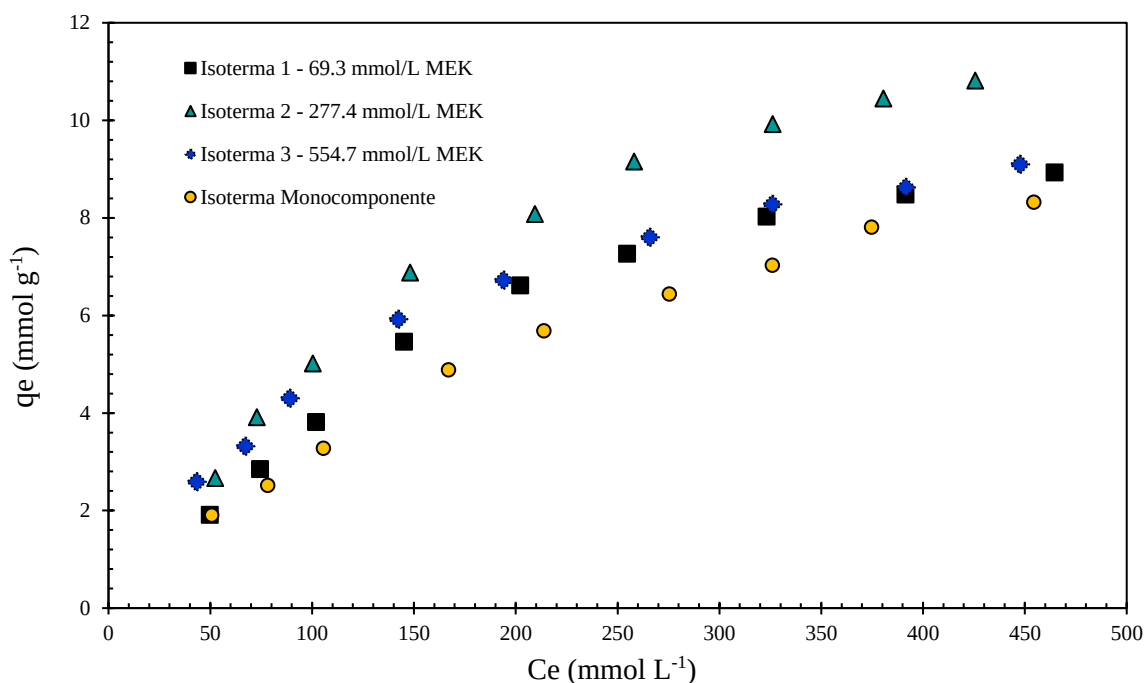


Figura 4.5 Isotermas de adsorción binarias de butanol a diferentes concentraciones de metil etil cetona. Condiciones experimentales: pH 6, 30°C, 6h, 1:100 (g;mL), 67.5 - 539.7 mmol L⁻¹ butanol.

Como se observa, la isoterma 1 se encuentra ligeramente por encima de la isoterma monocomponente, lo que indica que la metil etil cetona añadida en esa concentración tiene un leve efecto positivo sobre la adsorción del butanol. La isoterma 2 sugiere un posible efecto sinérgico a concentraciones intermedias de metil etil cetona, es decir que el añadir metil etil cetona a la solución, se favorece la adsorción del butanol bajo estas condiciones. Sin embargo, en la isoterma 3 se sugiere una competencia ya que al tener una concentración alta

de metil etil cetona, esta compite con el butanol por los sitios activos, por lo cual se observa una disminución de la capacidad de adsorción con respecto a la isoterma 2.

Estos resultados muestran que el comportamiento del sistema es complejo y principalmente depende de la concentración de los adsorbatos (Pereira et al., 2019), lo que adquiere relevancia cuando las concentraciones de ambos compuestos son bajas en donde se observa un incremento leve (sinergia) o una disminución (competencia). Aunque el adsorbente pareciera no mostrar una afinidad marcada por alguno de los compuestos a bajas concentraciones, se observa que al incrementar la concentración de metil etil cetona en el medio, empieza a ocurrir una competencia por los sitios de adsorción del carbón activado, lo que se refleja en una disminución de la capacidad de adsorción del butanol. Esto se puede deber a que, la metil etil cetona tiene la capacidad de formar enlaces por puentes de hidrógeno, pero es más volátil y menos polar con lo que puede acceder rápidamente a los sitios de adsorción, desplazando de esta manera al butanol (Jiao et al., 2015; Jurkiewicz et al., 2022). De igual manera, las posibles interacciones moleculares hacen que la capacidad de adsorción del butanol sea mayor en presencia de concentraciones moderadas del metil etil cetona (Jiao et al., 2015).

4.6.2. *Isotermas de adsorción binaria de metil etil cetona y butanol*

La Figura 4.6 muestra el comportamiento de las isotermas binarias de metil etil cetona en presencia de butanol a diferentes concentraciones, así como la isoterma monocomponente de metil etil cetona con el fin de analizar que efecto se produce en la capacidad de adsorción del adsorbente al agregar butanol como co-adsorbato.

El comportamiento que se observa en las isotermas binarias muestra que la capacidad de adsorción de la metil etil cetona aumenta en presencia de butanol y es mayor cuando la concentración de butanol es mayor (Isoterma 1 < Isoterma 2 < Isoterma 3), en comparación con la isoterma monocomponente de la metil etil cetona. Cabe señalar que, la isoterma 3 muestra un incremento en la capacidad de adsorción respecto a la monocomponente y a las bicomponente con menor contenido de butanol, sin embargo, dicho incremento es relativamente moderado. Prácticamente las capacidades de adsorción de la isoterma 3 son muy semejantes a las de la isoterma 2, es decir, el impacto de la presencia del butanol en la capacidad de adsorción de metil etil cetona no es significativo.

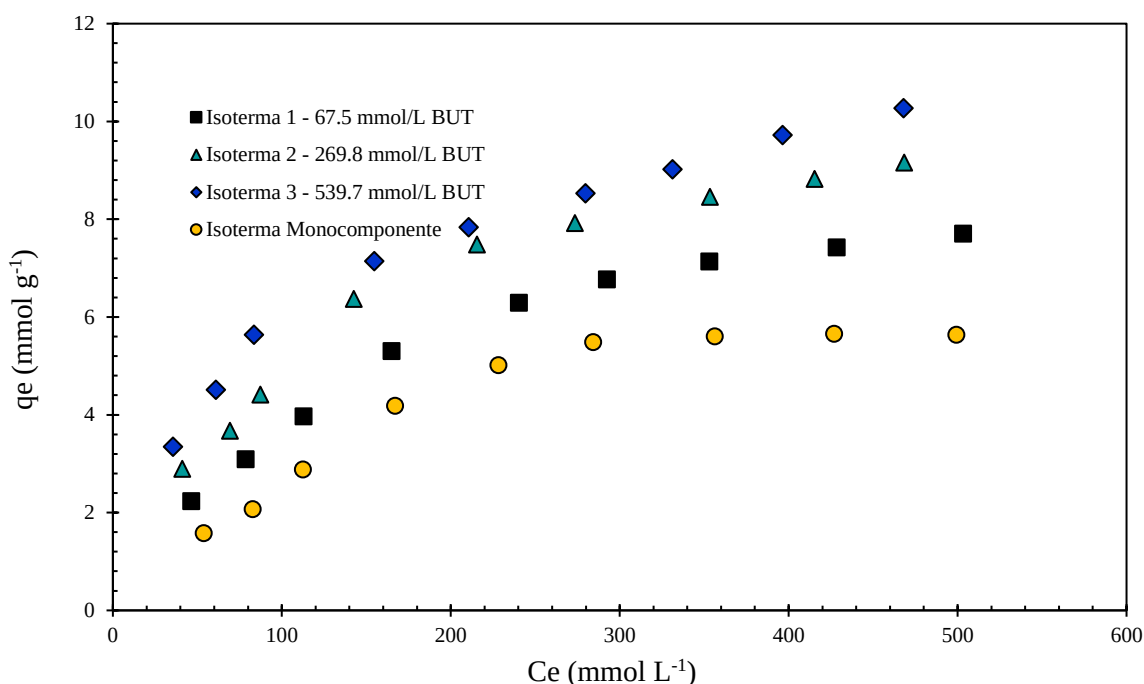


Figura 4.6 Isotermas de adsorción binarias de metil etil cetona a diferentes concentraciones de butanol. Condiciones experimentales: pH 6, 30°C, 6h, 1:100 (g;mL), 69.3 – 554.7 mmol L⁻¹ metil etil cetona.

El comportamiento observado en este estudio indica un posible efecto de co-adsorción o sinergia, la presencia de butanol favorece a la incorporación de metil etil cetona sobre el adsorbente en las condiciones estudiadas. Mecanismos plausibles incluyen la estabilización de la metil etil cetona por interacciones adsorbato-adsorbato con moléculas de butanol (Han et al., 2017), ya que cuando se tienen mezclas la presencia de un adsorbato puede estabilizar la adsorción de otro por interacciones intermoleculares (Onaga et al., 2021; Retnam et al., 2022; Chen et al., 2023), también se puede deber a cambios en la solvatación local que facilitan la transferencia de la metil etil cetona a la superficie, debido a que la estructura del solvente y las interacciones solvente-adsorbato cerca de la superficie influyen fuertemente en la adsorción y cambios en la solvatación por la presencia de un alcohol pueden facilitar la transferencia de un segundo compuesto (Ludwig et al., 2019); la posible orientación o precondicionamiento de poros por parte del butanol es otra de las posibilidades, ya que éste

podría modificar el acceso o la disposición de otro compuesto (Rodríguez et al., 2015; Han et al., 2017).

4.6.3. Ajuste de datos experimentales a modelos de adsorción bicomponente

Los datos de la adsorción simultánea en solución acuosa del butanol y la metil etil cetona se ajustaron a los modelos de Langmuir extendido no modificado, Langmuir extendido modificado y Sips extendido. Los parámetros asociados a los ajustes del modelo se muestran en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7, pudiendo establecer que de acuerdo con los R^2 (0.636-0.916) el modelo que mejor describe la isoterma de adsorción bicomponente fue el modelo de Langmuir extendido modificado, sin embargo, se puede observar cierta limitación del modelo en cuanto a la reproducción de los puntos experimentales. De acuerdo al valor del coeficiente de determinación, se definió el siguiente orden en cuanto a los mejores ajustes obtenidos: Langmuir extendido modificado > Sips extendido > Langmuir extendido no modificado.

Tabla 4.10 Ajuste de datos experimentales de isothermas binarias al modelo de Langmuir Extendido no Modificado.

