

ESTUDIO DE CORRELACIONES ENTRE PROPIEDADES DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE PRECURSORES LIGNOCELULÓSICOS

Mauricio Carrazza Tapia, Ernesto Giannattasio Fazio, Rubén Macías Corujo

Miniproyecto de Ingeniería Química (Período: Enero-Marzo 2021)

dirigido por:

Prof. Jean Carlos González

Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue hallar correlaciones entre distintas propiedades de diversas biomásas, sus condiciones de tratamiento y las propiedades del carbón activado obtenido, empleando análisis estadístico. Se halló que a mayores temperaturas se consiguen las mejores superficies específicas de carbón activado, pero los peores rendimientos. La tendencia fue la misma para la relación de impregnación, la cual es una variable importante en la activación química. Se obtuvo que la activación química es el método que permite obtener mayores superficies específicas y mejores rendimientos. Las biomásas más apropiadas para la producción de carbón activado resultaron ser las cáscaras y las fuentes de madera. Las mejores áreas superficiales se obtienen empleando bases alcalinas, sales de zinc y ácidos como agentes activantes.

INTRODUCCIÓN

El carbón activado es un tipo de carbón que engloba a una familia de adsorbentes carbonáceos, los cuales poseen una alta porosidad, estabilidad fisicoquímica y capacidad de absorción, y una gran área superficial (Yahya et al., 2015). El carbón activado no puede ser caracterizado por ninguna fórmula química distintiva. (Cuhadaroglu & Uygun, 2008)

Los carbones activados se utilizan ampliamente para la eliminación de olores, colores, sabores y otras impurezas indeseables de las aguas residuales, domésticas e industriales, recuperación de solventes, purificación de aire, procesamiento de alimentos e industrias químicas; en la eliminación del color de varios jarabes y productos farmacéuticos; en el control de la contaminación del aire por escapes industriales y de automóviles. Se utilizan cada vez más en el campo de la hidrometalurgia para la recuperación de oro, plata y otros metales, y como catalizadores y soporte de catalizadores. También son bien conocidos por sus aplicaciones en medicina para la eliminación de toxinas e infecciones bacterianas en ciertos alimentos. (González-García, 2017)

El desarrollo acelerado de la sociedad moderna durante el siglo 20 y, en especial, durante los últimos 50 años ha promovido un rápido crecimiento en la producción y utilización del carbón activado debido a las cada vez más estrictas regulaciones ambientales sobre recursos hídricos, aplicación de gas limpio, control de calidad del aire, almacenamiento / conversión de energía y recuperación de productos químicos valiosos (González-García, 2017). En general, existen dos tipos de fuentes para la producción de carbón activado: aquellas basadas en carbón mineral y las fuentes procedentes de biomasa lignocelulósica. Dentro de

las fuentes basadas en carbón mineral se encuentran precursores como residuos de petróleo, carbón de hulla, carbón bituminoso y lignito los cuales son materias primas costosas y no renovables.

Por lo tanto, en los últimos años las personas se han estado enfocando en la preparación de carbón activado basado en los precursores lignocelulósicos tales como fuentes leñosas y herbáceas, semillas, desechos orgánicos industriales y de agricultura, cáscaras de diferentes tipos, conchas, entre otras, los cuales son materiales efectivos, económicos y abundantes (Yahya et al., 2015). Los desechos agrícolas, como las cáscaras de frutos secos, contienen un origen potencial de carbono. Las cáscaras de nuez son materia lignocelulósica que está disponible de forma renovable y podría convertirse en carbones activos con propiedades de adsorción de alta calidad (McDougall, 1991). Las cáscaras de pistacho pueden utilizarse como materias primas para la preparación de carbones activados por varias razones: pueden estar disponibles en grandes cantidades, ya que se eliminan después del consumo de las nueces; las conchas tienen grandes contenidos de carbono y volátiles que son esenciales para producir materiales altamente porosos; el contenido de cenizas en la cáscara es muy bajo, dando un producto final que es principalmente de naturaleza carbonosa y las cáscaras son extremadamente duras, lo que posteriormente producirá carbones activados que pueden soportar un desgaste excesivo. Además, existen estudios en la literatura relacionados con la preparación de carbones activados a partir de otros desechos agrícolas, tales como cáscaras de almendras, avellanas y palma aceitera, huesos de melocotón y ciruela, semillas de uva, entre otros (Lua, 2004).

Como se mencionó, el carbón activado podría prepararse a partir de una gran variedad de precursores, pero es posible que no todos estén en cantidades comerciales y

sean de alta calidad (Ahmedna et al., 2000). Por lo tanto, existen algunas características de los precursores que son importantes en la producción del carbón activado. Por ejemplo, la dureza y la porosidad del carbón dependen de las densidades aparentes de su material de partida. Una biomasa más densa producirá un carbón activo más compacto y más duro (Pendyal et al., 1999). Existe evidencia de una relación positiva entre el contenido de humedad y la densidad aparente de la cáscara de nuez y la eventual porosidad del volumen de microporos de sus correspondientes carbones activos preparados con dióxido de carbono que actúa como gas oxidante durante el proceso de activación (Friday et al., 2011). Las cáscaras de pistacho son buenos precursores de los carbones activados, debido a sus propiedades favorables, estas son: una densidad sólida relativamente alta, un alto contenido de materia volátil, un alto contenido de carbono fijo y un bajo contenido de cenizas. Además, una alta dureza es una propiedad deseable cuando se trata de soportar un desgaste excesivo durante el uso (Lua, 2004).

Previos investigadores observaron que la materia prima que contenía una gran cantidad de lignina dio mayor rendimiento de carbón que aquellas con mayor celulosa y hemicelulosa (Raveendran & Ganesh, 1998). Otros han señalado la dependencia del rendimiento y la porosidad de carbón activo con la estabilidad térmica de los componentes lignocelulósicos (lignina, celulosa y hemicelulosa) durante los procesos de carbonización o activación (Lutz et al., 2000). Investigadores examinaron el efecto de los niveles inherentes de concentración de minerales (cenizas) sobre la adsorción del índice de yodo y encontraron que el CA derivado de la cáscara de coco con menor contenido mineral exhibía índices de yodo más altos (Afrane & Achaw, 2007). Finalmente son deseables contenidos bajos de ceniza en los precursores para la fabricación de carbón activo lo cual asegura que se evite el bloqueo de los microporos existentes en los carbones activos obtenidos y se logre un aumento de la superficie (Friday et al., 2011).

