CAPÍTULO III: **El Carbón Activado una Alternativa de Tratamiento de Residuos**

III.1. Carbón activado. Generalidades

El carbón activado está formado por una estructura cristalina reticular análoga a la del grafito; es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 1.500 m^2/g de carbón (Glibota *et al.*; 2005). Los átomos de carbón pueden atraer moléculas de compuestos que causan color, olor o sabor indeseables; la diferencia con un carbón activado consiste en la mayor cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar el proceso de adsorción.

El proceso de activación logra en el carbón la multiplicación del área superficial (superficie interna) creando una estructura porosa (Figura III.1.), por ejemplo, un gramo de carbón en trozo molido muy fino al incrementar su superficie, se obtiene un área aproximada de 3 a 4 m^2, en cambio, al activar el carbón se logra multiplicar de 200 a 300 veces este valor.

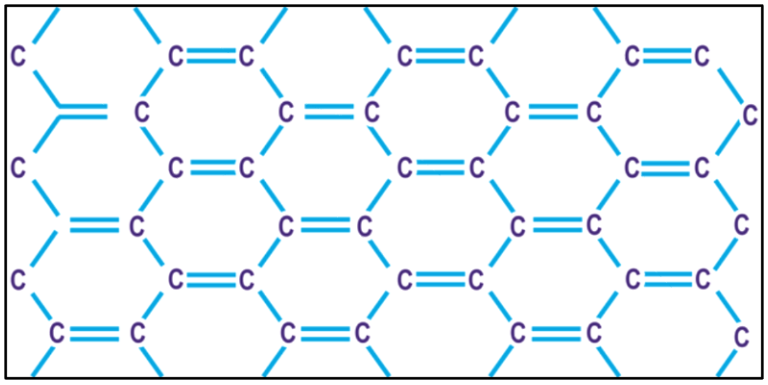

Figura III.1. Distribución de los átomos en el carbón activado (Fombuena & Valentina, 2010)

Cuando se desea remover una impureza orgánica que causa color, olor o sabor indeseable, normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla.

En general el carbón activado es un modo de nombrar a una serie de productos derivados de materiales carbonosos. Es un material que tiene un área superficial excepcionalmente alta. El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización y activación, para lograr un elevado grado de porosidad y una gran superficie interna. Es decir que es un producto obtenido a partir del carbón amorfo, mediante un tratamiento de activación con el fin de incrementar su área superficial hasta 300 veces debido a la formación de poros internos, pudiendo alcanzarse áreas de 1200-1500 m^2/g de carbón (Fombuena & Valentina, 2010).

Respecto de la estructura del carbón activo (CA), se encuentran combinados en forma de placas graníticas (Figura III.2.). Algunas investigaciones consideran que no está totalmente definida su estructura y llaman a este tipo de materiales como carbonos nanoporosos desorganizados (Dubinin, 1975). La mayoría de los modelos que representan la estructura del CA se conforman por unidades o bloques estructurales elementales, con tamaños y formas variadas, que van desde láminas simples de grafeno, fragmentos de fullerenos o fragmentos cuasi-grafíticos (Plaza, 2015; Tascón, 2007).

Las placas están separadas, tienen distintas orientaciones y existen espacios entre ellas, que se denominan poros, que brindan al carbón activo su principal característica, una gran área superficial, y por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales está entre 500-1500 m^2/g. El CA es un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

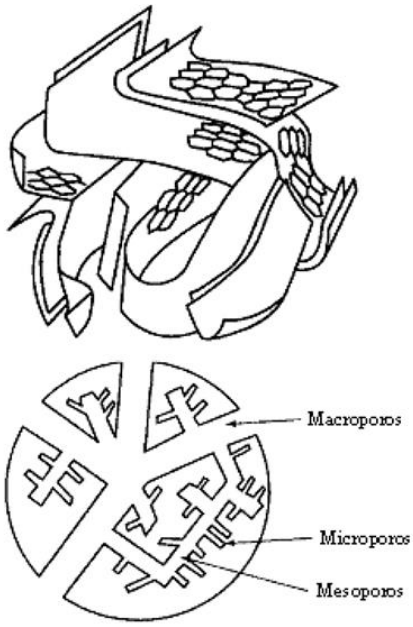

Figura III.2. Estructura porosa del carbón activo (Stoeckli *et al.*, 1990).

Según la nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los poros se clasifican según su tamaño, tomando como referencia la boca de poro, en microporos ($\Phi < 2$ nm), mesoporos ($2 < \Phi < 50$ nm) y macroporos ($\Phi > 50$ nm) (Sing *et al.*, 1985). En la Figura III.2. se representa esquemáticamente la estructura porosa que presentan comúnmente los carbones activos y sus diferentes tamaños.

Los precursores del CA frecuentemente son materiales procedentes de biomasa vegetal y se obtiene por carbonización y activación, son materiales orgánicos como, madera, huesos, cáscaras de semillas de frutos, hullas, lignitos, turbas y hasta neumáticos en desuso y lodos de depuradoras, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intra-particular.

La capacidad de adsorción del carbón se basa en el concepto de adsorción como un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como *Fuerzas de Van Der Waals*. Por lo tanto, al ser un fenómeno que ocurre en la superficie mientras mayor sea el área superficial disponible en un sólido, se comportará como un mejor adsorbente.

La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos. La actividad del carbón activo en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado. Su capacidad absorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie se relacionan con la existencia de centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía (Paredes Doig, 2011; Martin Martínez, 1990).

Por medio de difracción de rayos X, se pueden distinguir dos tipos de estructuras porosas para el carbón activado (Fombuena & Valentina, 2010):

- El primer tipo de estructura está formado por microcristales que en dos planos son semejantes al grafito constituido por capas paralelas de átomos de carbono ordenadas hexagonalmente. La diferencia con el grafito es que su estructura no es igual en el tamaño y el ordenamiento espacial de las capas (Figura III.3.).
- El segundo tipo de estructura se describe como un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados como resultado del ordenamiento al azar de las estructuras bencénicas condensadas que se forman durante la carbonización. Entre los microcristales que constituyen el carbón, existen huecos o espacios vacíos que se denominan poros. El área superficial total de estos poros, incluida el área de sus paredes, es muy amplia siendo la principal razón de su gran capacidad de adsorción.

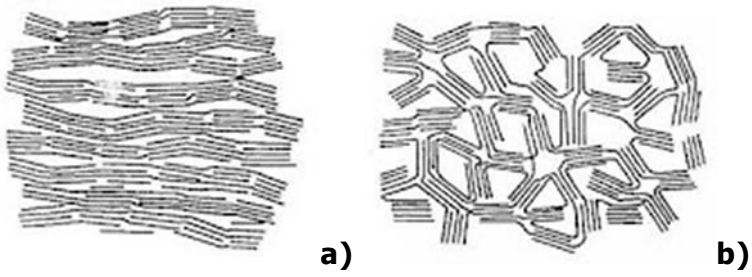

Figura III.3. Representación gráfica de: a) estructura del grafito y b) estructura del carbón activado (Franklin, 1951)

En el proceso de activación se abren espacio entre los microcristales por eliminación de gases de diferentes compuestos orgánicos, formándose huecos.

El CA tiene una amplia variedad de tamaños de poro llamados poros de adsorción y poros de transporte. Los primeros son espacios entre placas grafíticas con una separación entre una y cinco veces el tamaño del diámetro de la molécula a adsorber y en este caso las láminas están muy cerca entre sí para adsorber al adsorbato y retenerlo fuertemente.

Los poros de mayor tamaño que los de adsorción se llaman de transporte y poseen un amplio rango de tamaño (desde grietas hasta 0,1 mm). Este tipo de poro solo exhibe una placa o lámina de carbono por lo cual tiene menos fuerza para retener al adsorbato y actúan como caminos de difusión adonde circula la molécula hacia los poros de adsorción en donde las fuerzas son suficientes para retenerlo (Román Suero, 2009).

III.2. Carbón activado y avances hasta la actualidad

Las propiedades adsortivas fueron investigadas por primera vez en 1773 por el químico Karl Wilhelm Scheele, analizó la capacidad de adsorción de diversos gases por carbonizados logrados a partir de diferentes materias primas. Luego Lowitz, realizó experimentaciones donde demostró la capacidad de los carbones para decoloración de disoluciones acuosas. En el siglo XIX se aplicó originalmente este material para refinación del azúcar (Young & Crowell, 1962).