Parámetro	Butanol	Metil etil cetona
K_L	4.76E-04	9.47E-04
Q_m	69.56	34.36
R^2	0.636	0.432

Que el modelo de Langmuir extendido no modificado no sea suficiente para explicar la adsorción simultánea de ambos adsorbatos se debe a que éste asume la existencia de una competición entre los sitios de adsorción del material (Amrutha et al., 2023). Sin embargo, tal como puede verse en las Figuras 4.5 y 4.6, existe un aumento en las capacidades de adsorción de metil etil cetona en presencia del butanol, mientras que en el caso del butanol existe un rango de concentración donde la presencia de metil etil cetona favorece la adsorción del butanol para luego convertirse en una adsorción competitiva. Por otra parte, considerando que durante el ajuste de los datos experimentales los valores de los parámetros Q_m y K_L obtenidos, fueran distintos a aquellos obtenidos en la isothermas monocomponente para ambos

adsorbatos es otro indicativo de que no existe una competencia pura entre ellos, sino que es posible la existencia de interacciones laterales del tipo atracción y repulsión que influye durante el proceso de adsorción (Onaga et al., 2021).

Tabla 4.11 Ajuste de datos experimentales de isotermas binarias al modelo de Langmuir Extendido Modificado.

<i>Parámetro</i>	<i>Butanol</i>	<i>Metil etil cetona</i>
K_L	9.90E-03	1.24E-02
q_m	5.2531	4.96
a_0	0.3565	0.289
b_0	0.1316	0.1283
R^2	0.8957	0.916

El mejor desempeño mostrado por el modelo extendido de Sips extendido frente al de Langmuir extendido no modificado se debe a que el modelo de Sips incluye el parámetro exponencial n en los términos de concentración, el cual incluye los fenómenos de heterogeneidad en la superficie y en este caso las interacciones laterales del adsorbato se podrían tomar como una mayor heterogeneidad de la misma (Amrutha et al., 2023).

Con el modelo de Langmuir extendido modificado aquí empleado para el ajuste, se obtiene un mejor resultado porque introduce un factor sinérgico para un adsorbato, el cual varía linealmente con el aumento de la concentración del segundo adsorbato en el medio (Zhang et al., 2007). Como se puede observar, este modelo predice una alta tasa de mejora en la adsorción de metil etil cetona a concentraciones crecientes butanol (reflejado en un mayor valor de la pendiente a), mientras que en el valor del coeficiente b es mucho mayor para el butanol que para la metil etil cetona lo que indica que la capacidad de adsorción del butanol aumenta significativamente incluso en presencia de bajas concentraciones de metil etil cetona.

Debido a la naturaleza lineal del factor de mejoramiento, este modelo falla en predecir la caída en el valor de la capacidad de adsorción del butanol a concentración altas de metil etil

cetona (superiores a $277.4 \text{ mmol L}^{-1}$) ya que como se observó experimentalmente la adsorción cambia a una adsorción competitiva en lugar de ser sinérgica.

Tabla 4.12 Ajuste de datos experimentales de isotermas binarias al modelo de Sips Extendido.

<i>Parámetro</i>	<i>Butanol</i>	<i>Metil etil cetona</i>
K_s	1.33E-04	0.0084
q_m	3.6139E3	32.744
n	0.5251	0.6267
R^2	0.8266	0.8452

Por otra parte, cabe mencionar que el factor sinérgico empleado actúa de forma similar al factor de interacción (η) que presenta el modelo de Langmuir modificado, el cual es el valor usado para medir la afinidad de alguno de los adsorbatos por los sitios de adsorción (Amrutha et al., 2023), y matemáticamente actúa como un factor de corrección para poder ajustar los datos experimentales. Probablemente en la modelación binaria del butanol sea recomendable emplear dos modelos uno para bajas concentraciones de metil etil cetona ($<277.4 \text{ mmol/L}$) y cambiar a otro modelo a concentraciones altas.

Debido a la complejidad de modelar sistemas de adsorción multicomponente el uso de dos modelos distintos para diferentes rangos de concentración ha sido empleado incluso en aquellas situaciones donde una competencia pura entre adsorbatos existe (Kumar et al., 2011; Padilla et al., 2013; Onaga et al., 2021;).

4.6.4. Determinación de la selectividad

Los resultados de selectividad calculados durante la adsorción simultánea se muestran en la Tabla 4.8. En esta es posible observar como el valor de la selectividad está en un rango entre 0.85-1.08, estos resultados sugieren que el carbón hidrotermal aquí obtenido es mucho más selectivo para adsorber metil etil cetona frente al butanol cuando las concentraciones de ambos adsorbatos son bajas (67.5 y 69.3 mmol L^{-1}) o alta (539.7 y $554.7 \text{ mmol L}^{-1}$), mientras que a concentraciones intermedias (269.8 y $277.4 \text{ mmol L}^{-1}$) el carbón no muestra afinidad por alguno de los adsorbatos en particular. Esta observación concuerda con el

comportamiento observado en las isotermas individuales donde la región con selectividad cercana a 1 va marcando la región donde la adsorción es sinérgica mientras que, las regiones con selectividad menor a 1 muestran las regiones donde la adsorción de butanol se vuelve competitiva con el MEK.

Tabla 4.13 Valores de selectividad calculados para diversos puntos de adsorción binaria.

C_{eMEK} (mmol/L)	$C_{eBut.}$ (mmol/L)	q_{MEK} (mmol/g)	$q_{But.}$ (mmol/g)	$S_{But/MEK} = q_{But.}/q_{MEK}$
46.28	49.73	2.24	1.91	0.85
215.46	209.37	7.48	8.08	1.08
467.91	447.67	10.27	9.09	0.88

Por otra parte, si se toma en cuenta el criterio establecido por Wang et al. (2019) y se calcula la selectividad en concentraciones bajas, donde es más probable que la adsorción siga el modelo lineal o la Ley de Henry, y por tanto sean más significativas las interacciones únicamente entre el adsorbente y el adsorbato (Amrutha et al., 2023), claramente se observa que la selectividad butanol/ metil etil cetona es inferior a 1. Esto una vez más confirma que el adsorbente sintetizado es mucho más afín hacia la metil etil cetona que hacia el butanol.

4.8. Caracterización de los adsorbentes

4.8.1 Punto de carga cero (pHpzc)

A partir de la determinación de punto de carga cero (pHpzc) es posible obtener el valor en el cual la variación de pH es nula y corresponde al punto de carga cero en donde la superficie del adsorbente presenta el mismo número de cargas positivas que negativas (Yao et al., 2024). El valor obtenido es cercano a 3.48, indicando que el carbón tiene un fuerte carácter ácido y por encima de este pH su superficie estará cargada negativamente. Este valor aquí obtenido es cercano al reportado por Hashem et al. (2024), el cual reporta un punto de carga cero de 4 para un adsorbente derivado de biomasa y modificado con amonio cuaternario, por otro lado, este valor es superior a 3 que es el valor de carga cero reportado por Carhuarupay et al. (2025) para un bioadsorbente derivado de algas y tratado con arcillas y ácido fosfórico. El valor de punto de carga cero también es cercano al valor reportado por Vendruscolo et al. (2021), que reporta un punto de carga cero de 3.5 para un adsorbente

obtenido mediante el tratamiento con una solución de ácido clorhídrico a residuos biológicos derivados de la cerveza. Khan & Sarwar (2007) reportaron puntos de carga cero menores a 4 para diferentes adsorbentes derivados de biomásas como olote o cascarillas de arroz y que fueron tratados directamente con soluciones ácidas.

Por otra parte, el valor obtenido en este trabajo es menor a lo reportado por Moussaoui et al. (2024), quien obtuvo un valor de 7 para carbones hidrotermales sintetizados a partir de la cáscara de almendra con una posterior activación ácida, también es menor al valor de 6.7 reportado por Reynel et al. (2025) quienes sintetizaron carbón activado mediante pirólisis con activación ácida de ácido sulfúrico.

Como se puede ver, el valor de pH para el punto de carga cero obtenido en este trabajo es más cercano a los valores reportados para bioadsorbentes tratados con soluciones ácidas que a los reportados para carbones hidrotermales y posiblemente esto puede deberse a que en este trabajo se impregnó la biomasa directamente con el ácido fosfórico antes de someterlo a carbonización hidrotermal.

4.8.1. Análisis de difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.7a se aprecia el difractograma de la biomasa (olote), el cual muestra picos característicos de la celulosa en 2θ de 16° , 22.7° y un pico débil en 35° , sobre un fondo amplio atribuible a las fracciones amorfas de hemicelulosa y lignina (Han et al., 2017; Li et al., 2023; Zhang et al., 2015). La celulosa I en biomásas vegetales presentan máximos en ~ 14.9 - 16.4° , $\sim 22.5^\circ$ y $\sim 34.5^\circ$ (Li et al., 2023) y el abultamiento amorfo entre 15 - 25° es típico de lignocelulósicos por la contribución de hemicelulosa/lignina y de regiones desordenadas de la celulosa (Ong et al., 2021).

La Figura 4.7b, muestra el difractograma del adsorbente preparado bajo las mejores condiciones de síntesis que fueron determinadas a partir del diseño experimental. Como puede observarse, el difractograma muestra un único pico ancho en la posición $20^\circ 2\theta$. Este patrón se asocia a la presencia de una estructura altamente amorfa y es típica de materiales carbonosos preparados mediante activación química empleando agentes activantes que no poseen en su estructura un elemento con la capacidad de formar cristales al dejar residuos luego de la activación, como por ejemplo el KOH o el ZnCl (Osman et al., 2019; Togibasa et al., 2021; Bouchelkia et al., 2023; Ozcan et al., 2024).

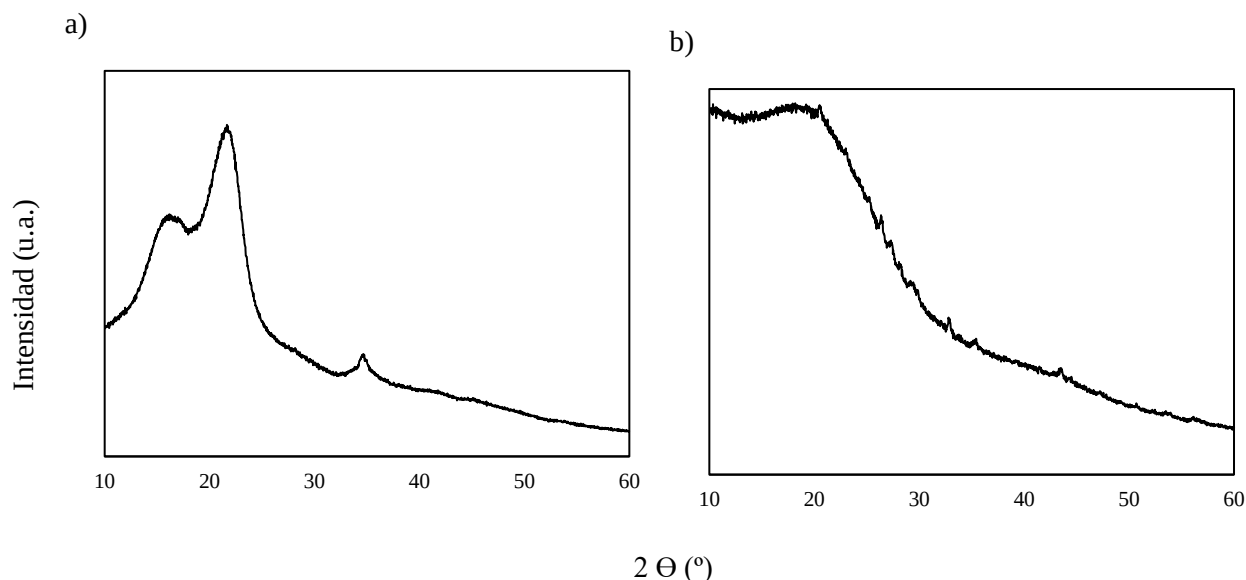


Figura 4.7 Difractograma XDR de a) biomasa (olote), b) nuevo adsorbente sintetizado a partir de residuos de mazorca de maíz (olote).