En general, una selección cuidadosa de las condiciones de síntesis; tales como: el precursor, tipo de activación (térmica, física, química o mixta), porcentaje de ceniza, el tiempo y temperatura de activación son los factores más importantes que modelan la microestructura final, las propiedades de textura, la capacidad de absorción y la química superficial del carbón producido. Por lo tanto, es necesario un entendimiento de todas estas propiedades para realizar una completa caracterización de ambos el precursor y el carbón activado (González-García, 2017).

Existen numerosos antecedentes en cuanto a la producción de carbón activado a partir de una gran variedad de fuentes de biomasa lignocelulósica, en donde se exponen diferentes métodos de activación, así como variadas propiedades fisicoquímicas del carbón activado y sus precursores. Por lo tanto, surgió la necesidad de una investigación documental de publicaciones enfocadas en la producción de carbón activado, con el fin de obtener

información suficiente de las características de la biomasa de origen, condiciones del tratamiento térmico de carbonización, características del carbonizado y las condiciones operacionales del proceso de carbonización y activación, para mediante herramientas de análisis estadístico, evaluar la relación entre las propiedades características del carbón activado con respecto al carbonizado y la biomasa de origen, así como interpretar, comparar y establecer el efecto del tipo de biomasa, condiciones de carbonización y activación sobre el rendimiento y características adsorptivas del carbón activado.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los materiales lignocelulósicos como precursores del carbón activado. El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía; o las provenientes de la actividad agrícola, residuos forestales y de los residuos urbanos. Entre ellos, la biomasa vegetal o materiales lignocelulósicos están constituidos por tres tipos diferentes de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina (Cortes, 2011). La estructura y composición química de estos polímeros van a determinar las propiedades químicas, mecánicas y físicas del material vegetal y, por lo tanto, los rendimientos y la composición de las fracciones obtenidas en los procesos de descomposición térmica (Ramírez, 2018).

La biomasa natural es una fuente de energía y materia renovable. La composición elemental a granel de la biomasa consiste de (en orden decreciente de abundancia): C, O, H, N, Ca y K (Vassilev et al., 2010). La presencia de altas cantidades de C, O y H está relacionada con la naturaleza de los tres principales polímeros estructurales presentes en la mayoría de los precursores lignocelulósicos, así como por algunos componentes no estructurales menores como proteínas, clorofilas, cenizas, ceras, taninos (en el caso de la madera) y pectina (en la mayoría de fibras) (González-García, 2017).

Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado para la elaboración de carbón activado son: buena disponibilidad y bajo costo, alto contenido en carbono y bajo contenido en materia mineral (cenizas), para garantizar que el carbón resultante posea buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción. Es por ello, que los residuos de maderas duras, las cáscaras de coco, maní, cacao y pistacho y algunos frutos secos, así como también las semillas de algunas frutas, son algunos de precursores lignocelulósicos más estudiados en la elaboración de materiales adsorbentes. Estos materiales lignocelulósicos tienen las ventajas que tienen bajo contenido en cenizas, alto contenido en material volátil y no tienen compuestos azufrados o metales pesados en su estructura y por lo tanto su proceso de manufactura son más amigables con el ambiente, debido a que no forman óxidos

azufrosos (SO_x) los cuales son causantes del efecto invernadero. (Ramírez, 2018)

Las propiedades de mayor importancia en los materiales que serán sometidos a procesos de conversión en la producción de carbones activados, son las siguientes: contenido en humedad, carbón fijo, materia volátil, contenido en cenizas, contenidos en metales, dureza y relación celulosa/hemicelulosa/lignina. En primer lugar, la humedad es un factor sumamente importante en la selección de la tecnología de conversión térmica a utilizar, por lo general se emplean materias primas lignocelulósicas con contenidos menores al 50%, ya que se quiere rendimientos superiores en fracción sólida. El contenido de materia volátil, que es la fracción que se libera del material durante el proceso de conversión, es mucho más alto (alrededor del 82%) para los materiales lignocelulósicos que para un carbón bituminoso ($\approx 35\%$), lo que hace que el material vegetal tenga mayores usos en procesos de gasificación o en la producción de biocombustibles, entre otros (Díaz & Menéndez, 2008).

El contenido de cenizas en los materiales lignocelulósicos como la madera son más bajos ($<1\%$) que en el carbón bituminoso ($\approx 8\%$), lo que les confiere a estos precursores ventajas de conversión global frente a los carbones minerales. Finalmente, el contenido en carbón fijo que se define como la masa por diferencia después de la liberación de las sustancias volátiles y la exclusión de cenizas y la humedad. Para materiales lignocelulósicos se aprecia que este contenido es sumamente bajo ($<20\%$) en comparación con un carbón bituminoso (57%). Los materiales que tienen bajo contenido en carbón fijo tienen altos contenidos en materia volátil, lo cual beneficia el aumento de la porosidad en el material, pero resulta en bajos rendimientos del sólido carbonoso. Los materiales que pasan por un proceso de conversión pueden llegar a incrementar su contenido en carbón fijo hasta en un 80%, lo cual beneficia la generación de carbón activado (Ramírez, 2018).

Técnicas para la obtención de carbón activado de precursores lignocelulósicos. La producción de carbón activado se basa en dos etapas fundamentales: La carbonización de la materia prima y la activación del producto carbonizado. En general, todos los materiales carbonosos pueden ser transformados en carbón activado, siendo las propiedades del producto final dependientes de la naturaleza de materia prima, el agente activante y el proceso de activación (Ramírez, 2018).

La carbonización es un proceso, a veces usado antes de la activación, donde el material lignocelulósico crudo se somete a un tratamiento térmico (pirólisis) para enriquecer el contenido de carbono en el precursor. Aquí, primero se liberan humedad y volátiles de bajo peso molecular, seguidos de aromáticos ligeros y finalmente, gas hidrógeno. El producto resultante obtenido es un esqueleto carbonoso fijo. En este proceso se forma una porosidad inicial, aunque todavía es comparativamente baja. Los poros

formados durante la carbonización están llenos de residuos de pirólisis alquitranados y requieren activación para desarrollar las características específicas del carbono. Para maximizar el producto sólido en el proceso de pirólisis se debe trabajar a velocidades de calentamiento lentas, temperaturas moderadas y largos tiempos de residencia de los vapores de pirólisis (Antal & Grønli, 2003).