El estudio de mayor relevancia fue el realizado por Ostrejko en 1900, que aplicó el proceso de activación a los carbonizados, promoviendo así la producción de los CA a nivel industrial. (Fanto Works, Austria, 1911). Empleó para la activación cloruros metálicos o gases como dióxido de carbono y vapor de agua. Entre 1914 y 1918, durante la primera guerra mundial, se avanzó logrando CA capaces de proteger a los soldados de los gases tóxicos, evolucionando hasta el desarrollo de las máscaras antigases.

La Revolución Industrial trajo aparejada el incremento en el uso de los CA y se diversificaron aún más sus aplicaciones, tales como potabilización del agua (Lowell *et al.*, 2004), en la industria farmacéutica y química y como

catalizador, en sistemas de control de contaminación en industrias y automotores (Cazorla *et al.*, 1996), por sus propiedades eléctricas en electrodos de baterías y en la actualidad en dispositivos de almacenamiento de energía (supercondensadores), (Lozano Castelló *et al.*, 2002) y de gases tales como metano, hidrógeno y dióxido de carbono (Plaza, 2015, Brunauer *et al.*, 1938).

III.3. Precursores del carbón activado

En general, existen entre las fuentes de producción de carbón activado, los productos agrícolas o los productos lignocelulósicos (Medina *et al.*, 2017; Ahmadpour & Do, 1997). El carbón activado comercial se utiliza principalmente como precursores, petróleo resinas, madera (Altenor *et al.*, 2009), carbón, turba y lignita que son muy caros y no renovables (Ahmedna *et al.*, 2000).

En la actualidad los precursores que se utilizan frecuentemente para la producción de CA son los residuos agrícolas y agroindustriales ya que son subproductos de naturaleza lignocelulósica. Estos residuos están formados por componentes mayoritarios tales como hemicelulosa, celulosa y lignina como están representados en la figura III.4.

La celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra. Consiste en cadenas lineales de celobiosa (D-glucopiranosil-β-1,4-D-glucopiranosa) de aproximadamente 10.000 unidades glicosídicas en celulosa nativa de fibras madereras en donde representan más de 50 % del peso. En la célula vegetal gran parte de la celulosa está presente como microfibrillas empaquetadas muy densamente (figura III.4.). Poco se conoce sobre la regulación de este plegamiento. Contiene zonas amorfas y cristalinas. Las cadenas en la zona amorfa son susceptibles a bioconversión (celulasas), (Prinse, 2010).

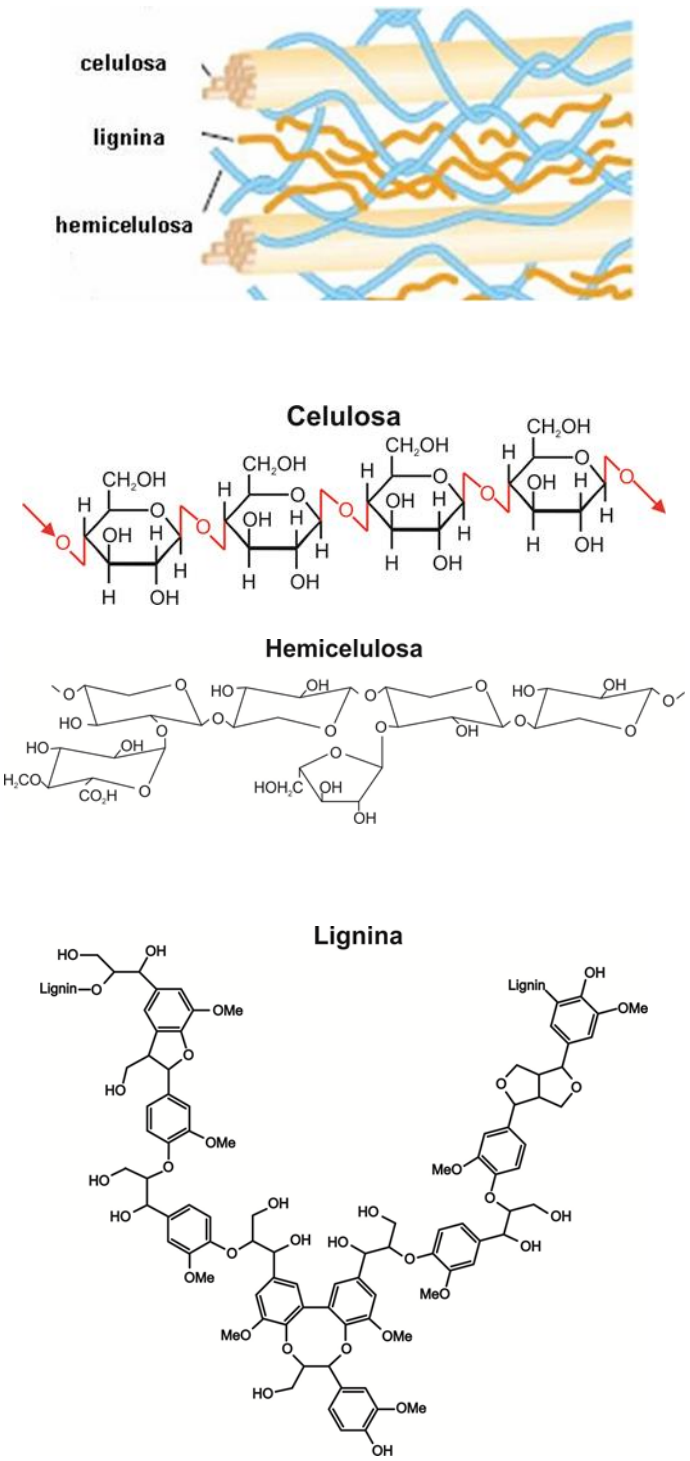

Figura III.4. Representación gráfica de los componentes mayoritarios de los residuos o subproductos lignocelulósicos (Eldred, 1992).

Las hemicelulosas son difíciles de clasificar, son polisacáridos con grupos heterogéneos. Tienen un grado de polimerización entre 100 y 200 en fibras madereras. Son insolubles en agua, pero en medio alcalino se disuelven. En general las plantas herbáceas suelen contener más hemicelulosas y menos ramificados. Los autores no siempre clasifican las hemicelulosas de la misma forma. Se pueden clasificar según la cadena principal en xilanos (Xyl), xiloglucanos (XyG), mananos y glucomananos (Scheller, 2010). La función principal es su interacción con la celulosa y lignina para proporcionar rigidez a la pared celular. Las cadenas de hemicelulosas se asocian con las microfibrillas de celulosa tras su carácter polar (puentes de hidrógeno).

La lignina representa entre 25 y 33 % de la biomasa en madera de especies coníferas y entre 18 y 34 % de frondosas (Aitken *et al.*, 1988). Detrás de celulosa y hemicelulosa, es el tercer biopolímero más abundante en la Tierra. Este polímero se encuentra principalmente en la lámina media de la pared celular y en las capas de la pared celular, con las hemicelulosas forman un matriz alrededor de las microfibrillas de celulosa.

La lignina es de vital importancia para el organismo vegetal. Desempeña funciones en el transporte de agua, nutrientes y metabolitos en el sistema vascular facilitado por sus propiedades como estructura macromolecular. Su hidrofobicidad junto con el nivel de entrecruzamiento con los polisacáridos es importante para la permeabilidad de los poros entre las células vegetales.

La composición química de la lignina (biopolímero) consiste principalmente en tres tipos de unidades repetitivas: cumaril (CU), guaiacil (G) y siringil (S). Son derivadas de los denominados monolignoles, los alcoholes *p*-cumárico (4-hidroxicinamílico), coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinamílico) y sinapílico (4-hidroxi-3,5-dimetoxi-cinamílico). Son los precursores en la biosíntesis de lignina.

Las propiedades de adsorción del carbón activado están directamente relacionadas con su calidad (superficie específica, distribución del tamaño de los

poros) en otras palabras con la naturaleza de la materia prima y el proceso de elaboración.

La materia prima empleada debe estar formada por un alto contenido de carbono, se utilizan frecuentemente maderas, aserrín, cascaras, semillas, llantas entre otros materiales que figuran en la tabla III.1. (Rincón Silva, 2016; Asimbaya *et al.*, 2015; González *et al.*, 2015; Yahya *et al.*, 2015; Castrillón *et al.*, 2012; Sugumaran *et al.*, 2012; Peña *et al.*, 2012; Cagnon *et al.*, 2009; Yepes *et al.*, 2008; Luna *et al.*, 2007; Malik *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2002; Tsai *et al.*, 2001; López *et al.*, 1996)

Las mejores materias prima empleadas para obtener el CA contienen mínima cantidad de materia inorgánica, tienen una vida de almacenamiento larga, son resistentes y se pueden producir a un bajo costo y por lo tanto generar un producto de buena calidad.