Por otra parte, se puede observar un pequeño pico angosto alrededor de $2\theta=26^\circ$ en conjunto con otros picos pequeños angostos alrededor de 28 y $30^\circ 2\theta$. En el caso del primero, puede corresponder a la aparición de una pequeña fase cristalina de grafito (Ramirez et al., 2020), mientras que los otros dos picos pueden estar asociados a la presencia de pequeñas trazas de óxido de silicio que pudieron estar presentes en la biomasa y que no fueron eliminados en las etapas previas a la carbonización (Ramirez et al., 2020; Barakat et al., 2024). Sin embargo, debido a la débil intensidad de los picos observada, éstos también pueden estar asociados a impurezas presentes en el ácido fosfórico tal como reporta Osman et al. (2020).

Como se observó, el difractograma de la biomasa presentó máximos característicos de la celulosa tipo I sobre un fondo amplio atribuible a hemicelulosa, lignina y regiones amorfas de la celulosa. En contraste, el adsorbente mostró un patrón eminentemente amorfo, con la desaparición de los picos de la celulosa I y la aparición de una banda ancha entre 20 - 30° . Estos resultados evidencian la transformación de la estructura lignocelulósica ordenada hacia dominios aromáticos desordenados propios de carbones activados (Shrestha & Nyachhyon, 2021; Yong et al., 2024).

4.8.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos de la materia prima sin tratar, del adsorbente producido, así como del adsorbente después del proceso de adsorción se muestran en la Figura 4.8. El espectro de la materia prima muestra la forma típica de materiales formados por celulosa y lignina en su estructura que ha sido observado en trabajos en donde se han sintetizado materiales adsorbentes a partir de biomasa (Zhang et al., 2015; Aljvanieh et al., 2023). En este espectro se puede apreciar que la biomasa presenta un pico marcado en la región alrededor de 3400 cm^{-1} que puede estar asociado al estiramiento del enlace O-H (Zhang et al., 2015). También presenta señales muy notables en la región de $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los estiramientos de enlaces C=C, así como una segunda señal débil alrededor de 1710 cm^{-1} la cual está asociado a la presencia del enlace C=O y un pico que se presenta alrededor de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ que está relacionado con la presencia de enlaces C-O asociados a éteres, esterres o grupos fenólicos (Tran et al., 2020). Con base a esto, se puede inferir que la biomasa presenta un alto contenido de oxígeno. El oxígeno presente en la biomasa probablemente se encuentra formando parte de compuestos fenólicos asociados a la lignina y polisacáridos como la celulosa y hemicelulosa. En la biomasa cruda muchos de estos grupos funcionales se encuentran enlazados y tras el tratamiento con ácido fosfórico estos quedan más expuestos, debido a la degradación y solubilización inducida por el ácido, dando como resultado el ensanchamiento de los picos correspondientes a los grupos oxigenados que se puede observar en el espectro de la biomasa impregnada en la Figura 4.8 (Qiu et al., 2024).

Finalmente, como se muestra en los espectros del adsorbente después de la adsorción de butanol y metil etil cetona, se observan picos en las posiciones ~ 3400 , 2900 , 1710 y 1610 cm^{-1} los cuales están asociados a la presencia de enlaces O-H, C-H, C=O y C=C respectivamente. Según se observa, los picos se presentan en la misma región que los picos para el adsorbente luego de ser sintetizado, sin embargo, la intensidad en los picos asociados a los grupos alcohólicos OH y a los grupos carbonilo C=O, sufren un ensanchamiento y muestran una mayor intensidad con respecto a la intensidad que muestran los picos del adsorbente solo.

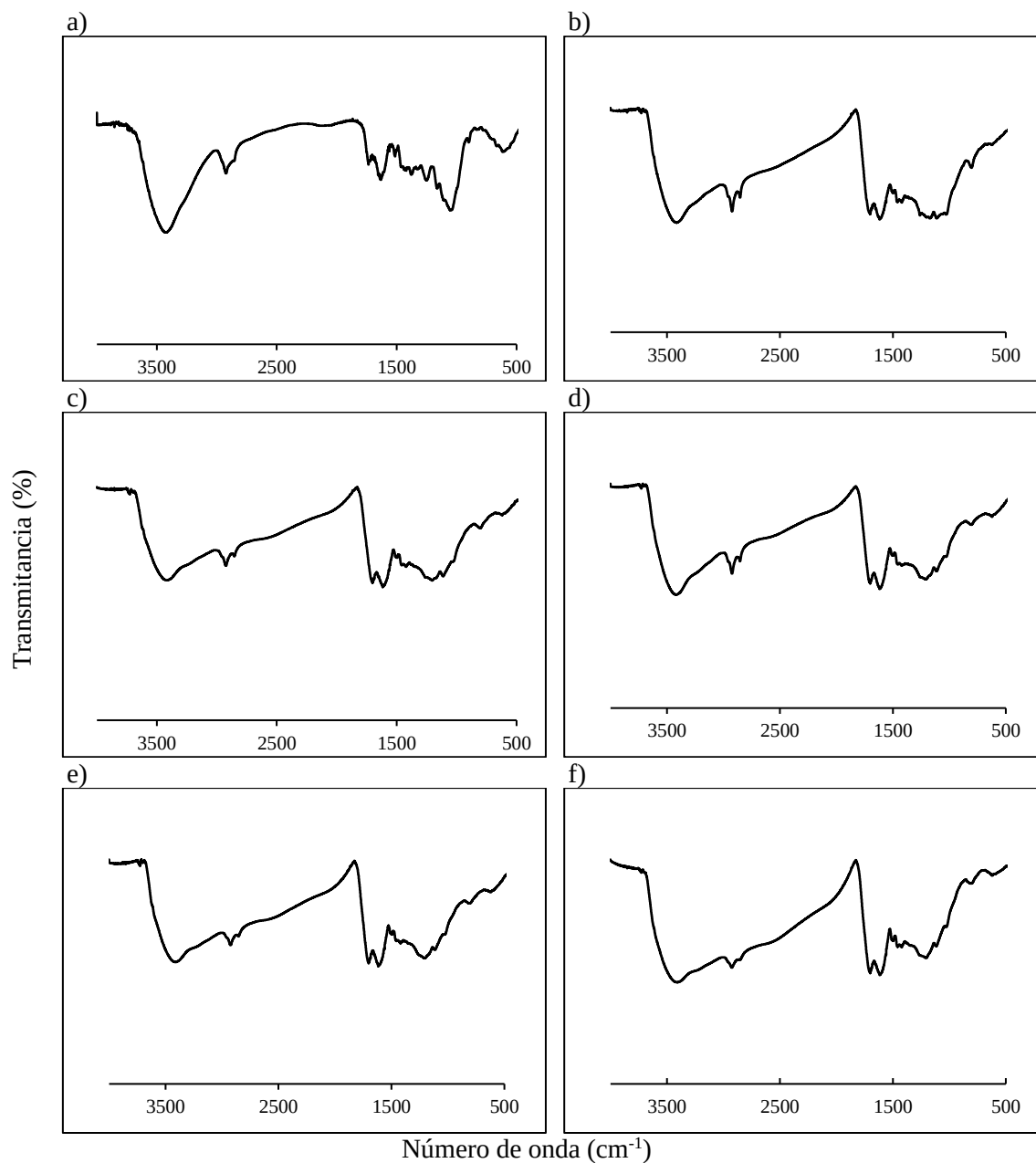


Figura 4.8 Espectros de FTIR de: a) biomasa, b) biomasa impregnada, c) adsorbente, d) adsorbente + butanol, e) adsorbente + metil etil cetona y f) adsorbente + butanol + metil etil cetona.

Tal como se esperaba, el aumento en la intensidad en el pico correspondiente al OH es mayor con respecto a la intensidad mostrada cuando se adsorbe únicamente metil etil cetona, debido a que el butanol aporta una mayor presencia de OH a la muestra. Mientras que los

picos más intensos ocurren cuando ambos compuestos fueron adsorbidos simultáneamente. Los cambios descritos en las intensidades de los picos confirma la adsorción efectiva de los adsorbatos, ya que éstos contienen grupos oxigenados, y solo es posible observar un aumento en la intensidad o ensanchamiento de los picos de absorción a diferencia de lo observado en otros trabajos donde se realiza la adsorción de compuestos iónicos como tintas o metales, en donde una disminución o incluso aparición de nuevos picos se ha reportado (Zou et al., 2020; Aragaw, 2021; Zuhara et al., 2022; Chen et al., 2023).

4.8.3. Análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis XPS permite obtener información acerca de la composición superficial de la muestra mediante la medición de la energía cinética que adquiere un electrón de valencia cuando es desprendido de la superficie de la muestra (Giri, 2019). Con esta técnica se cuantificó el porcentaje de carbono, oxígeno y nitrógeno en el adsorbente sintetizado, así como después de llevar a cabo la adsorción de metil etil cetona y butanol (ver Tabla 4.9). Como se evidencia, el material adsorbente presenta un gran porcentaje en masa de oxígeno y carbono, mientras que el contenido de nitrógeno fue despreciable. Esto ocurre debido al proceso de carbonización hidrotermal, el cual en general permite obtener adsorbentes con alto contenido de grupos oxigenados en la superficie del material (Guo et al., 2024; Kozyatnyk & Yakupova, 2025). Como se discutió anteriormente, esto es debido a las condiciones bajas de operación de la carbonización hidrotermal, las cuales operan en valores ligeramente por arriba de la temperatura de descomposición de los materiales lignocelulósicos y no permiten la eliminación completa de los grupos oxigenados mediante deshidratación y solubilización de la materia prima (Khosravi et al., 2022; Sánchez et al., 2025).