Hay dos métodos muy extendidos para activar materiales carbonosos, comúnmente conocidos como activación química y física. Sin embargo, la simple activación térmica en la atmósfera de nitrógeno y la radiación de microondas se han propuesto como métodos efectivos para obtener carbón activado. Además, el uso de activación combinada (química y física) también es una alternativa para aumentar las características de textura y crear porosidad jerárquica (González-García, 2017).

En un proceso de activación física, el precursor lignocelulósico se carboniza bajo una atmósfera inerte y el carbono resultante se somete a una gasificación parcial y controlada a alta temperatura. La atmósfera de activación es un agente altamente oxidante como el CO_2 , vapor de agua, O_2 o una mezcla de ellos a temperaturas elevadas (González-García, 2017). Aunque el uso de aire es favorable económicamente para preparar carbón activado, su exotermicidad hace muy difícil mantener una constante temperatura durante su reacción con el carbonizado lo que conduce a que se den sobrecalentamientos localizados en la superficie del carbonizado, lo que impide que tenga lugar a una activación uniforme. Además, dada la elevada reactividad que presenta el oxígeno, su acción no se limita al ataque en el interior de la porosidad del carbonizado, sino que también es igual de agresivo en la superficie externa de las partículas lo que conduce a una gasificación externa mediante procesos de combustión, generando una porosidad pobre (Ramírez, 2018). Por esta razón, el CO_2 y el vapor de agua son los comúnmente utilizados como agentes activantes, ya que la naturaleza endotérmica de estas reacciones facilita el control de la reacción mediante un aporte continuo de calor para mantener la temperatura y así se lleve a cabo la reacción (Marsh & Rodríguez, 2006).

En la activación química, la mayoría de las veces, el precursor lignocelulósico crudo se impregna directamente con ciertos agentes químicos como H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , ZnCl_2 , NaOH y KOH . Durante este paso se controla estrictamente la relación entre el agente químico y la masa precursora, el agente de impregnación, el tiempo de temperatura y la agitación, ya que la función de los agentes deshidratantes es inhibir la formación de alquitrán y otros productos no deseados durante el proceso de carbonización (González-García, 2017). Una de las ventajas que tiene la activación química con respecto al proceso físico, es que se requieren de menores temperaturas en el proceso, lo que genera mayor control químico en la pirólisis, obteniéndose mayores rendimientos en carbones activados con desarrollo

de porosidad similares a los obtenidos con la activación física (Rodríguez & Linares, 1998).

Principales características de los carbones activados de acuerdo a su análisis. Las propiedades adsorbentes de los carbones activados están determinadas por su estructura porosa y por su naturaleza química, ya que contienen en su estructura pequeñas cantidades de heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno o nitrógeno, lo que permite que sustancias polares sean débilmente retenidas sobre la superficie del carbón activado (Sevilla, 2010). Por lo tanto, los carbones activados son caracterizados en base a los siguientes parámetros: (i) las características los carbones producidos, por medio de análisis finales, proximales o térmicos, (ii) una medida de sus propiedades texturales (área de superficie y distribución del tamaño de los poros) o capacidad de adsorción (índice de yodo, índice de azul de metileno o adsorción de fenol), (iii) química superficial, ya sea mediante análisis espectroscópico o titulación Boehm y, (iv) indicios de su micro / nanoestructura promedio (González-García, 2017). En esta investigación se enfocó en el estudio de los parámetros (i) y (ii) previamente señalados.

En primer lugar, el análisis final incluye la cuantificación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en un material (como se encuentra en los productos gaseosos de su combustión), la determinación de cenizas, en su conjunto, y el cálculo de oxígeno por diferencia (ASTM, 2015).

Luego se procede a realizar el análisis de la textura porosa. Para el cálculo del área de superficie, la teoría BET, desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller, es el método más popular para determinar el área de superficie de sólidos porosos. Sin embargo, el uso de isothermas estándar todavía se usa ampliamente (Kaneko et al., 1994). En este sentido, el área específica (S_{BET}), calculada según el método BET, la mayor parte del tiempo se ajusta en el rango de presión relativa de 0,05 a 0,25 para evitar sobreestimar o subestimar la superficie específica. El volumen total de poros se determina posteriormente a la presión relativa $p / p_0 = 0,99$ (González-García, 2017).

Los poros de los carbones activados se clasifican en tres grupos principales en función del tamaño de su diámetro, como: microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (> 50 nm). Los principales responsables de la adsorción en un carbón activado son los microporos, ya que éstos adsorben mediante procesos de llenado, además son los que contribuyen en mayor medida a la superficie específica del carbón, mientras que los mesoporos y macroporos, son los que facilitan el acceso o transporte del adsorbato a los microporos, mediante procesos de adsorción por condensación capilar (Ramírez, 2018).

Cuando no es posible realizar mediciones de adsorción / desorción de nitrógeno de los carbonos, su capacidad de adsorción proporciona una idea aproximada de la superficie disponible en el carbón activado, teniendo en cuenta que el tamaño de la molécula adsorbida es

proporcional al número de espacios físicos de adsorción disponibles. El adsorbato más comúnmente utilizado como referencia es el número de yodo, el cual se define como el número de miligramos de yodo adsorbidos de una solución acuosa por 1 g de carbón activado cuando la concentración de yodo del filtrado residual es 0.02 N (ASTM, 2014).

Otro ensayo común para determinar la capacidad de adsorción es el de índice de azul de metileno. Este se define como el número de mililitros de una disolución estándar de azul de metileno que es decolorada por 0,1g de carbón. Es una técnica utilizada para deducir el área superficial a partir de la adsorción en equilibrio bajo condiciones isotérmicas. En general, la molécula de azul de metileno, por su tamaño, no es capaz de acceder a todos los microporos; y se asocia esta propiedad a la presencia de mesoporos (Giraldo et al. 2008).