Frecuentemente lo que encarece el producto son los elevados requerimientos energéticos en su procesamiento, los cuales se ven compensados respecto de la economía del proceso si se utilizan materias primas baratas y disponibles como son los residuos biomásicos.

Los antecedentes de investigaciones sobre el empleo como precursores los residuos de la cadena productiva del olivo para la obtención de carbones activados se reporta diferentes metodologías en el proceso de obtención especialmente en lo referido a la etapa de activación (Plaza, 2015; Ahmedou, 2012; Martínez Fierro, 2012; Román Suero, 2009).

El contenido de carbono de estos tipos de productos derivados de la producción y residuos agrícolas en comparación con la antracita, carbón y turba, el rendimiento del carbón activado se espera que sea menor. Sin embargo, su menor costo da un impacto significativo más que su menor rendimiento (Malik *et al.*, 2006). El alto contenido de materias volátiles que existe en la biomasa, ha sido ideal para producir una estructura altamente porosa en el carbón activado (Lua *et al.*, 2006). El uso de los productos finales de los desechos, en particular el carbón activado, y el aporte económico que se puede derivar de estos productos útiles, pueden compensar los costos del tratamiento y la eliminación (Williams & Reed, 2006, 2003).

Tabla III.1. Precursores de origen vegetal de carbones activados (Plaza, 2016)

Residuos de la industria alimentario	
Huesos de frutas	Aceituna, palta, durazno, cereza, ciruela dátil, mango, melocotón.
Cáscaras de frutos secos	Almendra avellana, coco y nueces, ciruela.
Cáscaras blandas	Palta, granada, naranja, plátano, yuca, maíz y sandía.
Semillas	Naranja, guayaba, palma y colza.
Pasta de procesado	Linaza, mosto de vinagre, pulpa de manzana.
Fibras	Coco, plátano, palma, yute.
Residuos del sector agrícola y de la madera	
Tallos y hojas	Pajas de cereales (trigo), girasol, algodón, cáñamo, esparto, bambú, bagazo de caña de azúcar, maíz , tabaco, vid, kenaf, yute, te
Madera	Corteza de árboles y/o aserrín (eucalipto abeto, pino, acacia, encima olivo, palma)
Residuos industriales y municipales	
Residuos de materiales procedentes de compuestos orgánicos	Plásticos, neumáticos y breas, papel, cartón, residuos de la industria de la celulosa, del encurtido de pieles de la industria textil.
Residuos inorgánicos	Lodos de depuradoras, lodos de la industria siderúrgica, cenizas volantes carbón mineral

III.4. Proceso de obtención del carbón activado

Diferentes procesos para la preparación de carbón activado fueron desarrollados hasta la actualidad como el tratamiento químico y el tratamiento físico (Jun *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2001;)

En el tratamiento físico, los precursores son primero carbonizados seguidos de la activación por vapor o dióxido de carbono, significa que la activación física implica dos pasos: etapa de carbonización o pirólisis y etapa de activación.

Por otro lado, en el tratamiento químico, los precursores son impregnados por un agente activante, seguido por un proceso de calentamiento bajo una atmosfera inerte (Vicinisvarri *et al.*, 2014; Hayashi *et al.*, 2002).

III.4.1. Carbonización o pirólisis

Las temperaturas alrededor de los 600 a 800 ºC: métodos termoquímicos emplean el calor como fuente de transformación de la biomasa. En el caso del proceso de carbonización o pirólisis, consiste en un tratamiento térmico en atmósfera inerte (sin aditivos químicos ajenos al material)

De acuerdo a McDougall (1991), el propósito de la carbonización es el de eliminar contenido del material volátil de partida para convertirlo en un carbón con alto contenido de carbono fijo para el propósito de activación. En la carbonización, los átomos de carbono se reordenan como grafíticos. Los pasos de la activación física por oxidación de vapor implican. preoxidación, pirólisis y formación de vapores. En la preoxidación, el aire se diluye a la mitad usando nitrógeno inicialmente. Es de suma importancia reducir la concentración de oxígeno para evitar el aumento de la temperatura de la reacción térmica entre el oxígeno y el carbón. Por lo tanto, el paso de preoxidación podría minimizar la formación de carbón y aglomeración durante la etapa de pirólisis (Cal *et al.*, 2000).

Los materiales lignocelulósicos a temperaturas entre los 170 ºC y los 650 ºC, empiezan a tener la ruptura pirolítica de los enlaces existentes entre el carbono y los heteroatomos principalmente hidrogeno, oxígeno y en menor medida azufre y nitrógeno (Mackay & Roberts, 1982). Son eliminados como gases permanentes (monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrógeno entre otros y agua) o alquitranes (especies de elevado peso molecular, volátiles a las temperaturas de carbonización pero que condensan a temperaturas menores) formándose un residuo sólido con un elevado contenido en carbono denominado carbonizado o char que en función de la temperatura final alcanzada puede contener un 80 a 90 % de carbono.

La materia prima descompuesta por pirólisis genera tres fracciones de diferentes productos: carbonizado (15 al 20 % en peso), alquitranes (60 al 65 % en peso) y gases (20 al 25 % en peso). Es decir, si se quiere preparar CA resulta conveniente maximizar la obtención del carbonizado.

El análisis del proceso de pirólisis de materiales lignocelulósicos es extremadamente complejo, lo cual está fundamentado en la complejidad química y estructural de las macromoléculas orgánicas que lo constituyen (Higuchi *et al.*, 1990). En general estas moléculas complejas se pueden clasificar en tres grandes grupos: hemicelulosa, celulosa y lignina, son diferentes entre sí y su comportamiento termoquímico también difiere.

Las reacciones de deshidratación, despolimerización, rotura de enlaces y formación de nuevos enlaces se llevan a cabo a diferentes temperaturas. La hemicelulosa es la menos estable térmicamente degradándose rápidamente entre 200 a 350 ºC (Shen *et al.*, 2010). La celulosa es más estable, pero se degrada rápidamente entre los 300 y 400 ºC (Gaojin *et al.*, 2013). Por otro lado, la lignina se descompone lentamente en un intervalo amplio de temperaturas de 300 a 400 ºC (Lou & Wu, 2011). Desde el punto de vista del rendimiento del carbonizado son mejores precursores los residuos con elevado contenido de lignina. Se puede observar en la figura III.5 que a 600 ºC la carbonización tiene diferentes rendimientos siendo el mejor el correspondiente a la lignina.

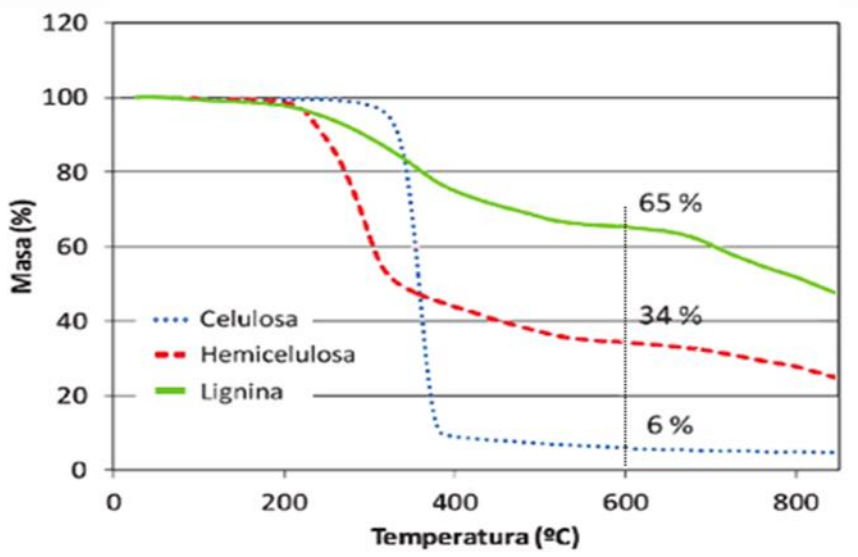

Figura III.5. Representación adaptada del análisis termogravimétrico de componentes poliméricos de lignocelulosa (Fernández González, 2015).