Tabla 4.14 Composición elemental medida mediante XPS del adsorbente antes y después de la adsorción

<i>Muestra</i>	<i>C [% w/w]</i>	<i>N [% w/w]</i>	<i>O [% w/w]</i>
Adsorbente	76.46	0.00	23.54
Adsorbente + Butanol	74.79	0.00	24.19
Adsorbente + MEK	76.47	0.00	23.53
Adsorbente + Butanol + MEK	76.62	0.00	23.38

Por otra parte, al comparar la composición superficial del adsorbente antes y después de la adsorción no se aprecian diferencias notables. Una posible explicación de este hecho puede estar relacionado con el porcentaje de oxígeno presente en el butanol y la metil etil cetona, el cual es de 21.26 y 22.19% aproximadamente, es muy cercano al porcentaje de oxígeno que contiene el material adsorbente por lo que una combinación de estos da como resultado un cambio muy pequeño en la composición global (adsorbente + adsorbato). Tomando como ejemplo el caso de la metil etil cetona, el valor de la capacidad en equilibrio encontrada en las isotermas fue de 350 mg/g y tomando como base 1 gramo de carbón activado, los gramos de oxígeno totales del adsorbente más la metil etil cetona da un total de 0.3231g, el cual al dividir entre el peso total del adsorbato más el adsorbente (1.356g) da un porcentaje total de oxígeno de 23.19%, el cual es muy cercano al porcentaje obtenido mediante el ensayo de XPS. Sin embargo, a partir de los análisis FTIR es evidente que ha existido la adsorción de los adsorbatos debido al cambio en la intensidad de las señales.

4.8.4. Análisis de adsorción de N_2

El diámetro molecular del nitrógeno es muy pequeño en comparación con otras moléculas y es por esto que su adsorción a 77 K es empleada ampliamente para la caracterización superficial de materiales porosos (Ryu et al., 1999). Los datos del volumen de nitrógeno adsorbido a diferentes presiones relativas del gas se pueden ajustar al modelo de isoterma BET; y a partir del ajuste y conociendo las propiedades del nitrógeno, es posible determinar el área superficial, mientras que el volumen de los microporos y mesoporos del material se puede obtener mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich y la teoría DFT (Fu et al., 2017).

Mediante este ensayo se buscó comparar los valores de área superficial y volumen de poro de la biomasa, el adsorbente 1 (peor desempeño de adsorción en el diseño experimental) y adsorbente nuevo (aquel que presento una mayor capacidad de adsorción). Sin embargo, debido a las características de las muestras se registraron bajas capacidades de adsorción de nitrógeno en los materiales ensayados lo cual dificultó la estimación del área superficial y el volumen de poros. En el caso de la materia prima, esto es algo esperado ya que se trata de un material no tratado (Granados et al., 2017; Sieradzka et al., 2022; Skic et al., 2024); sin embargo, los adsorbentes obtenidos mediante carbonización hidrotermal a temperaturas

moderadas (160-210 °C) también reportan bajas superficies específicas, menores a 50 m² g⁻¹ llegando incluso a valores cercanos a 8 m² g⁻¹, esto ha ocurrido en materiales obtenidos a partir de lodos residuales de tratamiento de aguas (1.25-8.1 m² g⁻¹) (Han et al., 2017; Allouss et al., 2024; Singh & Garg, 2024). Esto ocurre debido a las temperaturas bajas de carbonización a las que se obtienen estos materiales, así como el uso de sistemas cerrados en los que se lleva a cabo el proceso, lo que hace muy difícil la eliminación de compuestos volátiles, los cuales bloquean algunos poros formados (Han et al., 2017).

Estos compuestos volátiles pueden ser eliminados si se realiza un post tratamiento a temperaturas más altas, se ha observado por ejemplo que al tratar un carbón hidrotermal derivado del olote mediante pirolisis a temperaturas superiores a 450 °C este aumenta su área superficial de 7.20 a 502.38 m² g⁻¹ (Han et al., 2017). El efecto que tiene la temperatura de carbonización sobre la formación de área superficial es más evidente cuando se compara los adsorbentes hidrotermales con aquellos adsorbentes obtenidos mediante pirolisis de distintas biomásas como olote, paja, cascarillas de arroz, etc. los cuales han sido carbonizados a en atmósfera de nitrógeno a temperaturas aproximadas de 400-500°C, donde ha sido posible obtener áreas superficiales en el rango de 221-1036 m² g⁻¹ (Leng et al., 2021).

Por otra parte, los productos de la carbonización hidrotermal suelen ser muy ricos en grupos funcionales con alta polaridad (Lei et al., 2018), lo que sumado a su baja porosidad hace que los carbones hidrotermales en general tiendan a interactuar muy poco con moléculas no polares como el nitrógeno y por tanto las áreas superficiales calculadas a partir de los datos de adsorción de nitrógeno suelen subestimar el valor real de área superficial de éstos, siendo recomendable cambiar a un adsorbato más polar como por ejemplo agua para realizar la estimación de área superficial (Popescu et al., 2015; Skic et al., 2024). Además, la posible existencia de microporos con un diámetro menor a 2 nm, puede dificultar la adsorción de la molécula de nitrógeno ya que en este rango de diámetro de poro la molécula se ve impedida a penetrar, dando como resultado bajos valores de capacidad de adsorción con lo cual se subestiman los valores de área superficial y volumen de poros, esto puede resolverse cambiando la molécula de adsorbato por dióxido de carbono (Kim et al., 2016; Fagnani et al., 2019).

4.9 Mecanismo de adsorción

Considerando que el adsorbente nuevo sintetizado, resultado de la predicción obtenida mediante el diseño experimental, presentó una muy baja área superficial, se puede inferir que la contribución de los poros no constituye el principal mecanismo de adsorción en este caso. En cambio, los análisis de caracterización sugieren un papel relevante de la química superficial, el análisis XPS evidenció que el adsorbente es rico en grupos oxigenados, mientras que el FTIR mostró la presencia predominante de grupos funcionales OH y C=O. Por lo tanto, es posible establecer que las principales interacciones entre el adsorbente y los adsorbatos (metil etil cetona y butanol) corresponden a puentes de hidrógeno, sin involucrar la formación de enlaces covalentes que alteren la estructura del material. Esto se confirma con la ausencia de nuevos picos en el espectro FTIR tras la adsorción (Guo et al., 2005).

Este tipo de interacciones ha sido previamente reportado para la adsorción de la metil etil cetona en el trabajo de Reynel et al. (2025) y, de manera general, para la adsorción de cetonas (Tang et al., 2016; Yu et al., 2018). En el caso del butanol, también se ha descrito este tipo de interacciones, específicamente Madero et al. (2022) señaló que alcoholes de cadena corta, como el butanol, pueden establecer puentes de hidrogeno con los grupos oxigenados de materiales carbonosos, hallazgo que coincide con lo reportado por Vikrant et al. (2020) y Tang et al. (2016).

En la Tabla 4.10 se comparan las capacidades máximas de adsorción obtenidas en este trabajo con otros valores reportados en la literatura. Se observa que los valores obtenidos por el nuevo adsorbente están dentro de los valores reportados en otros trabajos.

Tabla 4.15 Capacidades de adsorción de carbón hidrotermal de olote y otros adsorbentes sobre butanol y metil etil cetona.

<i>Adsorbato</i>	<i>Adsorbente</i>	<i>Q_{max} (mg g⁻¹)</i>	<i>Medio</i>	<i>Referencia</i>
Butanol	Carbón hidrotermal derivado de olote	616.78	Butanol + agua	Este trabajo
Butanol	Carbón hidrotermal derivado de olote	801.24	Butanol + metil etil cetona + agua	Este trabajo
Butanol	Carbón activado de lodos residuales	1826	Butanol + agua	Streit et al. (2021)
Butanol	Amberlita XAD-7	45	Caldo fermentado simulado	Raganati et al. (2018)
Butanol	Lignina fraccionada	308.28	Caldo fermentado simulado	Li et al. (2020)
Butanol	Carbón hidrotermal de olote, activado mediante pirólisis	138.25	Butanol + agua	Han et al. (2017)
Metil etil cetona	Carbón hidrotermal derivado de olote	407.86	Metil etil cetona + agua	Este trabajo
Metil etil cetona	Carbón hidrotermal derivado de olote	740.57	Metil etil cetona + butanol + agua	Este trabajo
Metil etil cetona	GAC-1240	58.1	Metil etil cetona + agua	Sotelo et al. (2004)
Metil etil cetona	Silicato comercial aglomerado	69.4	Metil etil cetona + agua	Uguina et al. (2005)
Metil etil cetona	Carbón activado de semillas de aguacate	142	Metil etil cetona + agua	Reynel et al. (2025)
Metil etil cetona	Nanocompuesto de arcilla y alcohol polivinílico	22.78	Metil etil cetona + agua	Chan & Lai (2012)

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

En la investigación realizada se emplearon residuos de mazorca de maíz (olote) como biomasa para la preparación de adsorbentes. La biomasa se impregnó con ácido fosfórico, posteriormente se realizó carbonización hidrotermal y se evaluó el material en la adsorción de butanol y metil etil cetona en soluciones acuosas. La mayor capacidad de adsorción de los adsorbentes preparados mediante el diseño experimental fue de 123.96 mg g⁻¹ para butanol y de 84.85 mg g⁻¹ para la metil etil cetona.

Se analizó el impacto de las variables de preparación del adsorbente mediante el análisis de varianza (ANOVA) y de la relación Señal/Ruido (S/R) del diseño experimental Taguchi L9. El ANOVA mostró que las variables que más influyeron en orden decreciente fueron: concentración de ácido, tiempo de impregnación, temperatura de impregnación y temperatura de carbonización. El análisis de la relación S/R determinó que las mejores condiciones de preparación a las cuales el adsorbente presentaría mayores capacidades de adsorción fueron: 4M de concentración de ácido, 2 h y 85°C de tiempo y temperatura de impregnación y 180°C de temperatura de carbonización. Mediante estas nuevas condiciones se obtuvo un nuevo adsorbente el cual alcanzó 128.67 mg g⁻¹ de capacidad de adsorción para butanol y 102.69 mg g⁻¹ para metil etil cetona.

Las cinéticas de adsorción monocomponente demostraron que el tiempo en el que el butanol alcanzó el equilibrio fue de 4 h, mientras que para la metil etil cetona fue de 3 h. El modelo de pseudo segundo orden fue el más adecuado para describir los datos cinéticos con R² superiores a 0.9998. Las isothermas de adsorción monocomponente a 25 y 30°C mostraron que el proceso fue endotérmico con una capacidad de adsorción máxima de 616.78 mg g⁻¹ para el butanol y de 407.86 mg g⁻¹ para la metil etil cetona, a 30 °C. El modelo de Sips fue el más adecuado para describir las isothermas con R² en un rango de 0.990-0.9999.