Interpretación mediante análisis estadístico de una base de datos. El término “base de datos” conceptualmente se define como un conjunto de datos relacionados entre sí que están diseñados para satisfacer las necesidades de información de una organización (Capacho & Nieto, 2017). Con el objetivo de estudiar las correlaciones entre las características de la biomasa de origen, los métodos y condiciones de carbonización y activación con las características y propiedades finales del carbón activado se aplicó los siguientes análisis estadísticos a la base de datos: análisis multivariado, análisis de componentes principales y análisis de conglomerados.

El análisis multivariante está diseñado para resumir dos columnas o más de datos numéricos. Calcula estadísticos de resumen para cada variable, así como las varianzas y correlaciones entre las variables. Las gráficas incluyen una matriz de dispersión, gráficas de estrella y de rayos. En un gráfico de matriz de dispersión, la dispersión en la fila i, columna j despliega la variable i en el eje vertical y la variable j en el eje horizontal. En la matriz, cualquier par de variables es graficado dos veces, una con la primera variable sobre el eje X y una con esa variable sobre el eje Y. La gráfica puede usarse frecuentemente para identificar aquellas variables que están altamente correlacionadas, así como puntos lejanos ocasionales (Hernández et al., 2017).

El análisis de componentes principales está diseñado para extraer k componentes principales de un conjunto de p variables cuantitativas X. Los componentes principales se definen como el conjunto de combinaciones lineales ortogonales de X que tienen la máxima varianza. Este método permite representar los datos originales (individuos y variables) en un espacio de dimensión inferior del espacio original, mientras limite al máximo la pérdida de información (Hernández et al., 2017).

En el análisis de componentes principales posee ciertas características que permiten establecer relaciones entre las variables. Una característica de interés es que cada una de las variables posee cierto grado de asociación con el

componente principal, donde la relación puede ser directa, o inversamente proporcional (Hernández et al., 2017).

Finalmente, el análisis de conglomerados es un término genérico para una amplia variedad de procedimientos con un objetivo común: la formación de clases de sujetos o de variables similares. La conglomeración o clustering es el examen de una colección de puntos y su correspondiente agrupación, de acuerdo a alguna medida de distancia. La meta es que los puntos en el mismo conglomerado estén a una pequeña distancia los unos de los otros, mientras que los puntos en conglomerados distintos estén a una gran distancia unos de otros (Lopez, 2014)

MONTAJE Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó una investigación documental, la cual se fundamentó en el estudio de 183 publicaciones presentadas en revistas indexadas de fechas 1997-2020, todas en el área de obtención de carbón activado a partir de precursores lignocelulósicos. La información o datos obtenidos fueron registrados en una base de datos elaborada en Microsoft Excel. Estos datos fueron organizados en seis (6) secciones, que se describen a continuación:

1. **Identificación de la biomasa:** nombre en inglés, clasificación (en 15 tipos, según su precedencia, por ejemplo: Cáscaras, biomasa de origen agrícola o forestal, entre otras) y traducción.
2. **Propiedades de la biomasa:** tamaño de partícula, secado, humedad, análisis inmediato y elemental, relaciones elementales (H/C, O/C y C/N) reportadas y calculadas, contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina.
3. **Condiciones del tratamiento térmico:** Tipo de tratamiento térmico, rampa de calentamiento, temperatura, presión y duración del proceso, flujo del gas de arrastre y tipo de reactor empleado.
4. **Rendimiento y propiedades (carbonización):** rendimiento, tamaño, área superficial (BET), volumen de poro total, micro poro, humedad, análisis inmediato y elemental, relaciones elementales (H/C, O/C y C/N) reportadas y calculadas.
5. **Condiciones de activación:** método, agente activante y su relación de impregnación (gramos de agente activante por gramos de carbón), rampa de calentamiento, temperatura de activación, tiempo de activación, lavado, tipo de reactor.
6. **Rendimiento y propiedades (activación):** rendimiento, tamaño, área superficial (BET), número de yodo, azul de metileno, volumen de poro total, micro poro, humedad, análisis inmediato y elemental, relaciones elementales (H/C, O/C y C/N) reportadas y calculadas.

A partir del análisis multivariado se construyeron gráficos de dispersión de las principales variables involucradas en la producción de carbón activado (condiciones del tratamiento térmico, condiciones de activación y propiedades del carbón activado) en función de la clasificación de la biomasa de origen, el método de activación (químico o físico) y la clasificación del agente activante utilizado.

Para el análisis estadístico de conglomerados y componentes principales se empleó el programa Statgraphics® Centurion Versión 18. En el análisis de componentes principales, el tratamiento de valores perdidos se realizó por pares. Para realizar la extracción, se empleó el criterio de extracción en base a un eigenvalor mínimo de 1,0. En el análisis de conglomerados o clúster se aplicó el método estadístico del vecino más lejano, usando el cuadrado de la distancia euclidiana y los datos estandarizados.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se generó una base de datos a partir de 183 publicaciones relacionadas a la producción de carbones activados a partir de precursores lignocelulósicos. De las 183 publicaciones, un 64% utilizaron activación química, el 27% utilizaron activación física y el resto otros métodos como activación química y física de manera simultánea. La misma quedó constituida por 163 biomásas diferentes que fueron clasificadas como **Algas (AL)**, **Cáscaras y Conchas (CC)**, **Estiércol (ES)**, **Fibras (FI)**, **Forestales (FO)**, **Madera (MA)**, **Hierbas (HI)**, **Paja (PA)**, **Polímeros (PO)**, **Mezclas (ME)**, **Agrícolas (AG)** y **Animales (AN)**. Las biomásas fueron sometidas a procesos de activación mediante métodos químicos o físicos. El proceso de recopilación generó una matriz de resultados de 1212 filas x 79 columnas.

De igual modo, a partir de la información recopilada, las biomásas fueron sometidas a procesos de activación con las siguientes clasificaciones de agentes activantes: **Bases alcalinas, ácidos, sales de zinc, hierro, aluminio, hierro, calcio y potasio y otros oxidantes** en los casos de activación química y **gases oxidantes**, en el caso de activación física.