Además de la formación de alquitranes y volátiles, se da un proceso de condensación mediante el cual los átomos de carbonos insaturados proveniente de la ruptura de enlaces, se unen entre sí formando láminas aromáticas a partir de 600 ºC. Las láminas generadas sin disposición geométrica permiten durante su crecimiento, que se apilen formando microcristales a partir de los 800 ºC, los cuales se unen con sus vecinos mediante enlaces entrecruzados de forma desorganizada con espacios libres que conforman los poros (Quintana, 2000).

Los poros se encuentran frecuentemente rellenos total o parcialmente lo que impide la capacidad de adsorción por lo que resulta necesaria la posterior etapa de activación para eliminar los depósitos de alquitranes.

El proceso de condensación y crecimiento de las láminas grafíticas, produce un carbonizado con mayor resistencia, propiedad deseable para sus aplicaciones industriales, y esto se logra con temperaturas de carbonización mayores (Daud *et al.*, 2000; Oberlin, 1984). Sin embargo, se debe evitar la excesiva condensación por que disminuye el tamaño de los poros afectando la reactividad del material.

El producto de la pirólisis está influenciado fuertemente por la velocidad de calentamiento y la temperatura final. A velocidades de calentamiento bajas se obtienen bajo contenido de compuestos volátiles y se conserva la estructura original, además hay que tener en cuenta que la temperatura final determina el rendimiento y el aspecto de la superficie del carbón (Byrne & Nagle, 1997; Soltes & Elder, 1981).

III.4.2. Activación

Desde época de Otrejko la preparación de los CA se lleva a cabo en base dos métodos distintos. El primer método es la activación física que utiliza el efecto oxidante de algunos gases tales como el dióxido de carbono, vapor de agua y aire entre otros con temperaturas de trabajo elevadas del orden de 800 a 900 ºC salvo en el caso de aire, en materia prima previamente carbonizada.

El segundo método es la activación química, tiene como fundamento la acción deshidratante de ciertos compuestos químicos tale como el cloruro de

cinc, ácido fosfórico, hidróxido de potasio, aplicado sobre el material sin ningún tratamiento previo. La figura III.6 muestra las dos metodologías de obtención de carbón activado

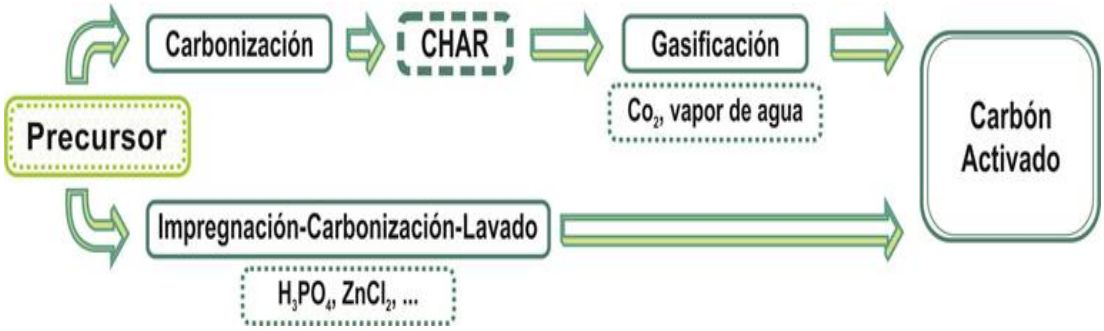

Figura III.6. Metodologías de activación para la preparación de carbones activados. (Rodríguez Reinoso, 2007)

III.4.2.1. Activación Física

La activación física es una reacción gas-sólido de gasificación temperaturas elevadas donde se produce una interacción entre los gases oxidantes con los átomos de carbono del carbonizado, y son evacuados de la estructura como monóxido o dióxido de carbono (Plaza, 2015). Los agentes activantes se aplican a temperaturas entre 700 a 1.000 ºC, con variaciones de tiempo entre 12 hs. a 30 min. (Van HeeK & Mulhen, 1985).

Los gases oxidantes reaccionan con el carbono según las siguientes ecuaciones:

$C + H_2O \leftrightarrows H_2O + CO$ $\Delta H = +118$ kJ/mol

$C + CO_2 \leftrightarrows 2\,CO$ $\Delta H = +162$ kJ/mol

$C + O_2 \leftrightarrows CO_2$ $\Delta H = -393$ kJ/mol

$C + \frac{1}{2}\,O_2 \leftrightarrows CO$ $\Delta H = -111$ kJ/mol

La naturaleza entálpica de los agentes activantes son muy importantes. Tal es el caso de la reacción con oxígeno que es exotérmica favorecida desde el punto de vista termodinámico en cualquier rango de

temperaturas para la activación, en cambio las reacciones con dióxido de carbono y vapor de agua son de naturaleza endotérmica y por esta causa necesitan temperaturas altas para que sean adecuadas termodiná-micamente.

El empleo de oxígeno parece más favorable termodinámicamente para la obtención de CA y desde lo económico también, pero su exotermicidad dificulta mantener una temperatura adecuada en la reacción con carbono, lo que se traduce en sobrecalentamientos localizados en la partícula del carbonizado, impidiendo la activación de manera uniforme y siendo agresivo en la superficie externa de las partículas favoreciendo la gasificación y sin generación de suficiente porosidad. Por este motivo el aire es el activante menos empleado. Los más empleados son el dióxido de carbono y el vapor de agua, dado que la naturaleza endotérmica de sus reacciones facilitan su control (Linares Solano *et al.,* 1998), a pesar de que se requiere un aporte continuo de calor para que se verifique la reacción se utilizaron diferentes tipos de horno, siendo los hornos rotatorios o de lecho móvil frente a los de lecho fluidizado, los más adecuados, generando condiciones menos agresivas para las partículas de carbonizado y se obtiene CA con un tamaño de partícula adecuado (Marsh & Reinoso, 2006).

En la activación se ha observado diferencias en el desarrollo de la porosidad y este comportamiento depende directamente del gas empleado como activante. En el caso de vapor de agua, este produce un marcado ensanchamiento de la microporosidad lo que da lugar a la formación de supermicroporos y mesoporos. En cuanto al dióxido de carbono también desarrolla microporosidad. Este procedimiento se debe al efecto inhibidor en la reacción de gasificación que origina el hidrógeno proveniente de la activación con vapor de agua (Velázquez Trujillo *et al.*, 2010). Un efecto similar se podría dar con el CO en la activación con CO_2, pero en el vapor de agua se manifiesta una difusión activada en la molécula del agua que dificultan su entrada en la microporosidad estrecha y por lo tanto su ensanchamiento (Alcañiz Monge *et al.*, 1994).

Las dos consideraciones importantes en la activación física son: la selección del activante y el tiempo de residencia para definir la porosidad y las potenciales aplicaciones de los carbones activados.

La temperatura es otro aspecto a tener en cuenta y generalmente se consideran temperaturas en el rango de 800-900 ºC, porque cuando se trabaja a menores temperaturas aumenta el tiempo de residencia y las reacciones se tornan lentas. Pero en este caso puede que la reacción tenga lugar en el exterior de las partículas asumiendo el posible riesgo de quemado sin desarrollo de porosidad neta (Alcañiz Monge, *et al.*, 1994).

Además, la presencia de cenizas (materia inorgánica) en el carbonizado puede perturbar el proceso de gasificación afectando la reactividad y finalmente el tipo de porosidad desarrollada (Linares Solano, *et al.,* 1991).

En síntesis, los factores de mayor relevancia en el desarrollo de la porosidad de un CA que se identificaron son los siguientes:

a) tipo de agente activante,

b) cristalinidad y sitios activos,

c) la presencia de impurezas inorgánicas y

d) la difusión de los gases activantes a los sitios activos.

III.4.2.2. Activación química

Los carbones activados obtenidos a partir de activación química se logran a partir de un tratamiento químico. En este tratamiento, sea con cloruro de zinc, ácido fosfórico u otros reactivos químicos, la materia prima se transforma en carbón adquiriendo propiedades con una gran actividad y poder de adsorción. El proceso de activación química es aplicado directamente a la materia prima, a diferencia de la activación física donde tiene que haber una carbonización previa a la activación. Se obtiene mezclando la materia prima, diferentes tipos de biomasa seca, con un agente químico como activante, principalmente cloruro de zinc o ácido fosfórico. La carbonización/activación se realiza en una retorta con una temperatura de tratamiento entre 500 a 900 °C; a temperaturas altas, la activación es mayor. Concluido el proceso, se descarga y se enfría y se lava el carbón para recuperar el agente activador y neutralizar el pH. Luego el CA se filtra y se seca. Los procedimientos químicos de activación son obtenidos por impregnación empleándose sustancias deshidratantes como el cloruro de zinc, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico,

sulfuro de potasio, sulfatos de magnesio y sodio, etc. Al igual que el cloruro de zinc, el ácido fosfórico actúa sobre la materia prima, deshidratándola y combinándose con los compuestos oxigenados e hidrogenados, para dar agua como subproducto. Esta reacción favorece la activación, pues habrá menor cantidad de material volátil incorporado en la estructura del carbón. Los reactivos se mezclan con la materia prima, teniendo en cuenta un tiempo y temperatura de reacción apropiados.