En las isothermas de adsorción binarias de butanol se observó un comportamiento complejo debido a que el proceso dependió principalmente de la concentración de los adsorbatos, ya que a concentraciones baja e intermedia de metil etil cetona se observó un incremento leve (sinergia) de la capacidad de adsorción, mientras que en la isoterma con

concentración alta de metil etil cetona se observa una disminución de la capacidad de adsorción (competencia). En las isothermas binarias de metil etil cetona, se observó que la capacidad de adsorción aumentó en presencia de butanol y fue mayor cuando la concentración de butanol fue mayor en comparación con la isoterma monocompontente de la metil etil cetona, determinándose así un efecto sinérgico. Los datos experimentales de las isothermas binarias fueron ajustados a modelos multicomponentes en donde el modelo que mejor describió los resultados fue el modelo de Langmuir Extendido Modificado con R^2 de 0.916 para la metil etil cetona y de 0.895 para el butanol.

Los adsorbentes fueron caracterizados por diferentes técnicas. Se determinó un valor de 3.4 para el punto de carga cero indicando un carácter ácido del adsorbente. El análisis de difracción de rayos X del nuevo adsorbente mostró la presencia de una estructura amorfa y gráfica, típica de carbones activados preparados mediante activación química. Los espectros FTIR mostraron que la biomasa es rica en grupos hidroxilos, carbonilo y éteres. Luego de la impregnación con ácido fosfórico, los picos correspondientes a los hidroxilos y carbonilos se ensancharon; y posterior al proceso de carbonización hidrotermal, éstos disminuyeron en intensidad debido a la degradación y volatilización que acompaña la formación de la estructura carbonosa. Los espectros del adsorbente después del proceso de adsorción mostraron un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a los grupos hidroxilos y carbonilos lo que confirma la adsorción de los adsorbatos en la superficie del carbón. El análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X cuantificó el porcentaje de carbono, oxígeno y nitrógeno en el adsorbente sintetizado, así como también después de llevarse a cabo la adsorción de metil etil cetona y butanol. Los adsorbentes presentaron gran porcentaje en masa de oxígeno y carbono, mientras que el contenido de nitrógeno fue despreciable; no se observaron diferencias notables cuando se comparó la composición superficial del adsorbente antes y después de la adsorción. El análisis de adsorción de nitrógeno registró bajas capacidades de adsorción en los materiales analizados, lo cual dificultó la estimación del área superficial y el volumen de poros. Las capacidades de adsorción para los dos adsorbatos fueron competitivas y en algunos casos superiores a los reportados por la literatura, demostrando que el olote puede ser utilizado como precursor en la preparación de adsorbentes sostenibles y de bajo costo.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda evaluar el desempeño del adsorbente en caldos de fermentación ABE reales y en medios simulados que reproduzcan su composición (aguas, azúcares residuales, proteínas, tensoactivos, etc.), con el fin de cuantificar los efectos de competencia sobre la captación de butanol y metil etil cetona que puede existir en ese medio.

Es recomendable realizar ciclos de adsorción-desorción con el fin de evaluar la estabilidad y vida útil del adsorbente, ya que sería importante determinar su capacidad de forma repetida en un proceso industrial. Es importante determinar la pérdida de capacidad de adsorción por envenenamiento de sitios activos, bloqueo de poros o daño estructural y finalmente se evaluaría la factibilidad de regeneración del material. Todo esto con el fin de determinar la viabilidad técnica y económica del carbón activado propuesto en este proyecto.

Para estudios futuros, se recomienda complementar el análisis realizado con la aplicación de otros modelos de isothermas binarias, con el fin de comparar y validar la capacidad predictiva del modelo de Langmuir extendido modificado. Asimismo, la incorporación de herramientas de inteligencia artificial, como redes neuronales artificiales, puede resultar de gran utilidad para mejorar la predicción de parámetros de adsorción en sistemas complejos y no lineales.

Adicionalmente, se sugiere el empleo de cálculos computacionales y métodos de teoría del funcional de la densidad (DFT) que permitan obtener información a nivel molecular acerca de las interacciones entre los adsorbatos y los sitios activos del adsorbente. Estos enfoques contribuirían a profundizar en la validación del mecanismo de adsorción propuesto, ofreciendo una visión más completa que integre resultados experimentales y simulaciones teóricas.

Capítulo 6. Referencias

- Abdehagh, N., Dai, B., Thibault, J., & Handan Tezel, F. (2017). Biobutanol separation from ABE model solutions and fermentation broths using a combined adsorption–gas stripping process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(1), 245–251. <https://doi.org/10.1002/jctb.4977>
- Abdić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J., & Begić, S. (2018). Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(12), 2511–2518. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1645-7>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Ali, K., Javaid, M. U., Ali, Z., & Zaghum, M. J. (2021). Biomass-Derived Adsorbents for Dye and Heavy Metal Removal from Wastewater. *Adsorption Science and Technology*, 2021, 9357509. <https://doi.org/10.1155/2021/9357509>
- Aljvanieh, M. G., Geçgel, C., & Yabalak, E. (2023). Hydrochar synthesis from waste corncob using subcritical water and microwave-assisted carbonization methods and ammonium enrichment of synthesized hydrochars. *Environmental Research*, 226, 115715. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115715>
- Allouss, D., Dupont, A., Achouri, I. E., & Abatzoglou, N. (2024). Hydrothermal conversion of Cu-laden biomass to one-step doped hydrochar used as a potential adsorbent for 2-nitrophenol removal. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 39, 101505. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101505>
- Amrutha, Jeppu, G., Girish, C. R., Prabhu, B., & Mayer, K. (2023). Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies. *Environmental Processes*, 10(2), 1–52. <https://doi.org/10.1007/S40710-023-00631-0>

- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G., & Dai, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958–979. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.051>
- Aragaw, T. A. (2021). Recycling electro-coagulated sludge from textile wastewater treatment plants as an adsorbent for the adsorptions of fluoride in an aqueous solution. *Heliyon*, 7(6), e07281. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07281>
- Ashokkumar, S., Nair, A. S., Saravanan, V., Rajasimman, M., & Rajamohan, N. (2016). Kinetics studies on the removal of Methyl ethyl ketone using cornstack based biofilter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.016>
- Azeez, M. O., & Ganiyu, S. A. (2023). Review of biomass derived-activated carbon for production of clean fuels by adsorptive desulfurization: Insights into processes, modifications, properties, and performances. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(10). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105182>
- Balan, V. (2014). Current Challenges in Commercially Producing Biofuels from Lignocellulosic Biomass. *ISRN Biotechnology*, 2014, 1–31. <https://doi.org/10.1155/2014/463074>
- Barakat, N. A. M., Mahmoud, M. S., & Moustafa, H. M. (2024). Comparing specific capacitance in rice husk-derived activated carbon through phosphoric acid and potassium hydroxide activation order variations. *Scientific Reports*, 14(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/S41598-023-49675-0>
- Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>

- Bayuo, J., Rwiza, M. J., Sillanpää, M., & Mtei, K. M. (2023). Removal of heavy metals from binary and multicomponent adsorption systems using various adsorbents – a systematic review. *RSC Advances*, 13(19), 13052–13093. <https://doi.org/10.1039/d3ra01660a>
- Becerra-Pérez, O., Georgopoulos, S., Lanara, M., Reynel-Ávila, H. E., Papadaki, M., Bonilla-Petriciolet, A., & Mendoza-Castillo, D. I. (2021). Energy-Saving and Sustainable Separation of Bioalcohols by Adsorption on Bone Char. *Adsorption Science & Technology*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6615766>
- Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodríguez, J., & Belver, C. (2018). A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water. *C*, 4(4), 63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., Haroon, H., & Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.071>
- Bouchelkia, N., Benazouz, K., Mameri, A., Belkhiri, L., Hamri, N., Belkacemi, H., Zoukel, A., Amrane, A., Aoulmi, F., & Mouni, L. (2023). Study and Characterization of H₃PO₄ Activated Carbons Prepared from Jujube Stones for the Treatment of Industrial Textile Effluents. *Processes*, 11(9), 2694. <https://doi.org/10.3390/pr11092694/s1>
- Brijmohan, N., Moodley, K., & Narasigadu, C. (2024). Technoeconomic analysis and feasibility of co-solvent mixtures in the liquid-liquid extraction of aromatics. *South African Journal of Chemical Engineering*, 48, 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.02.012>
- Butanol Molecule Photograph by - Pixels. (n.d.). Retrieved May 19, 2024, from <https://pixels.com/featured/butanol-molecule-.html>
- Butanone (methyl Ethyl Ketone, MEK) Industrial Solvent, Chemical Structure Stock Illustration - Illustration of carbon, organic: 187048341. (n.d.). Retrieved May 19, 2024, from <https://www.dreamstime.com/butanone-methyl-ethyl-ketone-mek->

industrial-solvent-chemical-structure-atoms-represented-as-spheres-conventional-color-image187048341

- Cao, Y., Wang, K., Wang, X., Gu, Z., Gibbons, W., & Vu, H. (2015). Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal. *Applied Surface Science*, 349, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.005>
- Carhuarupay-Molleda, Y. F., Barboza, N. M. C., Pastor-Mina, S., Valcarcel, C. E. D., Palomino-Malpartida, Y. G., Redolfo, R. L., Mojo-Quisani, A., Calla-Florez, M., Aguilar-Salazar, R. F., Flores-Ccorisapra, Y., Benites, A. R., León, E. A., Choque-Quispe, D., & Bernedo, F. E. F. (2025). A Study of Methylene Blue Adsorption by a Synergistic Adsorbent Algae (*Nostoc sphaericum*)/Activated Clay. *Polymers*, 17(15), 2134. <https://doi.org/10.3390/polym17152134>
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Chan, W. C., & Lai, Y. C. (2012). Adsorption of methyl ethyl ketone onto poly vinyl alcohol (PVA)/peat/organoclay composite beads in aqueous solution. *Journal of Polymer Research*, 19(2), 1–8. <https://doi.org/10.1007/S10965-011-9816-y>
- Chen, J., Zhang, Q., Zhu, Y., Zhang, M., Zhu, Y., Farooq, U., Lu, T., Qi, Z., & Chen, W. (2023). Adsorption of fluoroquinolone antibiotics onto ferrihydrite under different anionic surfactants and solution pH. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(32), 78229–78242. <https://doi.org/10.1007/S11356-023-28059-x>
- Damayanti, A., Wulansarie, R., Bahlawan, Z. A. S., Suharta, Royana, M., Basuki, M. W. N. M., Nugroho, B., & Andri, A. L. (2023). Effects of Phosphate and Thermal Treatments on the Characteristics of Activated Carbon Manufactured from Durian (*Durio zibethinus*) Peel. *ChemEngineering*, 7(5). <https://doi.org/10.3390/chemengineering7050075>