Una vez obtenida la base de datos se procedió al estudio de correlaciones entre la biomasa de origen, las condiciones de carbonización y activación, y las características del carbón activado obtenido. Para ello se aplicó un análisis comparativo de métodos de activación y los distintos tipos de agentes activantes (mediante tablas comparativas y gráficos de dispersión), se realizaron análisis de componentes principales de carbones activados física y químicamente y, por último, se realizaron análisis de conglomerados para carbones activados químicamente.

Análisis comparativo de métodos de activación.

La tabla 1 presenta los valores promedios y máximos de las principales condiciones del proceso de activación y de las propiedades del carbón activado. En general se observan mayores rendimientos, área superficial y porosidad total, así como menor tiempo y temperatura de activación mediante el método de activación química.

Tabla 1. Comparación de los métodos de activación de carbones

Método de activación	Química	Física
Tiempo de activación(min)	115	121
Temperatura de activación (°C)	614,33	780,67
Rendimiento (%)	34,97 (93)	21,96 (86,9)
BET (m ² /g)	1111,69 (3333,2)	745,68 (2169)
Porosidad Total (cm ³ /g)	0,64 (2,86)	0,45 (1,63)

1. En base a promedios de la base de datos
2. Los valores entre paréntesis indican la cantidad máxima reportada en la base de datos

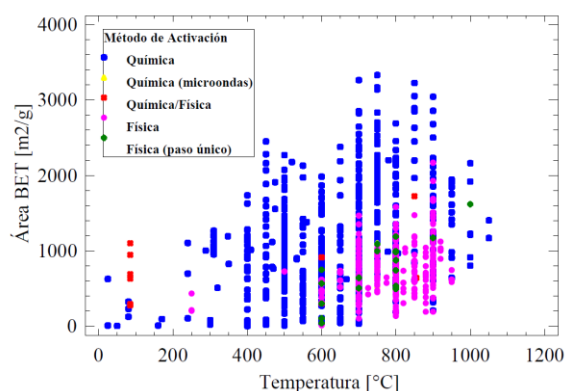


Figura 1. BET vs Temperatura de activación para los distintos métodos de activación

En la figura 1 y 2 se puede observar cómo para cada temperatura se obtienen mejores áreas superficiales y rendimientos en la activación química. De igual modo, es

importante destacar que para altas temperaturas disminuye tanto el área superficial como el rendimiento del carbón activado. Esto se debe a que las altas temperaturas pueden conducir a una transformación excesiva de sustancias reticuladas en la fase sólida a sustancias volátiles en la fase gaseosa. Así mismo, bajas temperaturas resultan en una pobre estructura porosa, debido a que la energía necesaria para iniciar la pirólisis no es suficiente generando así reacciones incompletas (Adebisi et al., 2017).

La reducción de temperatura en la activación química, es una ventaja importante debido a que reduce costos energéticos. Sin embargo, tiene sus desventajas, entre las cuales están los costos de los agentes activantes y la necesidad de realizar una etapa de lavado adicional para eliminar el agente químico (González-García, 2017).

Por otro lado, la activación física emplea agentes activantes ampliamente disponibles (dióxido de carbono y vapor) lo cual reduce significativamente los costos en la producción de carbones activado. Sin embargo, tiene asociados costos energéticos por el requerimiento de altas temperaturas en el proceso de activación (González-García, 2017). Otras desventajas incluyen, mayor temperatura de activación, un relativo bajo rendimiento y bajas áreas superficiales. En general, la selección de cierto método de activación dependerá de las características requeridas en el carbón activado, así como el presupuesto disponible.

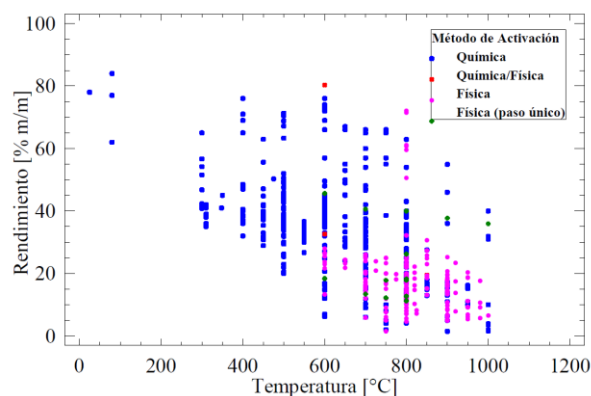


Figura 2. Rendimiento vs Temperatura para los distintos métodos de activación

Comparación de los distintos tipos de agentes activantes y biomásas. En la figura 3 se observa la relación esperada entre el área BET y la temperatura de activación: a mayores temperaturas, incrementa la superficie desarrollada, debido a la formación de los poros. Sin embargo, esto ocurre hasta alrededor de los 900 °C, ya que después el área superficial comienza a disminuir, debido a la transformación excesiva

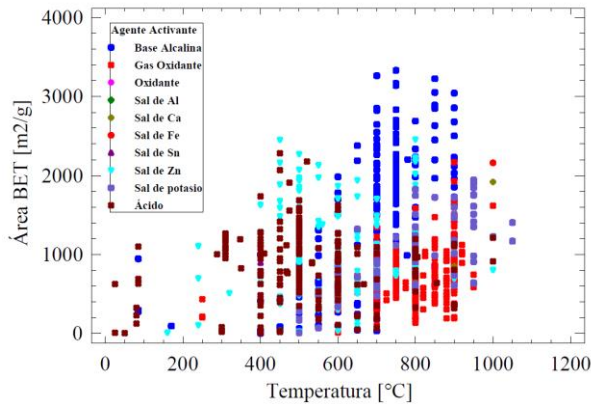


Figura 3. BET vs Temperatura de activación para las distintas clasificaciones de agente activante

de sustancias reticuladas en la fase sólida a sustancias volátiles en la fase gaseosa, tal como se mencionó previamente. Por otro lado, los carbones activados con mayor área superficial se obtienen utilizando bases alcalinas (en especial KOH y NaOH) y sales de Zn como agentes activantes, seguido de ácidos como el H_3PO_4 y H_2SO_4 (González-García, 2017). Los primeros generan áreas superficiales de hasta 3708 m^2/g .

