IV.1. Pretramiento de los precursores del carbón activado

La materia prima empleada en la pirólisis y posterior gasificación para obtener finalmente CA fueron el hueso de aceituna extraído del alperujo y la madera de poda del olivar (sin hojas). El HA fue recogido en la Planta Piloto de Demostración y de Capacitación para Mejorar la Calidad del Aceite de Oliva en América Latina perteneciente a la UNCA y la Cooperativa los Doce Olivos ubicada en el paraje El Pantanillo, Catamarca, Capital. La MO resultante de la actividad anual de poda fue proporcionada por los integrantes de la mencionada cooperativa de sus propios campos olivareros (Anexo I y II).

La etapa de preparación de los precursores se realizó de acuerdo al diagrama de la figura IV.1.

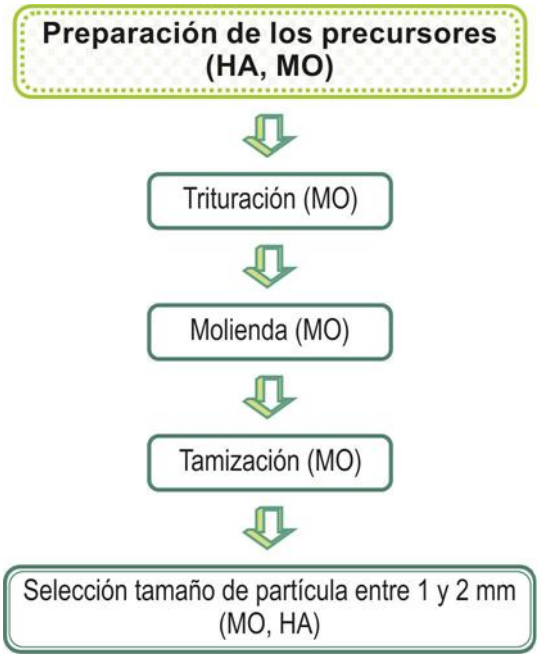

Figura IV.1. Esquema del plan de preparación de los precursores.

La muestra representativa de los huesos de aceituna se recogió durante las campañas 2015-2016, se extrajeron 5 bolsas de 1 kg cada una (Marzo a Mayo). El contenido de dichas bolsas, se vació formando una pila sobre un área plana horizontal de 4 m x 4 m de cemento pulido y bajo techo. Se mezcló con palas hasta homogeneizarla, a continuación, se dividió en cuatro partes aproximadamente iguales y luego se tomaron de las partes opuestas 2 kg para realizar los ensayos y análisis de laboratorio (DGNM, 1992)

En el caso de la madera, se recogieron al azar fragmentos en los diferentes olivares, se procesó en un aserradero y en la toma de muestras de virutas de MO se procedió de modo similar a lo referido al HA, pero considerando las diferencias de densidades entre los dos materiales para su manejo.

El alperujo se dejó secar en un playón de cemento a temperatura ambiente y se tomaron muestras empleando el mismo método aplicado para las otras materias primas.

Esta preparación fue previa a los ensayos realizados para caracterizar la materia prima.

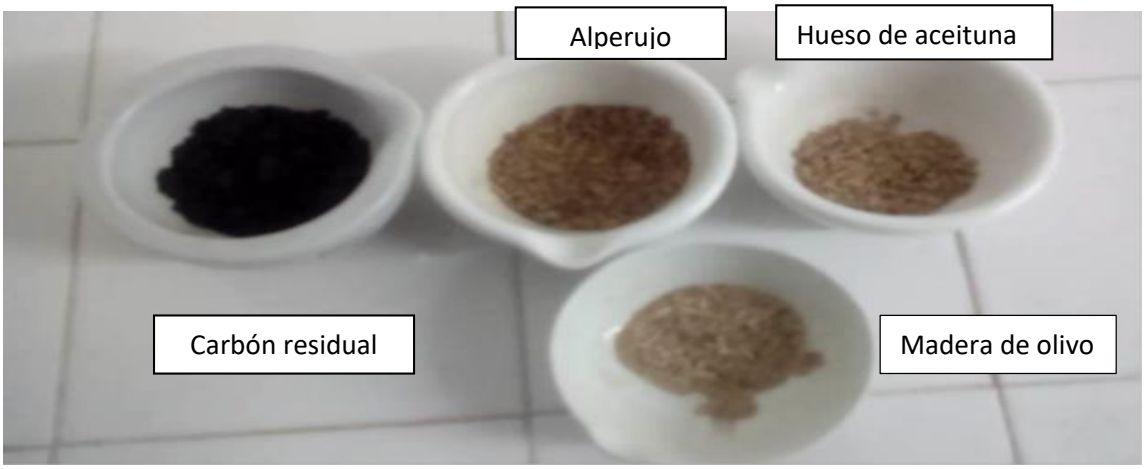

Figura IV.2. Muestra de HA, alperujo, residuo de poda del olivar y carbón residual.