- De Magalhães, L. F., Da Silva, G. R., & Peres, A. E. C. (2022). Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorption Science and Technology*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4544104>
- Do, T. T., Van, H. T., Pham, Q. H., & Nguyen, T. H. (2025). Adsorption of ammonium from aqueous solution using coffee husk-derived activated charcoal composite with Fe₃O₄. *Results in Surfaces and Interfaces*, 18, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100471>
- El-Aila, H. J. A. A. Y., & Elsousy, K. M. (2012). Adsorption of n-Alkyl Alcohols by Polyurethane Foam Powder: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 49(2), 129–135. <https://doi.org/10.3139/113.110174>
- Ezeorba, T. P. C., Okeke, E. S., Mayel, M. H., Nwuche, C. O., & Ezike, T. C. (2024). Recent advances in biotechnological valorization of agro-food wastes (AFW): Optimizing integrated approaches for sustainable biorefinery and circular bioeconomy. *Bioresource Technology Reports*, 26, 101823. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2024.101823>
- Fagnani, H. M. C., da Silva, C. T. P., Pereira, M. M., Rinaldi, A. W., Arroyo, P. A., & de Barros, M. A. S. D. (2019). CO₂ adsorption in hydrochar produced from waste biomass. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1055-6>
- Franco, D. S. P., Georgin, J., Netto, M. S., Fagundez, J. L. S., Salau, N. P. G., Allasia, D., & Dotto, G. L. (2021). Conversion of the forest species *Inga marginata* and *Tipuana tipu* wastes into biosorbents: Dye biosorption study from isotherm to mass transfer. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101521. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101521>
- Franco, D. S. P., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., Dos Reis, G. S., Lima, É. C., & Dotto, G. L. (2017). Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. *Water Science and Technology*, 75(2), 296–305. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.504>
- Francoeur, M., Yacou, C., Jean-Marius, C., Chérémond, Y., Jauregui-Haza, U., & Gaspard, S. (2022). Optimization of the synthesis of activated carbon prepared from *Sargassum*

- (sp.) and its use for tetracycline, penicillin, caffeine and methylene blue adsorption from contaminated water. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102940. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2022.102940>
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*
- Fu, F., Lin, L., & Xu, E. (2017). Functional pretreatments of natural raw materials. *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, 87–114. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100411-1.00004-2>
- Gani, A., Adisalamun, Arkan D, M. R., Suhendrayatna, Reza, M., Erdiwansyah, Saiful, & Desvita, H. (2023). Proximate and ultimate analysis of corncob biomass waste as raw material for biocoke fuel production. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100525. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100525>
- Gao, X., Wang, Z., Wang, Z., & Weng, X. (2024). Study on the separation of methyl-ethyl-ketone / isopropanol / water ternary mixture by energy-efficient extractive distillation processes. *Journal of Cleaner Production*, 449, 141618. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141618>
- Ghani, R., & Iranshahi, D. (2019). Comparison of co-current and counter-current flow in a bifunctional reactor containing ammonia synthesis and 2-butanol dehydrogenation to MEK. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2905–2917. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.028>
- Giri, T. K. (2019). Solid lipid nanoparticles for the delivery of drug molecules. *Materials for Biomedical Engineering: Organic Micro and Nanostructures*, 551–576. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818433-2.00016-9>
- GlobeNewswire. (2023). *Global n-Butanol market analysis report 2023: Plant capacity, production, operating efficiency, demand & supply, end-user industries, sales channel, regional demand, trade & company shares*. Retrieved August 17, 2025, from <https://www.globenewswire.com/news-release/2023/3/8/2622785/0/en/global-n-butanol-market-analysis-report-2023-plant-capacity-production-operating-efficiency->

demand-supply-end-user-industries-sales-channel-regional-demand-trade-company-shares-201.html

- Goerlitz, R., Weisleder, L., Wuttig, S., Trippel, S., Karstens, K., Goetz, P., & Niebelschuetz, H. (2018). Bio-butanol downstream processing: regeneration of adsorbents and selective exclusion of fermentation by-products. *Adsorption*, 24(1), 95–104. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9918-x>
- Gonçalves, B. J. A., Cren, É. C., Windmöller, D., Cecília, K., & Figueiredo, S. (2019). Activated carbon-loaded polydimethylsiloxane membranes for the pervaporation of 1-butanol from aqueous solutions. *Materials Research*, 22(1). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0573>
- Granados, D. A., Basu, P., Chejne, F., & Nhuchhen, D. R. (2017). Detailed investigation into torrefaction of wood in a two-stage inclined rotary torrefier. *Energy and Fuels*, 31(1), 647–658. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02524>
- Guieysse, B., & Norvill, Z. N. (2014). Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.016>
- Guo, J., Xu, W. S., Chen, Y. L., & Lua, A. C. (2005). Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(2), 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.101>
- Guo, Q., Qiao, S., Zhang, D., Zhang, Z., Yu, F., Ma, Z., & Hu, Y. (2024). A comparison of hydrothermal carbonization versus pyrolysis-activation for sludge-derived carbon materials on physiochemical properties and electrochemical performance. *Biomass and Bioenergy*, 182, 107079. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107079>
- Guo, Z., Huang, J., Xue, Z., & Wang, X. (2016). Electrospun graphene oxide/carbon composite nanofibers with well-developed mesoporous structure and their adsorption performance for benzene and butanone. *Chemical Engineering Journal*, 306, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.048>

- Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., Kumar, B., Mishra, H., Moulick, A., Ekielski, A., & Mishra, P. K. (2021). A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. *Materials*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/ma14164702>
- Han, M., Jiang, K., Jiao, P., Ji, Y., Zhou, J., Zhuang, W., Chen, Y., Liu, D., Zhu, C., Chen, X., Ying, H., & Wu, J. (2017). Bio-butanol sorption performance on novel porous-carbon adsorbents from corncob prepared via hydrothermal carbonization and post-pyrolysis method. *Scientific Reports*, 7(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12062-7>
- Hashem, A., Aniagor, C. O., Farag, S., Fikry, M., Aly, A. A., & Amr, A. (2024). Evaluation of the adsorption capacity of surfactant-modified biomass in an aqueous acid blue 193 system. *Waste Management Bulletin*, 2(1), 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.01.004>
- Ho, Y. S., Wase, D., & Forster, C. F. (1996). Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. *Water S.A.*, 22(3), 219–224.
- Hoppe, F., Heuser, B., Thewes, M., Kremer, F., Pischinger, S., Dahmen, M., Hechinger, M., & Marquardt, W. (2016). Tailor-made fuels for future engine concepts. *International Journal of Engine Research*, 17(1), 16–27. <https://doi.org/10.1177/1468087415603005>
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283, 789–805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- Janus, R., Wądrzyk, M., Natkański, P., Cool, P., & Kuśtrowski, P. (2019). Dynamic adsorption–desorption of methyl ethyl ketone on MCM-41 and SBA-15 decorated with thermally activated polymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 465–480. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.004>
- Jiao, P., Wu, J., Zhou, J., Yang, P., Zhuang, W., Chen, Y., Zhu, C., Guo, T., & Ying, H. (2015). Mathematical modeling of the competitive sorption dynamics of acetone–

- butanol–ethanol on KA-I resin in a fixed-bed column. *Adsorption*, 21(3), 165–176. <https://doi.org/10.1007/S10450-015-9659-7>
- Jurkiewicz, M., Musik, M., & Pełech, R. (2022). Competitive Adsorption of a Binary VOC Mixture from the Gas Phase onto Activated Carbon Modified with Malic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 61(32), 11947–11952. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01621>
- Karaman, C., Karaman, O., Show, P. L., Karimi-Maleh, H., & Zare, N. (2022). Congo red dye removal from aqueous environment by cationic surfactant modified-biomass derived carbon: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling, and forecasting via artificial neural network approach. *Chemosphere*, 290, 133346. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133346>
- Khan, M. N., & Sarwar, A. (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 14(3), 461–469. <https://doi.org/10.1142/s0218625x07009517>
- Khosravi, A., Zheng, H., Liu, Q., Hashemi, M., Tang, Y., & Xing, B. (2022). Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, 430, 133142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133142>
- Kim, K. C., Yoon, T. U., & Bae, Y. S. (2016). Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.003>
- Kongjan, P., Tohlang, N., Khaonuan, S., Cheirsilp, B., & Jariyaboon, R. (2022). Characterization of the integrated gas stripping-condensation process for organic solvent removal from model acetone-butanol-ethanol aqueous solution. *Biochemical Engineering Journal*, 182, 108437. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108437>
- Kozyatnyk, I., & Yakupova, I. (2025). Impact of Chemical and Physical Treatments on the Structural and Surface Properties of Activated Carbon and Hydrochar. *ACS Sustainable*

- Chemistry and Engineering*, 13(6), 2500–2507.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c09189>
- Kujawska, A., Kujawski, J., Bryjak, M., & Kujawski, W. (2015). ABE fermentation products recovery methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 648–661. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028>
- Kumar, A., & Jena, H. M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*, 6, 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>
- Kumar, S., Manokar, S. N., Thirunavookarasu, N., Nivethitha, V., Nidhusri, T. N., Niranjana, T., Sunil, C. K., Vignesh, S., Anandharaj, A., & Rawson, A. (2022). Characterization of Power Ultrasound Modified *Kappaphycus alvarezii* Biosorbent and its Modeling by Artificial Neural Networks. *Water, Air, and Soil Pollution*, 233(7), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05690-x>
- Kumar, S., Zafar, M., Prajapati, J. K., Kumar, S., & Kannepalli, S. (2011). Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.032>
- Kwiatkowski, M., Gómez-Delgado, E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2022). Mathematical analysis of the effect of process conditions on the porous structure development of activated carbons derived from Pine cones. *Scientific Reports*, 12(1), 15301. <https://doi.org/10.1038/S41598-022-19383-2>
- Lagergren, S. (1898). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39. Scientific Research Publishing. (n.d.). Retrieved July 17, 2025, from <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=1918649>
- Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 102–105. <https://doi.org/10.1017/9781108592123.009>

- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/JA02242A004>
- Lee, J., & Lin, K. Y. A. (2024). Bio-Butanol Production on Heterogeneous Catalysts: A Review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 157, 105421. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2024.105421>
- Lei, Y., Su, H., & Tian, F. (2018). A Novel Nitrogen Enriched Hydrochar Adsorbents Derived from Salix Biomass for Cr (VI) Adsorption. *Scientific Reports*, 8(1), 4040. <https://doi.org/10.1038/S41598-018-21238-8>
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H., & Huang, H. (2021). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*, 763, 144204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>
- Li, H., Wang, H., Miao, Q., Du, J., Li, C., & Fang, J. (2020). High-efficiency adsorbent for biobutanol separation developed from lignin by solvents fractionation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(39), 17483–17494. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01311>
- Li, S., Tan, X., Li, H., Gao, Y., Wang, Q., Li, G., & Guo, M. (2022). Investigation on pore structure regulation of activated carbon derived from sargassum and its application in supercapacitor. *Scientific Reports*, 12(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14214-w>
- Li, X. B., Sun, S., Hu, X., Zhang, Q. Q., Gao, C., Zhou, H., Wu, B. X., Wang, A. Q., Hu, W. Y., Wang, Y. J., Yang, L. X., Yang, B., Li, W. K., & Xu, H. H. (2024). Fabrication and performance enhancement of an In₂O₃/BiVO₄ heterojunction for N-butanol gas sensing applications. *RSC Advances*, 14(53), 39715–39726. <https://doi.org/10.1039/D4RA04949G>
- Li, X., Yang, Y., Li, X., Wang, N., Zhang, T., Ji, S., & Zhou, Z. (2021). Enhanced adsorption of aqueous acetone by modified powdered activated carbon. *Environmental Technology*