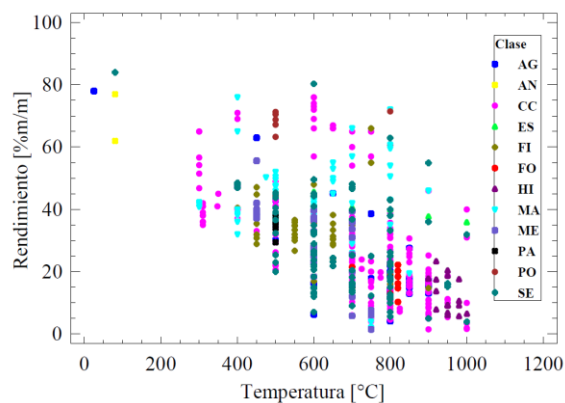


Fig. 4. Rendimiento vs Temperatura de activación para las distintas clasificaciones de biomasa

En la figura 4, se puede observar una relación inversamente proporcional entre el rendimiento y la temperatura de activación. A medida que aumenta la temperatura se pierde más humedad y materia volátil. Por otro lado, se puede observar que las cáscaras generan mejores rendimientos a menor temperatura lo cual significa un menor gasto energético (independientemente del método de activación). Además, se aprecia un alto rendimiento relativo para las biomásas de madera, debido a su alto contenido de lignina (Kaylen, et al., 2000).

Análisis de componentes principales (ACP) para carbones activados físicamente. En esta sección se estudiará la relación entre las propiedades de la biomasa, condiciones de tratamiento y propiedades del carbón activado, las cuales se describen a continuación:

1. **Propiedades de la biomasa:** Tamiz (tamaño de partícula), CF (% en peso de carbón fijo), VOL (materia volátil), CEN (cenizas), Cell (celulosa), Hcell (hemicelulosa) y Lign (lignina).
2. **Condiciones del tratamiento:** TC (temperatura de carbonización), tC (tiempo de carbonización), TA (temperatura de activación), tA (tiempo de activación) y RI (relación de impregnación, en gramos de agente activante sobre gramos de carbón).
3. **Propiedades del carbón activado:** Rend (rendimiento de carbón activado respecto a la biomasa), BET (superficie específica), Poro (volumen de poro total).

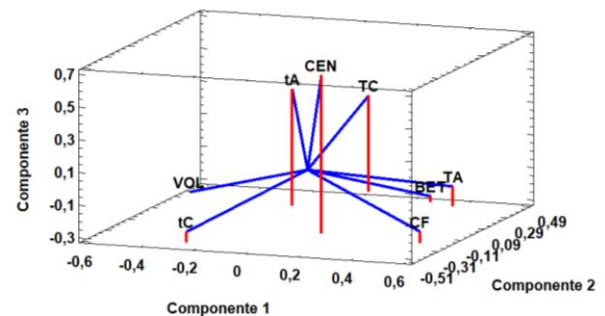


Figura 5. Análisis de componentes principales de parámetros asociados a la biomasa, carbonización y activación

En la figura 5 se muestra el ACP que describe la interacción entre las propiedades de la biomasa (análisis inmediato), condiciones de carbonización y activación (tiempo y temperatura) y propiedades del carbón activado (área BET) para procesos donde se aplicó activación física. En la componente 1, se representa la relación inversamente proporcional entre el BET del carbón activado y VOL de la biomasa. En la componente 2, existe relación proporcional entre el BET del carbón activado y TC, ambas inversamente proporcionales a tC. Además, en el componente 3 se observa una relación inversamente proporcional entre CEN de la biomasa y el BET. Por último, en la componente 4 se obtuvo una relación inversamente proporcional entre tC y tA.

Se observa que el BET se ve afectado tanto por las condiciones de activación, carbonización y materia volátil de la biomasa. La presencia de cenizas en la biomasa da como resultado peores BET, debido a que bloquean la formación de poros en la superficie (González-García, 2017).

Análisis de componentes principales (ACP) para carbones activados químicamente. La figura 6 describe la interacción entre el tamaño de la partícula de la biomasa (tamiz), condiciones de activación (tiempo, temperatura y relación de impregnación) y propiedades del carbón activado (área BET, volumen de poro total y rendimiento) para procesos donde se aplicó activación química. En la componente 1 se observa relación proporcional entre BET y Poro del carbón activado y TA. Por su parte, en la componente 2 se obtuvo una relación proporcional entre RI, BET y Poro. Mayores relaciones de impregnación agente: precursor aumentan el área superficial de carbón activado. Esto concuerda con previos experimentos (González-García et al., 2013), donde un aumento en la relación de agente alcalino dio como resultado mayor desintegración del material, favoreciendo la formación de poros y mayor área superficial.

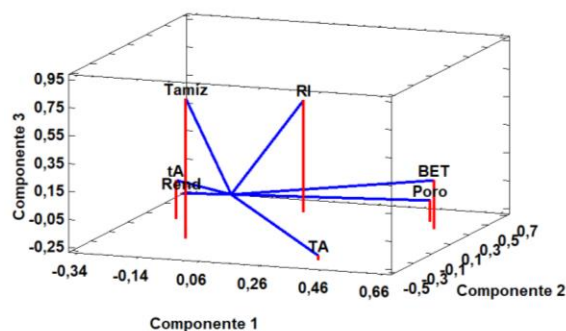


Figura 6. Análisis de componentes principales de parámetros asociados a la biomasa, condiciones de activación y propiedades del carbón activado

Por último, la componente 3 muestra relación inversamente proporcional entre RI y Rend del carbón activado. Este fenómeno concuerda con trabajos previos donde se observó que el aumento de la tasa de impregnación con ácidos y sales de zinc disminuyó el rendimiento del carbón activado (Belhachemi, 2009). Este hecho está relacionado con la degradación de las propiedades del precursor lignocelulósico (lignina, hemicelulosa y celulosa) y con la apertura de poros en el proceso de activación (Belhachemi, 2009).

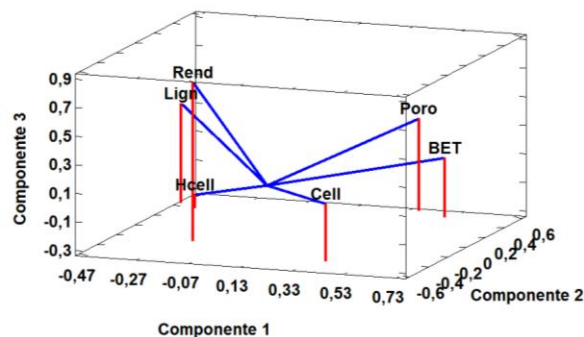


Figura 7. Análisis de los componentes principales de los tres principales polímeros de los precursores y las propiedades del carbón activado.