Al inicio del tratamiento se origina la carbonización y consecutivamente la activación, produciendo gases oxidantes y la degradación de las moléculas orgánicas, por deshidratación, restringiendo así la formación de alquitrán (Radovic, 1996). La activación química con cloruro de zinc fue el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad, debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del cloruro de zinc, no obstante, algunos países como China siguen usando este método. La activación química con ácido fosfórico prácticamente ha desplazado al cloruro de zinc y los precursores en este tipo de activación son en su mayoría, residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.)

La activación con ácido fosfórico implica las siguientes etapas:

I. Mezcla del precursor con ácido fosfórico.

II. Tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 100 y 200 ºC, manteniendo la temperatura aproximadamente 1 hora, seguido de un nuevo tratamiento térmico hasta 400-500 ºC, manteniendo esta temperatura en durante 1 hora.

III. Lavado, secado y clasificación del carbón activado.

La activación química con hidróxido de potasio se desarrolló durante los años 70, para producir los denominados carbones superactivados, con superficies específicas del orden de los 3000 m^2/g. A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles para la activación con hidróxido de potasio son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc.

En esta activación el hidróxido de potasio se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física, en proporciones entre 2:1 y 4:1. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero a temperaturas bajas, pero superiores a los 200 ºC, se utiliza sólo para evaporar el agua y dispersar el hidróxido de potasio y el segundo entre 700 y 900 ºC (Bansal *et al.*, 1988).

Una de las principales funciones del agente activante es facilitar la deshidratación del esqueleto macromolecular carbonoso influenciando en la fase pirolítica del proceso, minimizando la formación de alquitranes y gases y mejorando el rendimiento. La relación entre el peso del agente activante y el precursor es uno de los factores que también se relacionan con el rendimiento y con la porosidad desarrollada.

La atmósfera de activación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia poseen alto grado de influencia en el producto final obtenido. Normalmente la reacción de activación química se realiza en atmosfera inerte, dependiendo del tipo de activante y del precursor la mezcla, puede realizarse entre 450 ºC y 600 ºC, siendo esto último una ventaja respecto de la activación física, la cual requiere altas temperaturas (Kalderis *et al.*, 2008)

El producto final logrado con esta metodología es similar al de la activación física, pero con mayores rendimientos, la desventaja está en la necesidad de una etapa posterior de lavado del carbonizado, con el fin de eliminar restos del agente activante, generando grandes volúmenes de efluentes difíciles de tratar.

A nivel industrial se prefiere no emplear compuestos químicos para la activación es decir se prefiere la activación física que resulta más económica, menos contaminante y ocasiona menos problemas de mantenimiento de los hornos.

III.5. Propiedades de los carbones activados

La textura involucra tres términos generales: superficie específica, distribuciones de porosidad y establecimiento de la porosidad propiamente dicha

en cada adsorbente. Las tres características enunciadas anteriormente pueden integrarse en único término, porosidad, ya que este término contiene y completa a los otros dos. La cuantificación de la porosidad únicamente es posible en términos de superficie específica y distribuciones de tamaños de poros. Por ello, se utiliza el término porosidad para la cuantificación general de la textura de los sólidos (Martín Martínez, 1990) y en particular de los CA.

Los materiales porosos de elevada área superficial presentan superficie externa e interna. La superficie externa es el envoltorio geométrico de partículas discretas o aglomerados. Existen dificultades para determinarla, lo cual se fundamenta en que a nivel atómico las superficies sólidas no son completamente lisas, y para su determinación se deben considerar las prominencias y grietas que presenten mayor anchura que profundidad (Martínez Fierro; 2012). En el caso del CA, los mesoporos y los macroporos constituyen la superficie externa del material (responsable de menos del 10 % de la superficie específica), y juegan un papel importante en los procesos de adsorción, ya que actúan como caminos de transporte hacia la porosidad más estrecha. Por su parte, la superficie interna abarca todos los poros, cavidades y grietas en las paredes que sean más profundas que anchas y que sean accesibles a la adsorción. Los microporos constituyen la parte principal de la superficie interna de un CA (responsables del 90 % restante de la superficie específica), y contribuyen de forma fundamental a su capacidad de adsorción. Se llenan a presiones relativas muy bajas, debido a la proximidad de sus paredes. En la práctica, esta categorización depende de los métodos de evaluación y de la naturaleza de la distribución del tamaño de los poros (Sing *et al.*, 1985).

Los grupos funcionales superficiales presentes en los CA definarán sus propiedades ácido-base y sus propiedades hidrofóbicas. Los grupos oxigenados son los más relevantes y abundantes en la superficie del carbón (Rodríguez Reinoso, 1998; Suárez *et al.*, 1999). Estos grupos se forman como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción. La cantidad y naturaleza de estos grupos varía en función del grado de oxidación (Radovic *et al.*, 1996). La Figura III.7. muestra los distintos grupos

superficiales oxigenados que puede presentar un carbón activo (a) y su cambio de carácter según los grupos funcionales presentes (b).

Los grupos superficiales tipo ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos o fenoles confieren carácter ácido a los carbones activos (León & Radovic, 1994). Además, la presencia de grupos superficiales tipo quinonas, pironas y cromenos, le proporcionan carácter básico.

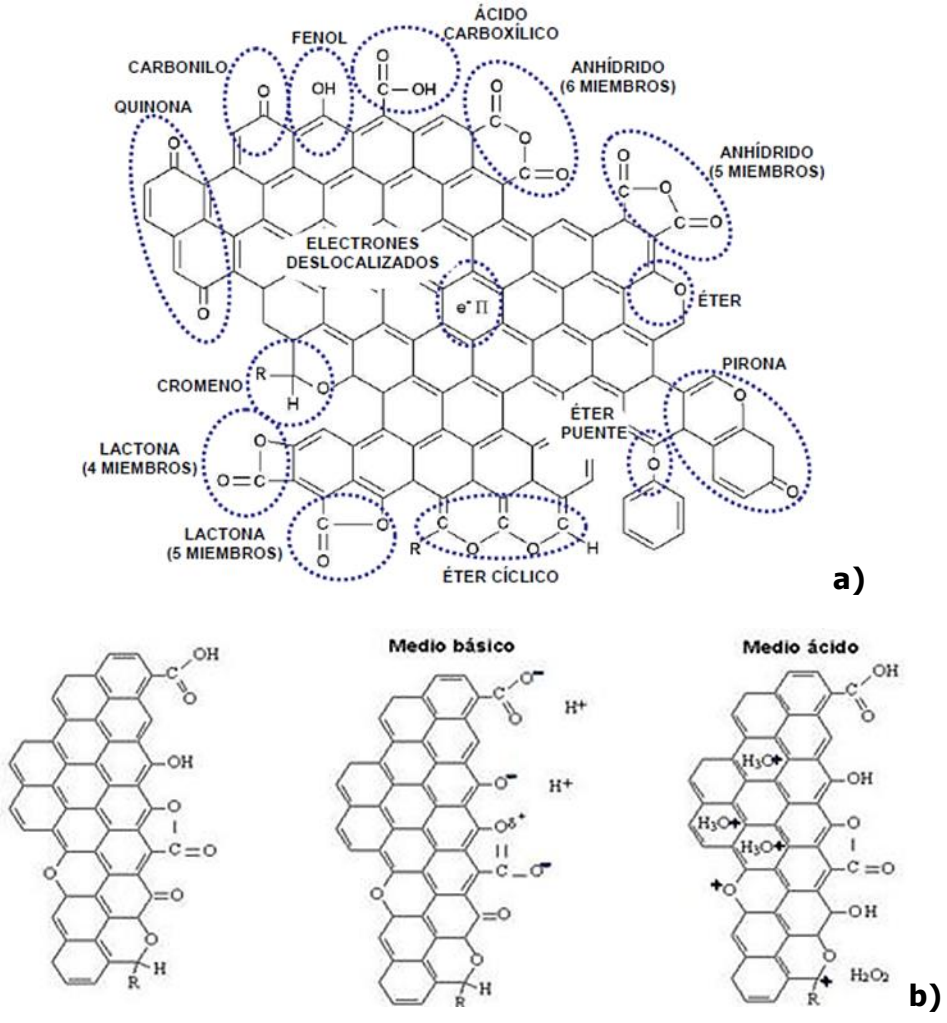

Figura III.7. a) Carbones activados y los grupos funcionales oxidantes, b) Carácter de los carbones activados (Rey, 2010)

Existen áreas del CA que presentan centros ricos en electrones, como es el caso de los defectos estructurales, que también confieren basicidad a estos

materiales y además en los planos basales del CA aparecen electrones π deslocalizados (Suárez *et al.*, 1999). Por lo general, la superficie del carbón activo es de carácter hidrófobo. Sin embargo, la presencia de grupos superficiales oxigenados, como ácidos carboxílicos o fenólicos, confieren un carácter hidrofílico a la superficie.