- (United Kingdom), 42(17), 2641–2652.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1709903>
- Li, Z., Xie, D., Zhu, W., Wang, H., Ouyang, T., Sun, J., Wu, Y., & Cheng, F. (2023). Bleaching-free, lignin-tolerant, high-yield production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass. *IScience*, 26(1), 105771.
<https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2022.105771>
- Liu, C., Yan, X., Zhang, H. X., Yang, J. Ming, & Yoon, K. B. (2024). Biochars and modified-biochars for toxic-metal/metalloid ions sorption in various mixed solution systems: A review on kinetic and isotherm models. *Desalination and Water Treatment*, 319, 100404. <https://doi.org/10.1016/J.DWT.2024.100404>
- Ludwig, T., Gauthier, J. A., Brown, K. S., Ringe, S., Nørskov, J. K., & Chan, K. (2019). Solvent-Adsorbate Interactions and Adsorbate-Specific Solvent Structure in Carbon Dioxide Reduction on a Stepped Cu Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(10), 5999–6009.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11571/suppl_file/jp8b11571_si_002.pdf
- Madero-Castro, R. M., Vicent-Luna, J. M., Peng, X., & Calero, S. (2022). Adsorption of Linear Alcohols in Amorphous Activated Carbons: Implications for Energy Storage Applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(20), 6509–6520.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06315>
- Merlet, R. B., Pizzoccaro-Zilamy, M. A., Nijmeijer, A., & Winnubst, L. (2020). Hybrid ceramic membranes for organic solvent nanofiltration: State-of-the-art and challenges. *Journal of Membrane Science*, 599. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117839>
- Moussaoui, F., El Ouadrhiri, F., Saleh, E. A. M., El Bourachdi, S., Althomali, R. H., Kassem, A. F., Adachi, A., Husain, K., Hassan, I., & Lahkimi, A. (2024). Enhancing hydrochar production and proprieties from biogenic waste: Merging response surface methodology and machine learning for organic pollutant remediation. *Journal of Saudi Chemical Society*, 28(5), 101920. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101920>

- Naseem, T., & Durrani, T. (2021). The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2020.12.001>
- Nastasović, A., Marković, B., Suručić, L., & Onjia, A. (2022). Methacrylate-Based Polymeric Sorbents for Recovery of Metals from Aqueous Solutions. *Metals*, 12(5), 814. <https://doi.org/10.3390/met12050814>
- Natarajan, N., & Suresh Kumar, G. (2016). Effect of sips sorption isotherm on contaminant transport mechanism in fractured porous media. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20(5), 1714–1720. <https://doi.org/10.1007/S12205-015-1424-7>
- Nava-Andrade, K., Carbajal-Arízaga, G. G., Obregón, S., & Rodríguez-González, V. (2021). Layered double hydroxides and related hybrid materials for removal of pharmaceutical pollutants from water. *Journal of Environmental Management*, 288, 112399. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112399>
- Ojedokun, A. T., & Bello, O. S. (2016). Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. In *Water Resources and Industry*, 13, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.02.002>
- Okeke, F. O., Ahmed, A., Imam, A., & Hassanin, H. (2024). A review of corncob-based building materials as a sustainable solution for the building and construction industry. *Hybrid Advances*, 6, 100269. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100269>
- Onaga Medina, F. M., Aguiar, M. B., Parolo, M. E., & Avena, M. J. (2021). Insights of competitive adsorption on activated carbon of binary caffeine and diclofenac solutions. *Journal of Environmental Management*, 278, 111523. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111523>
- Ong, H. C., Yu, K. L., Chen, W. H., Pillejera, M. K., Bi, X., Tran, K. Q., Pétrissans, A., & Pétrissans, M. (2021). Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111698. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111698>

- Osman, A. I., Blewitt, J., Abu-Dahrieh, J. K., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A. H., Harrison, J., & Rooney, D. W. (2019). Production and characterisation of activated carbon and carbon nanotubes from potato peel waste and their application in heavy metal removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(36), 37228–37241. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06594-w>
- Osman, A. I., El-Monaem, E. M. A., Elgarahy, A. M., Aniagor, C. O., Hosny, M., Farghali, M., Rashad, E., Ejimofor, M. I., López-Maldonado, E. A., Ihara, I., Yap, P. S., Rooney, D. W., & Eltaweil, A. S. (2023). Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(4), 2337–2398. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01603-4>
- Osman, A. I., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A. H., Harrison, J., & Rooney, D. W. (2020). The production and application of carbon nanomaterials from high alkali silicate herbaceous biomass. *Scientific Reports*, 10(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/S41598-020-59481-7>
- Ozcan, D. O., Hendekci, M. C., & Ovez, B. (2024). Enhancing the adsorption capacity of organic and inorganic pollutants onto impregnated olive stone derived activated carbon. *Heliyon*, 10(12), e32792. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32792>
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., & Flores-Cano, J. V. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, 225, 535–546. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.04.011>
- Pan, X., Xu, J., Wang, Y., Ma, M., Liao, H., Sun, H., Fan, M., Wang, K., Sun, K., & Jiang, J. (2024). A new perspective on hydrogenation of CO₂ into methanol over heterogeneous catalysts. *Progress in Natural Science: Materials International*, 34(3), 482–494. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2024.03.002>
- Pereira, J. P. C., Overbeek, W., Gudino-Reyes, N., Andrés-García, E., Kapteijn, F., Van Der Wielen, L. A. M., & Straathof, A. J. J. (2019). Integrated Vacuum Stripping and Adsorption for the Efficient Recovery of (Biobased) 2-Butanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(1), 296–305. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03043>

- Popescu, C. M., Hill, C. A. S., Anthony, R., Ormondroyd, G., & Curling, S. (2015). Equilibrium and dynamic vapour water sorption properties of biochar derived from apple wood. *Polymer Degradation and Stability*, 111, 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.014>
- Prauchner, M. J., Sapag, K., & Rodríguez-Reinoso, F. (2016). Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂. *Carbon*, 110, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.092>
- Pravin, R., Baskar, G., Rokhum, S. L., & Pugazhendhi, A. (2023). Comprehensive assessment of biorefinery potential for biofuels production from macroalgal biomass: Towards a sustainable circular bioeconomy and greener future. *Chemosphere*, 339, 139724. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139724>
- Qiu, S., Li, Q., Li, X., Ma, J., Wu, L., Xie, X., Wu, L., Askari, S., Dewangan, N., Ashok, J., Gao, X., & Kawi, S. (2024). Biomass-Derived Carbon Materials for the Adsorption of Organic Pollutants. In *Advanced Sustainable Systems*, 8(3). <https://doi.org/10.1002/adsu.202300340>
- Rafieyan, S., Boojari, M. A., Setayeshnia, A., Fakhroleslam, M., Sánchez-Ramírez, E., Bay, M. S., & Segovia-Hernández, J. G. (2024). Acetone-butanol-ethanol fermentation products recovery: Challenges and opportunities. *Chemical Engineering Research and Design*, 205, 640–664. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.04.021>
- Raganati, F., Procentese, A., Olivieri, G., Russo, M. E., Salatino, P., & Marzocchella, A. (2018). Bio-butanol separation by adsorption on various materials: Assessment of isotherms and effects of other ABE-fermentation compounds. *Separation and Purification Technology*, 191, 328–339. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.059>
- Rajendran, S., Priya, A. K., Senthil Kumar, P., Hoang, T. K. A., Sekar, K., Chong, K. Y., Khoo, K. S., Ng, H. S., & Show, P. L. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*, 303, 135146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146>

- Ramirez-Gutierrez, C. F., Arias-Niquepa, R., Prías-Barragán, J. J., & Rodriguez-Garcia, M. E. (2020). Study and identification of contaminant phases in commercial activated carbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103636. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103636>
- Retnam, B. G., Balamirtham, H., & Aravamudan, K. (2022). Maximizing Adsorption Involving Three Solutes on Enhanced Adsorbents Using the Mixture-Process Variable Design. *ACS Omega*, 7(23), 19561–19578. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01284>
- Reynel-Avila, H. E., Ledea-Figueredo, E., Díaz-Muñoz, L. L., Bonilla-Petriciolet, A., Aguayo-Villarreal, I. A., Elvir-Padilla, L. G., & Durán-Valle, C. J. (2025). Separation of the Biofuel Methyl Ethyl Ketone from Aqueous Solutions Using Avocado-Based Activated Carbons: Synthesis Conditions and Multilayer Adsorption Properties. *Molecules*, 30(16), 3426. <https://doi.org/10.3390/molecules30163426>
- Rochón, E., Ferrari, M. D., & Lareo, C. (2018). Process Energy Evaluation of Fuel Butanol Production from Sugar Cane-Sweet Sorghum Juices by Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation Associated with a Gas Stripping System. *Energy and Fuels*, 32(9), 9470–9477. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01660>
- Rodríguez-Estupiñán, P., Bastidas Barranco, M. J., Moreno-Piraján, J. C., & Giraldo, L. (2015). A comparison of the energetic interactions in the adsorption of Co(II) from aqueous solution on SBA-15 and chemically modified activated carbons. *Adsorption*, 21(8), 623–632. <https://doi.org/10.1007/S10450-015-9706-4>
- Ruiz-Agudo, E., & Ruiz-Agudo, C. (2025). Geochemical applications of mineral-water interactions. In H.D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, (3rd ed., Vol. 6, pp. 65–104). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99762-1.00051-6>
- Ryu, Y. K., Kim, K. L., & Lee, C. H. (2000). Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(7), 2510–2518. <https://doi.org/10.1021/IE990673U>

- Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., & Zhang, B. (1999). Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon*, 37(8), 1257–1264. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00322-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00322-4)
- Saadattalab, V., Wu, J., Tai, C. W., Bacsik, Z., & Hedin, N. (2023). Adsorption of volatile organic compounds on activated carbon with included iron phosphate. *Carbon Trends*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100259>
- Sahu, D., Pervez, S., Karbhal, I., Tamrakar, A., Mishra, A., Verma, S. R., Deb, M. K., Ghosh, K. K., Pervez, Y. F., Shrivastava, K., & Satnami, M. L. (2024). Applications of different adsorbent materials for the removal of organic and inorganic contaminants from water and wastewater – A review. *Desalination and Water Treatment*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100253>
- Samsuri, A. W., Sadegh-Zadeh, F., & Seh-Bardan, B. J. (2014). Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(4), 967–976. <https://doi.org/10.1007/S13762-013-0291-3>
- Sánchez-Ramírez, E., José Quiroz-Ramírez, J., Gabriel Segovia-Hernández, J., & México, G. (2020). Intensified Purification Alternative for Methyl Ethyl Ketone Production: Economic, Environmental, Safety and Control Issues. In A. Bonilla-Petriciolet, G. P. Rangaiah & C. V. Stevens (Eds.), *Process systems engineering for biofuels development* (Cap. 12). Wiley.
- Sánchez-Silva, J. M., Aguilar-Aguilar, A., Sangaré, D., & Ocampo-Pérez, R. (2025). Lignocellulosic-based hydrochars: Synthesis, characterization and application in water decontamination. *Next Sustainability*, 6, 100150. <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2025.100150>
- Santos Bevilacqua, B., & Paula Gonçalves Salau, N. (2018). *Downloaded from SAE International by Big Ten Academic Alliance, Tuesday*.
- Sarkar, B., Mandal, S., Tsang, Y. F., Kumar, P., Kim, K. H., & Ok, Y. S. (2018). Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review.