El ACP de la figura 7 describe la interacción entre las propiedades de la biomasa (contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina) y propiedades del carbón activado (área BET, volumen de poro total y rendimiento). En la componente 2 se aprecia una relación inversamente proporcional entre Cell y Hcell. Por otro lado, en la componente 3 se observa relación proporcional entre Rend del carbón activado y Lign en la biomasa.

La relación proporcional entre el contenido de lignina en la biomasa y el rendimiento de carbón activado concuerda con las investigaciones previas, donde se observó que la materia prima que contenía una gran cantidad de lignina dio mayor rendimiento de carbón activado que aquellas con mayor celulosa y hemicelulosa (Raveendran & Ganesh, 1998) (Kaylen, et al., 2000). Se puede apreciar en el componente 2, que los contenidos de celulosa también favorecen, aunque en menor medida, a la obtención de altos rendimientos. Esto debido a la naturaleza rígida de este polímero (Klemm, et al., 2005). Por último, se corrobora que los altos contenidos de hemicelulosa conllevan a menores rendimientos, debido a la estructura ramificada de este polímero, con cadenas laterales cortas formadas por los diferentes azúcares, lo que le confiere una naturaleza amorfa y de fácil degradación (Klemm, et al., 2005).

Análisis de conglomerados para carbones activados químicamente. La figura 8 presenta el análisis de conglomerados para la clasificación del agente activante en función del BET del carbón activado, la temperatura de activación y la tasa de impregnación del agente activante.

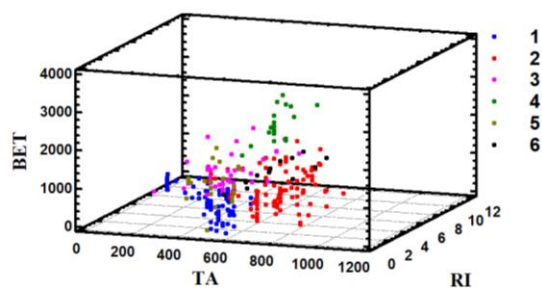


Fig. 8. Análisis de conglomerados de parámetros asociados al área superficial

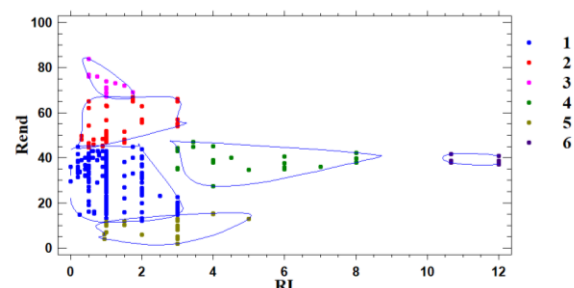


Fig. 9. Análisis de conglomerados de parámetros asociados al rendimiento

El análisis de conglomerados generó 6 agrupaciones cuyos grupos relevantes son el 1, 2 y 4. El grupo 4, conformado por un 99% de **bases alcalinas** se caracteriza por poseer altas áreas superficiales (BET). Por otro lado, el grupo 2, conformado por una mezcla de bases alcalinas (28%), y sales de potasio (35%) y zinc (20%) se caracteriza por presentar mayores temperaturas de activación y tasa de impregnación al comparar con el grupo 1, conformado principalmente por agentes activantes **ácidos**.

Inicialmente, se puede observar la proporcionalidad entre el área superficial y la temperatura de activación, independientemente del conglomerado elegido. Por otro lado, es importante destacar que los conglomerados 1 y 4 están conformados principalmente por ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potasio (KOH) respectivamente. Lo observado es acorde con lo reportado en la literatura, los carbones activados con los agentes alcalinos producen las mayores áreas superficiales ($> 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) seguido por los tratamientos con ácidos (ácido fosfórico y sulfúrico principalmente) y sales de zinc (Gonzalez-Garcia, 2007). De igual modo, en los tratamientos con bases alcalinas una mayor temperatura de activación resulta en un mayor desarrollo de área superficial (Ruiz et al., 2014).

En la figura 9 se presenta el análisis de conglomerados para estudiar la influencia de las tasas de

impregnación en el rendimiento del carbón activado. El conglomerado 3 compuesto por ácidos y sales de zinc presentan menores rendimientos a medida que se aumenta la tasa de impregnación. Se ha demostrado que altas concentraciones de cloruro de zinc han resultado en una disminución del rendimiento (Williams, et al. 2003), lo cual va de acorde a lo analizado en la figura. Otro aspecto relevante es el comportamiento del conglomerado 5 compuesto principalmente por bases alcalinas. La tendencia demuestra que se obtienen mejores rendimientos si se aumentan las relaciones de impregnación hasta alrededor de 4 gAA/gC .

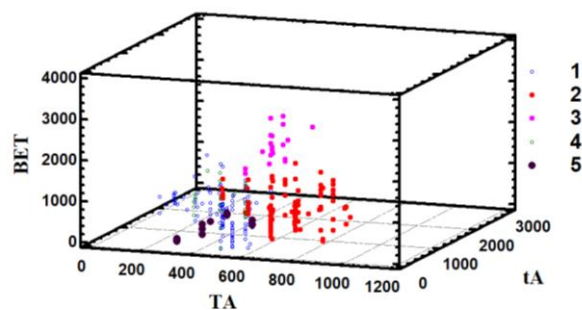


Fig. 10. Análisis de conglomerados de parámetros asociados al área superficial

El análisis de conglomerados de la figura 10 generó 5 agrupaciones cuyos grupos relevantes son el 3 y el 5. El grupo 3 conformado en un 47% por cáscaras, se caracterizó por poseer las mayores áreas superficiales. Por otro lado, el grupo 5 conformado en 92% por madera se caracterizó por poseer las menores áreas superficiales. Trabajos previos han resaltado las propiedades favorables de las cáscaras para la producción de carbón activado, estas son: una densidad sólida relativamente alta, un alto contenido de materia volátil, un alto contenido de carbono fijo y un bajo contenido de cenizas (Lua, 2004). Al analizar en la base de datos el conglomerado 3 (cáscaras y animales) se observa que las cáscaras de coco, maní y pistacho poseen altos contenidos de carbón fijo y relativamente bajos contenidos de cenizas cuando se comparan con otras clasificaciones de biomasa. Por otro lado, las bajas áreas superficiales de la madera activada químicamente tienen origen en la estructura de las astillas, la cual es bastante compacta y por lo tanto dificulta el proceso de impregnación con el agente activante (Januszewicz et al., 2020).