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

Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. Se tiene un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón, si pH > pHPZC, por el contrario, si pH < pHPZC se cuenta con una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Debido a que modificar el pH de los efluentes contaminantes es complejo se prefiere optimizar la química superficial del carbón activado para eficientizar la adsorción (Cutiño *et al.*; 2016).

Son dos las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención.

La gran superficie interna que posee es la que confiere su la elevada capacidad de adsorción de sustancias, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido. Además, el carbón activado tiene

escasa especificidad ante un proceso de retención, es un adsorbente universal. No obstante, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto peso molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes), mientras que sustancias como nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no son retenidas por el carbón a temperatura ambiente. Por lo tanto, cantidades mayores al 50 % de su producción anual se utilizan para la adsorción de contaminantes generados por diversas fuentes de contaminación, tanto en fase gaseosa (sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, vapores de gasolinas) como líquida (aguas potables, industriales y residuales, tintorerías). Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de heteroátomos, principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactosas, carbonilo, elevan la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente y logran imprimir un carácter ácido-base al carbón (Rodríguez Reinoso, 2007).

III.6. Tipos carbones activados

Los carbones activos se clasifican de acuerdo al tamaño de las partículas en carbón activado en polvo (CAp.) y CA granular (CAg.). Los CAp. presentan tamaños menores de 0,25 mm, siendo los tamaños típicos entre 0,15 y 0,25 mm. Los CAg. presentan un tamaño medio de partícula entre 0,595 y 2,58 mm.

Los CAg. se clasifican en dos tipos: CA troceado (o sin forma) y CA conformado (o con una forma específica, cilindros, discos, etc.).

Los carbones activados troceados se obtienen por molienda, tamizado y clasificación de briquetas de carbón o de trozos más grandes. Los carbones conformados pueden obtenerse por peletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes. Existen además otras formas de adsorbentes de carbón, como las fibras de carbón activadas, las telas y los fieltros de CA, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón entre

otras según se observa en la figura III.5., las cuales son de uso industrial (Lavado Mesa *et al.*, 2010).

El proceso de conformación de estos materiales tiene que ver con el tipo de aplicaciones y la adquisición de forma adecuada sin perder sus propiedades. Las diferentes formas de presentación del CA se pueden observar en la figura III.8.

Figura III.8. Formas de presentación de los carbones activados (Fombuena & Valentina, 2010)

III.6.1. Carbón activado granular (CAg.)

Se obtiene realizando la activación convencional empleando residuos lignocelulósicos o grafito, son de tamaño grande. Se aplican para tratamiento

de flujo de gases y vapores (escasos problemas de presión en columnas), también para tratamiento de flujos acuosos (elevada velocidad de difusión), (Fombuena & Valentina, 2010).

III.6.2. Carbón activado en polvo (CAp.)

Se produce mediante molienda y tamizado del CA de partículas de CA Según la clasificación estos deben pasar por un tamiz malla 80 (ASTM, 0,177 luz). Por su tamaño presenta una elevada relación superficie/volumen generando una corta distancia de difusión y por este motivo no se emplean dentro de una columna adsorbente. Se utiliza en forma directa en procesos o etapas de un proceso donde se necesita una acción rápida (Paredes Doig, 2011).

III.6.3. Pellets o monolitos de carbón

Estos constituyen trozos de CA de forma geométrica cilíndrica que se obtuvieron a partir de CA en polvo mezclado con un material aglutinante y luego sometido a un proceso de extrusión (con simetría cilíndrica) de diámetro de 0,8 a 45 mm y en el caso de los monolitos (piezas de tamaños superiores) se emplean para su obtención prensas hidráulicas en la etapa de moldeado y compactación. Estos últimos poseen una elevada resistencia mecánica, propiedad sumada a la forma cilíndrica y la escasa formación de polvos, lo cual permite su empleo en tratamiento de flujos de gases. Los aglutinantes más empleados son los de origen carbonoso, que se carbonizan una vez conformada la pieza, aumentando la resistencia mecánica por su integración perfecta con la matriz del CA Los aglutinantes inorgánicos y otros como breas, resinas fenólicas y ácidos húmicos también se probaron, pero no fueron efectivos por afectar la porosidad del CA (Lozano Castelo *et al.*, 2002)

III.6.4. Telas de carbón

Los CA tejidos se preparan siguiendo un proceso de activación química con atmosfera de dióxido de carbono y a temperaturas entre 800 ºC y 825 ºC. El dióxido de carbono a temperaturas inferiores a 700 ºC actúa un gas inerte,

por lo que, cuando se supera esta temperatura manifiesta su poder oxidante e incrementa la porosidad del material.

Las telas de CA se obtienen por carbonización y activación simultánea, en atmosfera de CO_2, de materiales carbonosos tejidos, principalmente telas de rayón.

Dentro de las aplicaciones más relevantes de carbones activos es la preparación de plantillas de calzado en las que el CA está tejido manteniendo dentro de límites óptimos, la flexibilidad y resistencia del material original. La ventaja que presentan las telas de carbón frente al carbón granular son: a) no necesitan un soporte, b) no existe descenso en la capacidad adsorbente por aglomeración del material con látex o similar, c) son más fáciles de regenerar, d) los procesos de obtención y posterior aplicación son cómodos y rápidos, e) se les puede dar cualquier forma. Por otro lado, las telas de carbón, en principio y por la naturaleza de las materias primas empleadas (algodones, celulosas regeneradas, polímeros, etc.), van a experimentar una pérdida de peso considerable hasta un 75 % en la carbonización y un 50-65 % en la posterior activación; lo cual produce un deterioro en la resistencia mecánica y la flexibilidad (Orgiles Barceló *et al.*, 1992).

III.6.5. Fibras de CA

Se forman tras la activación de fibras de carbón presentan una estructura fibrosa de diámetro muy pequeño (10-20 μm), lo que posibilita lograr con ellas elevadas velocidades de adsorción y una mínima resistencia disfuncional, al ser como una tela o fieltro es fácil de extraer del medio sin ningún proceso de filtración adicional (Cazorla & Linares, 2008)

Estas fibras no necesitan columnas adsorbentes para ser aplicadas, se añaden directamente en los procesos o etapas que requieren rápida adsorción, se emplean para clarificar disoluciones y purificación instantánea del agua.

III.6.6. Nanotubos de CA

Su proceso de obtención está fundamentado en la activación química de nanotubos de carbono, su característica principal es que está conformado por fibras de diámetro del orden del nanómetro. Se crearon expectativa sobre su posible aplicación para almacenar hidrógeno, pero existen experiencias que no dieron resultados. Actualmente solo se utilizan para ensayos experimentales sobre adsorción física de gases (Tascón, 2007, Zhu *et al.,* 2003).

III.6.7. Carbones mesoporosos ordenados

Conforman una estructura ordenada a escala nanométrica de una distribución de tamaño de mesoporosidad controlada. El proceso de obtención consta dos etapas: templado duro y templado blando. El templado blando consiste en una síntesis empleando moléculas surfactantes que participan de reacciones de polimerización y/o autoensamblaje, se forma un entramado reticular de estructura definida. En el proceso de templado duro, se parte de una estructura inorgánica de estructura definida que actúa como molde. Esta se recubre de un material carbonoso y luego se somete a un proceso de consolidación del material carbonoso (pirólisis), posteriormente se elimina el esqueleto inorgánico generándose la morfología porosa dentro de la matriz carbonosa que lo embebía (Ryoo *et al.*, 2001).