- Science of The Total Environment*, 612, 561–581.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.132>
- Schmidt, M., Kettlitz, M., & Kolb, J. F. (2021). How activated carbon improves the performance of non-thermal plasma removing methyl ethyl ketone from a gas stream. *Cleaner Engineering and Technology*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100234>
- Shimaa, A. (2018). Fabrication of a nanocomposite from an agricultural waste and its application as a biosorbent for organic pollutants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(6), 1169–1178.
<https://doi.org/10.1007/S13762-017-1477-X>
- Shrestha, D., & Nyachhyon, A. R. (2021). The effects of different activating agents on the physical and electrochemical properties of activated carbon electrodes fabricated from wood-dust of Shorea robusta. *Heliyon*, 7(9).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07917>
- Sieradzka, M., Mlonka-Mędrala, A., Kalembe-Rec, I., Reinmüller, M., Küster, F., Kalawa, W., & Magdziarz, A. (2022). Evaluation of Physical and Chemical Properties of Residue from Gasification of Biomass Wastes. *Energies*, 15(10), 3539.
<https://doi.org/10.3390/EN15103539>
- Singh, D. K., & Garg, A. (2024). Application of sewage sludge derived hydrochar as an adsorbent for removal of methylene blue. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 8, 100158. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100158>
- Sivaranjane, R., Kumar, P. S., & Rangasamy, G. (2024). Hydrothermally produced activated carbon spheres from discarded maize cobs for efficient removal of rose bengal dye from water environment. *Desalination and Water Treatment*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100123>
- Skic, K., Adamczuk, A., Gryta, A., Boguta, P., Tóth, T., & Jozefaciuk, G. (2024). Surface areas and adsorption energies of biochars estimated from nitrogen and water vapour adsorption isotherms. *Scientific Reports*, 14(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/S41598-024-81030-9>

- Song, D., Yoon, Y. G., & Lee, C. J. (2017). Conceptual design for the recovery of 1,3-Butadiene and methyl ethyl ketone via a 2,3-Butanediol-dehydration process. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.019>
- Sotelo, J. L., Uguina, M. A., Delgado, J. A., & Celemin, L. I. (2004). Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbers. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.006>
- Streit, A. F. M., Moro Bassaco, M., Collazzo, G. C., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., Bonilla-Petriciolet, A., & Dotto, G. L. (2021). Adsorptive recovery of butanol, propanol, and ethanol using activated carbon based on residual sludge industrial (ACRS). *Journal of Molecular Liquids*, 341. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117452>
- Tahara, Y., Azim, M. M., Takishima, S., & Ushiki, I. (2023). Measurement and modeling of adsorption equilibria of ketone VOCs on activated carbon in supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 203, 106079. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106079>
- Tang, L., Li, L., Chen, R., Wang, C., Ma, W., & Ma, X. (2016). Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2045–2051. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.031>
- Togibasa, O., Mumfaijah, M., Allo, Y. K., Dahlan, K., & Ansanay, Y. O. (2021). The Effect of Chemical Activating Agent on the Properties of Activated Carbon from Sago Waste. *Applied Sciences*, 11(24), 11640. <https://doi.org/10.3390/app112411640>
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of The Total Environment*, 725, 138325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>

- Trawczyńska, I., & Kwiatkowska-Marks, S. (2023). Application of Response Surface Methodology for Optimization of the Biosorption Process from Copper-Containing Wastewater. *Molecules*, 28(1), 444. <https://doi.org/10.3390/molecules28010444>
- Treybal, R. E. (1980). *Mass-transfer operations* (3rd ed.). McGraw-Hill.
- Trilokesh, C., & Uppuluri, K. B. (2023). Kraft lignin from Jackfruit waste as an adsorbent for the selective recovery of biobutanol from the Acetone-Butanol-Ethanol fermentation broth. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 54, 102966. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102966>
- Uguina, M. A., Sotelo, J. L., Delgado, J. A., Gómez, J. M., & Celemín, L. I. (2005). Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto silicalite fixed-bed adsorbers. *Separation and Purification Technology*, 42(1), 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.06.007>
- USDA, Department of Agriculture. (2023). *Corn: World production 2023*. International Production Assessment Division. Retrieved July 8, 2025, from https://ipad.fas.usda.gov/cropeplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=0440000&sel_year=2023&rankby=Production
- Varma, A. R., Shrirame, B. S., Gadkari, S., Raja Vanapalli, K., Kumar, V., & Maity, S. K. (2024). Techno-economic viability of bio-based methyl ethyl ketone from sugarcane using integrated fermentative and chemo-catalytic approach: Process integration using pinch technology. *Chemical Engineering Journal*, 151297. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151297>
- Vendruscolo, F., Reis, C. L. F. de S. e., & Silva, J. G. (2021). Brewery spent grain: a potential biosorbent for hexavalent chromium. *Journal of the Institute of Brewing*, 127(2), 127–134. <https://doi.org/10.1002/jib.638>
- Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R. (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, 160, 283–296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>

- Vikrant, K., Kim, K. H., Peng, W., Ge, S., & Sik Ok, Y. (2020). Adsorption performance of standard biochar materials against volatile organic compounds in air: A case study using benzene and methyl ethyl ketone. *Chemical Engineering Journal*, 387. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123943>
- Wang, H., Wang, B., Li, J., & Zhu, T. (2019). Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 209, 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.076>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, T., Jiang, M., Yu, X., Niu, N., & Chen, L. (2022). Application of lignin adsorbent in wastewater Treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 302, 122116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122116>
- Wang, X., Kukkar, D., Younis, S. A., Vikrant, K., Ahmadi, Y., Boukhvalov, D., & Kim, K. H. (2023). The co-adsorption potential of metal–organic framework/activated carbon composites against both polar and non-polar volatile organic compounds in air. *Separation and Purification Technology*, 306, 122594. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122594>
- Xiang, H., Min, X., Tang, C. J., Sillanpää, M., & Zhao, F. (2022). Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103023>
- Xue, C., Liu, F., Xu, M., Tang, I. C., Zhao, J., Bai, F., & Yang, S. T. (2016). Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption. *Bioresource Technology*, 219, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.111>
- Xue, C., Zhao, J. B., Chen, L. J., Bai, F. W., Yang, S. T., & Sun, J. X. (2014). Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: Current state and prospects. *Applied*

- Microbiology and Biotechnology*, 98(8), 3463–3474. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5561-6>
- Yadav, A. K., & Vaidya, P. D. (2023). A review on butanol steam reforming for renewable hydrogen production. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100(8), 101050. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101050>
- Yang, Z., Gleisner, R., Mann, D. H., Xu, J., Jiang, J., & Zhu, J. Y. (2020). Lignin Based Activated Carbon Using H₃PO₄ Activation. *Polymers*, 12(12), 2829. <https://doi.org/10.3390/polym12122829>
- Yao, Y., Zuo, H., Liu, Y., Pang, S., Lan, L., Yao, F., Wu, Y., & Liu, Z. (2024). Efficient dye adsorption of mesoporous activated carbon from bamboo parenchyma cells by phosphoric acid activation. *RSC Advances*, 14(18), 12873–12882. <https://doi.org/10.1039/d4ra01652a>
- Yong, W. S., Yeu, Y. L., Chung, P. P., & Soon, K. H. (2024). Extraction and Characterization of Microcrystalline Cellulose (MCC) from Durian Rind for Biocomposite Application. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(12), 6544–6575. <https://doi.org/10.1007/S10924-024-03401-7>
- Yu, X., Liu, S., Lin, G., Zhu, X., Zhang, S., Qu, R., Zheng, C., & Gao, X. (2018). Insight into the significant roles of microstructures and functional groups on carbonaceous surfaces for acetone adsorption. *RSC Advances*, 8(38), 21541–21550. <https://doi.org/10.1039/c8ra03099e>
- Zhang, H., & Wu, J. (2021). Statistical optimization of aqueous ammonia pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn cob powder for enhancing sugars production. *Biochemical Engineering Journal*, 174, 108106. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108106>
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. A., & Chen, J. (2015). Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. *Energy and Fuels*, 29(2), 872–876. <https://doi.org/10.1021/ef502462p>
- Zhang, T., Wu, X., Fan, X., Tsang, D. C. W., Li, G., & Shen, Y. (2019). Corn waste valorization to generate activated hydrochar to recover ammonium nitrogen from

- compost leachate by hydrothermal assisted pretreatment. *Journal of Environmental Management*, 236, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.018>
- Zhang, W. M., Zhang, Q. J., Pan, B. C., Lv, L., Pan, B. J., Xu, Z. W., Zhang, Q. X., Zhao, X. S., Du, W., & Zhang, Q. R. (2007). Modeling synergistic adsorption of phenol/aniline mixtures in the aqueous phase onto porous polymer adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 306(2), 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.056>
- Zhong, Y., Wang, Y. M., Ji, Y. F., Zhang, X., & Wang, X. (2023). Biomass carbon-based composites for adsorption/photocatalysis degradation of VOCs: A comprehensive review. *Colloid and Interface Science Communications*, 57, 100749. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2023.100749>
- Zhu, J., Zhan, H.-L., Zhao, K., Miao, X.-Y., Zhou, Q., Yue, W.-Z. (2019). Competitive and synergistic adsorption of binary volatile organic compound mixtures on activated carbon. *Chinese Physics B*, 28(2), 020204. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/2/020204>
- Zou, Y., Xu, F., Kong, Q., Shang, D., Zhang, Y., Guo, W., Wang, Q., Zhao, C., & Du, Y. (2020). Pb²⁺ removal performance by cotton-based and magnetic modified cotton-based biochar prepared from agricultural waste biomass. *Desalination and Water Treatment*, 207, 246–257. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26425>
- Zuhara, S., Mackey, H. R., Al-Ansari, T., & McKay, G. (2022). A review of prospects and current scenarios of biomass co-pyrolysis for water treatment. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2022 14:5, 14(5), 6053–6082. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03011-0>