CONCLUSIONES

Las biomásas más apropiadas para la obtención de carbón activado son las cáscaras y conchas, debido al rendimiento elevado que se puede obtener a temperaturas

relativamente bajas. Las biomásas de madera son una buena opción, si se buscan altos rendimientos, considerando su alto contenido de lignina. La escogencia del método de activación depende del tipo de carbón que se requiera. Los mayores rendimientos, área superficiales y volúmenes de poro total, se alcanzan empleando activación química. Sin embargo, la activación física es una buena alternativa debido a los mayores costos que significan los agentes químicos y los lavados adicionales que se requieren para eliminarlos. Las bases alcalinas representan el tipo de agentes químicos más favorables para la obtención de mayores superficies específicas, seguidas de las sales de Zn y los ácidos. La temperatura es la condición de activación más relevante tanto para las superficies como para los rendimientos del carbón activado. A mayores temperaturas de activación, disminuye el rendimiento y aumenta el área, hasta ciertas temperaturas muy elevadas donde comienza a disminuir la misma. La tasa de impregnación disminuye el rendimiento en los agentes activantes de ácidos y bases alcalinas.

REFERENCIAS

- Adebisi, G.A., Chowdhury, Z.Z., Alaba, P.A., (2017). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. *J. Clean. Prod.* 148, 958–968.
- Afrane, G. and O.W. Achaw, (2007). Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbon. *Bioresour. Technol.*, 99: 6678-6682
- Ahmedna, M, W.E. Marshall and R.M. Rao, (2000). Production of granular activated carbon from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresour. Technol.* 71: 113-123.
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 1619-1640.
- ASTM D3176-15 (2015). (American Society for Testing of Materials). Standard practice for ultimate analysis of coal and coke. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM D4607-14 (2014). Standard test method for determination of iodine number of activated carbon.
- Belhachemi, M. (2009). The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity. *Université Tahri Mohammed Béchar*.
- Capacho, J., Nieto, W. (2007). Diseño de base de datos, Universidad del Norte, Área Metropolitana de Barranquilla, p. 18.
- Cortes, W.G., (2011). Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *Tecno ESUFA*. Colombia
- Cuhadaroglu D, Uygun OA. (2008) Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *Afr J Biotechnol*; 7(20):3703–10.
- Friday, O., I. Olu-Owolabi, O. Adebowale, T. Henle y U. Schwarzenbolz. (2011). Effects of nutshell hardness, chemical and polymeric compositions on porosity and adsorption capacity of nutshell-based active carbons. *Technische Universität, Dresden, Germany*.
- Giraldo, L., García, V., & Moreno, J. C. (2008). Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de Ingeniería* (27).
- Gonzalez-García, P. (2017) Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *CONACYT-Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial*, 76130 Querétaro, México.
- Harpreet Singh Kambo, A. D. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications.
- Hernandez, G., Garcia, S y Garcías, M. (2017). Estudio de correlaciones entre propiedades y condiciones del proceso de generación de biocarbón. *Universidad Simón Bolívar*. Caracas, Venezuela. pp. 3
- Januszewicz, K., Kazimierski, P., Kardas, D., (2020), Activated Carbon Produced by Pyrolysis of Waste Wood and Straw for Potential Wastewater Adsorption. *Department of Energy Conversion and Storage, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80–233 Gdansk, Poland*. pp. 11
- Kaneko K, Ishii C, Rybolt T (1994). Superhigh surface area determination of microporous carbons. *Stud Surf Sci Catal* 1994;87:583–92.
- Kaylen, M., Van Dyne, D. L., Choi, Y. S., & Blase, M. (2000). Economic feasibility of producing ethanol from lignocellulosic feedstocks. *Bioresource Technology* 72 (1), 19-32.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 3358-3393.
- Lua, A.C., T. Yang y J. Guo. (2004). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons

prepared from pistachio-nut shells. Nanyang Technological University. Singapore

Lutz, H., G. A. Romeiro, R.N. Damasceno, M. Kutubuddin and E. Bayer, (2000). Low temperature conversion of some Brazilian Municipal and industrial sludges. *Bioresour. Technol.*, 74: 103-107.

Lopez, A. Análisis de conglomerados (Cluster Analysis) (2014). Área de Metodología de las Ciencias del Comportamiento Departamento de Psicología Experimental. Universidad de Sevilla. pp., 3.

Marsh, H., & Rodríguez, F. (2006). Activated carbon. Elsevier Science, Amsterdam.

McDougall, G.J., (1991). The physical nature of activated carbon. *J South Afr. Inst Mining Metall.*, 91:109-120.

Mohamad Nor N, Lau LC, Lee KT, Mohamed AR. (2013) Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *J Environ Chem Eng*; 1:658–66.

Pendyal, B., M.M. Johns, W.E. Marshall. (1999) The effects of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbon. *Bioresour. Technol.*, 68: 247-254.

Ramírez, R.E (2018). Obtención de carbón activado granular a partir de residuos lignocelulósicos de coco, jabillo y caoba. Universidad Simón Bolívar. Venezuela

Raveendran, K. y A. Ganesh. (1998). Adsorption characteristics and poor development of biomass pyrolysis of char. *Fuel*, 77: 769-778.

Rodríguez, F., & Linares, A. (1998). Microporous structure and activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, 2-146.

Sevilla, U. (2010). Manual del Carbón Activo. Retrieved from Sevilla, U. (2010). Manual Del Carbón <http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carb%C3%B3n%20activo.pdf>.

Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. (2010) An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*; 89:913–33.

Williams PT, Reed AR (2003). Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *J Anal Appl Pyrolysis*; 70:563–77.

Yahya M. A., Al-Qodah Z, Ngah CWZ. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. *Renew Sustain Energy*