III.6.8. Tamices moleculares de carbono

Los tamices moleculares de carbono son un tipo especial de carbones activados que poseen microporos de tamaños uniformes de varios angstroms de anchura. En ocasiones, su uso como tamices moleculares es preferible al de otros sólidos inorgánicos, como son las zeolitas, debido a su hidrofobia y su resistencia a la corrosión.

Existen dos métodos generales para la preparación de estos carbones. Uno de ellos es la pirólisis de un precursor carbonoso o carbón apropiado en presencia de determinadas especies. Un ejemplo es la pirólisis de mezclas de carbón mineral o precursores carbonosos y aditivos orgánicos como fenol, formaldehído o brea. El tamaño de poro es ajustable en función de la

temperatura de carbonización y la cantidad relativa carbón/aditivos. Otra posibilidad es el uso de resinas aniónicas como precursores.

Otra vía para la preparación de tamices moleculares es la modificación de la porosidad de un CA con una textura adecuada (Martínez Fierro, 2012) mediante el depósito de carbono pirolítico sobre las aberturas de los poros. Este método implica un control estricto de las condiciones de operación para conseguir que el depósito se produzca en la boca de los poros, reduciendo su diámetro, y no en las paredes de los mismos. Si ocurriera esto último, se producirían pérdidas significativas en el volumen de poros y, por tanto, disminuiría la capacidad de adsorción (Enterria, 2013).

III.7. Aplicaciones del carbón activado

La industria del CA tiene una alta relevancia, basada en sus numerosas aplicaciones relacionadas directamente con industrias de diversa índole como la alimentaria, farmacéutica, química, nuclear, petrolífera, de tratamiento de aguas de consumo y depuración de efluentes industriales y domésticos, tratamiento de aire y de gases entre otras

La industria alimentaria, química y farmacéutica, emplea aproximadamente el 40 % de la producción mundial de carbón activo.

Entre las aplicaciones de mayor demanda del carbón activo dentro de estos sectores cabe destacar:

- Decoloración en la fabricación de azúcares (jarabe de caña y de maíz, etc.).
- Purificación de antibióticos, vitaminas y otros productos farmacéuticos.
- Mejora de propiedades organolépticas, color, sabor y olor de bebidas y aceites comestibles.

En general el proceso de adsorción/desorción tiene lugar en fase líquida y suele usarse tanto carbón activo granular como en polvo; el primero presenta la posibilidad de una regeneración relativamente fácil, mientras que el segundo se desecha una vez usado.

Las aplicaciones en fase gaseosa utilizan carbón activo granular, aunque también se está empezando a utilizar en polvo (especialmente en la eliminación de dioxinas y mercurio de los gases provenientes de las plantas de incineración), debido a la mejora que se produce en cuanto al contacto gas/sólido.

Algunos ejemplos destacables de aplicaciones en fase gas son:

- Recuperación de disolventes reactivos y co-productos (ej. monómeros de estireno y cloruro de vinilo)
- Separación de componentes gaseosos. máscaras de gas (para uso industrial y militar).
- Separación de Xe/Kr en plantas nucleares.
- Almacenamiento y transporte de gases combustibles como, metano o hidrógeno, como aplicación emergente.

El consumo de CA en procesos catalíticos representa un consumo inferior al 5 %, siendo procesos muy específicos (desulfurización, desmercurización, etc.). Existen grandes posibilidades de que aumente su nivel de aplicación a corto y medio plazo para eliminar contaminaciones de origen industrial (eliminación de NOx y SO_2) debido a los resultados logrados en estudios de temas basados en las propiedades de los CA (Bueno López *et al.*, 2007; Bagrev *et al.*, 2005; Daley *et al.*, 1997).

Entre las propiedades fundamentales de los carbones activos, lo hacen interesantes soportes para catalizadores, por la posibilidad de conocer con precisión las propiedades físicas de la superficie del soporte (distribución de tamaño de poros y área superficial) y la relativa facilidad con que pueden modificarse las propiedades químicas de la superficie, con el consiguiente efecto sobre la naturaleza de la interacción fase activa/soporte (Rosas Martínez, 2009).

El CA tiene sus aplicaciones centradas en tratamientos de líquidos, 80 %, particularmente en potabilización del agua para consumo humano y el otro 20 % en tratamiento de gases. En la tabla III.2. se resumen las aplicaciones del CA

Tabla III.2. Aplicaciones del carbón activado (Plaza, 2016)

Sector	Aplicaciones
Tratamiento de aguas	Potabilización: eliminación de moléculas orgánicas, olores, y bacterias. Aguas residuales industriales: eliminación de metales pesados, disolventes halogenados, regulación de las demandas biológicas y químicas del oxígeno del agua. Aguas subterráneas. Eliminación de pesticidas, disolventes, grasas y metales pesados.
Industria alimentaria	Tratamiento de bebidas. Decoloración del jarabe de azúcar, eliminación de alcoholes, fenoles, aldehídos, grasas, cafeína. Eliminación del etileno en frutas almacenadas, malos olores.
Industria química	Eliminación de contaminantes, recuperación de disolventes, soporte de catalizadores, purificación, producción de gases puros
Sector energético	Industria petroquímica: eliminación de contaminantes, recuperación de vapores orgánicos en calderas, clarificación del crudo. Centrales térmicas: captura de dióxido de carbono, eliminación de contaminantes (dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, dioxinas, mercurio, cadmio), recuperación de metales, desulfuración del gas natural y biogás. Almacenamiento de energía: gas natural, hidrógeno, energía eléctrica (condensadores). Central Nuclear: captura de gases radiactivos, separación de xenón y criptón, máscaras de gases.
Farmacéutica	Tratamientos contra envenenamientos e intoxicaciones por bacterias, purificación (antibióticos, vitaminas y otros producto), dosificador de fármacos, apósitos fungicidas y desolizadores.
Acondicionamiento del aire	Eliminación de aceites del aire acondicionado, respiradores industriales, control de malos olores en bodegas, almacenes de alimentos neveras de uso doméstico. Filtro de cigarrillos.
Metalurgia	Recuperación de oro (hidrometalurgia).

III.8. Mercado del carbón activado

Las empresas más grandes del mundo son alrededor de unas 150 compañías que fabrican carbones activados y entre las que producen mayor cantidad están Calgon Carbon Corporation (19 %), American Norit (12 %) adquirida en 2012 por Cabot Corp., Mead Westvaco (7 %), Pica S. A. (7 %) adquirida en 2011 por Jacobi Carbons- y Ceca S. A. (6 %).

Los grandes exportadores de CA son China, Estados Unidos, Holanda, Bélgica. China (220.833 toneladas que equivalen al 34 % de todo el CA exportado), muy por encima de Estados Unidos (61.930 toneladas), Holanda (46.532 toneladas), Bélgica (52.934) (www.fradema.org). Actualmente, el CA de origen vegetal más requerido, es el producido con cáscaras de coco, situándose como los principales proveedores varios países de Asía.

El precio del carbón activado se vincula principalmente al coste de producción. En Estados Unidos el coste de producción es menor que en Europa y en Japón estos son mayores aún. También depende el precio del tipo de CA, siendo en general los granulares más caros que en forma de polvo. La calidad necesaria del carbón activado, se relaciona directamente con la aplicación a la que está destinado. Por último, el mercado del CA está condicionado por la demanda, que ha ido variando a lo largo de estos últimos años. Una vez establecidos los principales factores que influyen en el precio del CA, se puede entender la gran variabilidad del mismo.

De esta forma podemos encontrar precios entre 700 y 3.500 €/t de CA obtenido a partir de diferentes cáscaras, carbones activos granulares para aplicaciones en fase gas con un precio de 5.000 €/t, se considera que el precio de la regeneración es de 1.000 €/t, y para aplicaciones en fase líquida de alrededor de 2.000 €/t, siendo el precio de los carbones activados en polvo alrededor de un tercio del precio de los granulares. En carbones superactivados se lograr precios en torno a los 40.000 €/t.

La variación del costo de producción de carbones activados está en función del precursor utilizado y el proceso de activación empleado (Carrazco Marín *et al.*; 2014; Stavropoulos & Zabaniotou, 2009), teniendo en cuenta una planta de producción de 4.5 t/día y suponiendo rendimientos y superficie especifica diferentes por precursor y modo de activación.

Los aspectos económicos de una planta de producción de carbones activados son muy sensibles al rendimiento y a la ruta de activación. Además, la economía de la producción se ve afectada de forma importante al comercializar el producto por su calidad, fundamentalmente su capacidad de adsorción y no por su peso. Finalmente, el precio del precursor y la capacidad de la planta de producción también tienen su repercusión en el precio final.

El carbón activado fabricado a partir de madera de pino y carozos de durazno puede ser utilizado en la purificación de líquidos y en la minería, no descartando otras aplicaciones ya mencionadas, teniendo características similares al CA fabricado a partir de cáscaras de coco y nuez. En Latinoamérica existe una gran cantidad de mineras, de oro y plata, quienes representan potenciales clientes. Latinoamérica representa un mercado viable, dado que por el bajo costo de las materias primas se podrían ofrecer precios competitivos y menores costos de transporte. Además, países con una importante participación en la minería como Argentina, Perú, Chile y Brasil representan potenciales clientes, de tipo de CA puede ser aplicado en algunos métodos utilizados en el proceso de extracción de oro en yacimiento de baja ley. Perú es el principal productor de oro en Latinoamérica y el octavo más importante a nivel mundial. Además, el hecho que Chile y Perú sean países vecinos representa una oportunidad de crear una ventaja con respecto a otros países basada en menores costos de transportes (Amaya, 2011)

Se observa en Latinoamérica que entre el año 2010 y 2011 hubo un crecimiento de 14,13 % en las importaciones de CA. Se muestran los detalles para los principales países latinoamericanos importadores de CA: México, Perú, Chile, Brasil y Argentina, donde se especifica la procedencia del CA importado por cada uno de los países (Stavropoulos & Zabaniotou, 2009). De esta forma es posible tener una idea de qué tipo de CA consume cada uno de ellos y a qué precios adquieren este producto. México, Argentina, Brasil, Perú, Venezuela y Chile, son los principales compradores y las importaciones de estos 6 países alcanzaron las 17.900 t, representando cerca de un 88 % del total de importaciones de la región para el año 2011. En el año 2010 estos 6 países importaron un total de 15.340 t, representando cerca de un 86 % del total de importaciones de Latinoamérica (Centro Internacional de Comercio).

Los países tales como Estados Unidos, México y China, son los principales proveedores de CA de la Argentina (trade.nosis.com, 2017), la crisis económica de la década pasada y la instalación de una planta elaboradora de CA en General Deheza a partir de la cáscara de maní (Córdoba), actualmente cerrada, generó en algún momento la disminución de los volúmenes de importación (Sevillano & Torres, 2013).

En virtud del desarrollo alcanzado por las industrias química, farmacéutica y de la alimentación, existe un mercado interno bastante desarrollado, Argentina no se autoabastece aún de CA. Este déficit de demanda se cubre mediante importaciones, que superan las 20.000 toneladas anuales aproximadamente.

III.9. Manejo y seguridad.

El CA no es un producto tóxico. Muchos de ellos se utilizan de forma habitual en la industria alimentaria, fue uno de sus primeros usos industriales y para tratamientos médicos como se conocía ya en la Edad Antigua.

Los carbones activados en forma de polvo o los granulares, que por transporte o almacenamiento pueden contener polvos, se deben manejar con las precauciones habituales para materiales pulverulentos, como son las protecciones personales para ojos y máscaras de polvo.

Además, si se maneja en grandes cantidades en su almacenamiento, debe disponer de filtros de polvo. Aunque se trata de un producto de base carbono y, por lo tanto, es combustible, no se quema con facilidad. Sin embargo, a temperaturas superiores a 150 ºC y bajo fuerte ventilación, en cuyas condiciones puede adsorber ciertas cantidades de gases, el calor de adsorción puede ser suficiente para elevar la temperatura del CA de forma significativa, este hecho puede hacer arder sin llama o que se varíen las características iniciales del mismo.

El CA adsorbe oxígeno del ambiente con una cinética lenta, por lo tanto, en lugares cerrados puede llegar a darse el caso de crearse atmósferas pobres en oxígeno y generar niveles peligrosos, por ejemplo, para los operarios en revisión de silos de almacenamiento del CA.

III.10. Factibilidad ambiental del proceso de obtención de carbón activado respecto de la emisión de GEIs (Gases efecto invernadero)

El Protocolo de Kyoto, que fue aprobado en diciembre de 1997, establece para los países industrializados, metas específicas de reducción de emisiones de gases efecto invernadero (GEI) hacia el período 2008-2012.

Para cumplir las metas de reducción de emisiones de los países desarrollados y promover el desarrollo sostenible en los países en desarrollo, el Protocolo estableció el Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL). A través de este instrumento, un país desarrollado que sea parte del Protocolo y tenga compromisos cuantificados de reducción de emisiones, tiene la posibilidad de invertir en un proyecto que se implemente en un país en desarrollo y utilizar las reducciones o capturas de emisiones de gases efecto invernadero de dicho proyecto para cumplir con sus compromisos de reducción (Zhang *et al*, 2011). Este mecanismo de compensación de emisiones se podría convertir en una fuente de inversión extranjera y de divisas de gran potencial para países de Latinoamérica. Los países desarrollados podrán invertir en proyectos de reducción o captura de emisiones en sectores como energía, industria, transporte, agricultura y bosques. (Melattini, 2009).

En el proceso de transformación térmica de los residuos madereros o de todo tipo residuos de biomasa vegetal, por medio de una gasificación, se generan dos productos; las cenizas, las cuales después de una activación física o química pueden ser convertidas en CA y el gas energético que puede ser aprovechado para la producción de energía eléctrica. Es la forma de implementar estos mecanismos de compensación con países desarrollados (Lemieux *et al.*, 2004)

Aprovechando este gas para producir energía eléctrica o como sustituto de un combustible, se evitaría emitir una cantidad importante de gases efecto invernadero a la atmósfera, por lo cual la empresa que realice este tipo de acción podría recibir certificados ambientales que pueden ser comercializados por medio de agencias internacionales acreditadas por las Naciones Unidas. Estas agencias se encargan de vender estos certificados a aquellas empresas de los países industrializados, que se comprometieron en el protocolo de Kyoto de

diciembre de 1997, a reducir sus emisiones de gases efecto invernadero o pagar por estos certificados a aquellas empresas que estuvieran dejando de emitir esta misma cantidad. Es una alternativa interesante y que además todavía no ha sido totalmente explotada.

Se conocen estudios que apuntan que para conseguir estabilizar las concentraciones equivalentes de dióxido de carbono en la atmósfera en niveles que no conocemos desde los años 30 del siglo pasado, necesitaríamos que el 40 % de la energía eléctrica producida en el mundo se obtenga a partir de la biomasa (Fernández González *et al.*, 2015).

Un mayor desarrollo de la tecnología y una adecuada planificación del aprovechamiento de la biomasa, supone un impulso para el mercado internacional de biomasa, mejoras ambientales y el desarrollo rural de zonas degradadas.

Las previsiones establecidas por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático consideran que en el 2050 la cuota de participación de la biomasa en la producción mundial de energía debería estar entre el 25 % y el 46 % (Gadonneix *et al.*, 2010). También la WBA (World Bioenergy Association) considera que la bioenergía podría cubrir esa demanda mundial de energía considerando métodos de explotación y producción sostenibles. En el año 2010 solo se empleaban 50 EJ (exajoule) de biomasa es decir un 10 % del consumo global, para el 2050 se espera lograr producir 1.000 EJ a partir de esta fuente de energía, muy próxima a cubrir el total de la demanda mundial de energía.

La utilización de biomasa como productora de energía reduce las emisiones de dióxido de carbono entre un 55 y un 98 por 100, en comparación con los combustibles fósiles, aunque haya que transportar la materia prima a larga distancia, siempre que la producción de la biomasa no cause cambios en el uso de la tierra. Si los residuos forestales o agrícolas se procesan para generar energía, los ahorros en gases de efecto invernadero en este caso estarían cerca del 80 % en comparación con los combustibles fósiles (European Commission, 2010).

En definitiva, una gran ventaja de la gasificación como precursor de energía a partir de la combustión con gas de síntesis, es el bajo contenido de

azufre que contiene este gas, además el azufre en este proceso es liberado como ácido sulfhídrico y no como dióxido de azufre, de esta forma, el azufre se puede recuperar, generando una disminución en la contaminación (Rincón *et al*., 2011, Gómez *et al*., 2004).