Las virutas de MO, el alperujo y el HA (figura IV.2.) fueron reducidas de tamaño y secadas al aire a temperatura ambiente y después sucesivamente trituradas y tamizadas. Se seleccionó el tamaño de partícula comprendido entre 1 y 2 mm para la posterior caracterización de las diferentes materias primas.

El alperujo, HA y MO se molieron en un molino de cuchillas (figura IV.3) mientras que la MO se convirtió previamente en aserrín para luego procesarla de la misma forma que las otras dos muestras.

Figura IV.3. Molino de cuchillas empleado en la molienda.

IV.2. Caracterización de las diferentes materias primas a utilizar para la obtención de CA:

La caracterización de las diferentes materias primas se realizó considerando los aspectos que se presentan en la figura IV.4.

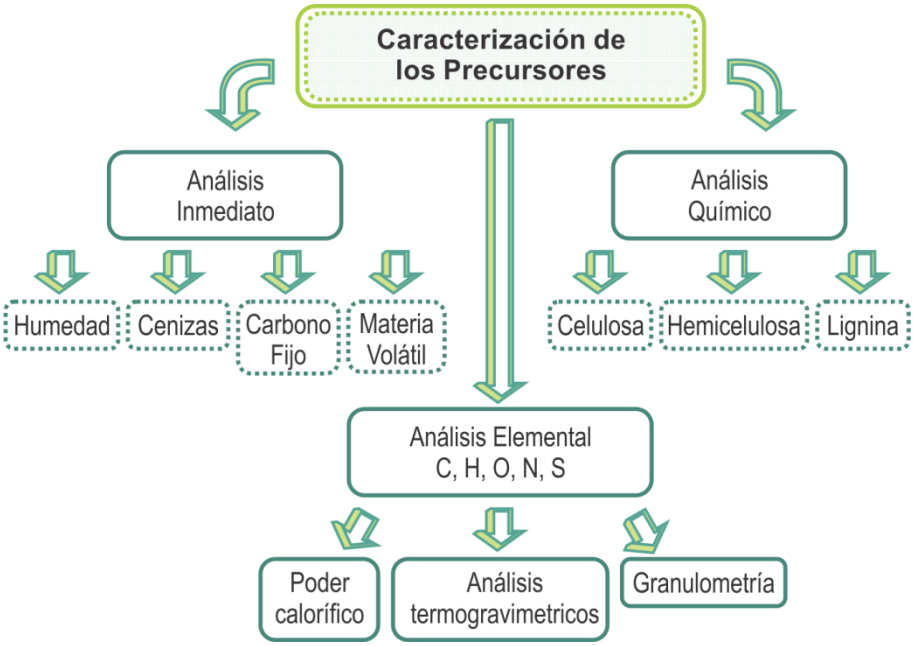

Figura IV.4. Representación gráfica de los análisis realizados a los precursores del CA.

IV.2.1. Metodología para el análisis inmediato

El análisis inmediato permite predecir el comportamiento de un combustible en ciertos casos. Se trata de una simple separación de los compuestos del combustible en función de sus diferentes volatilidades, proporcionando los contenidos en peso de las fracciones de cenizas, materias volátiles y carbono fijo.

En el análisis inmediato se realizaron las siguientes determinaciones:

El método de determinación de *humedad* empleado fue el especificado en la Norma DIN 51718 (2002) donde se determina el porcentaje de pérdida de peso al calentar una muestra en estufa a 105 °C durante 2 hs. A medida que aumenta la temperatura de calentamiento se desprende el agua ligada con motivo del inicio de las reacciones de pirólisis.

Se determinó la *humedad* (HUM) considerando el porcentaje de agua respecto a la muestra húmeda, por diferencia de peso entre el material húmedo y el material seco a 106 ºC ± 2 ºC.

La *humedad analítica* se determinó, pesando 1 g de masa, (precisión de 0,1 mg). Las muestras se calentaron hasta la temperatura indicada hasta detectar constancia en la masa.

El cálculo se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ H} = \text{Pf} - \text{Pc x } \frac{100}{\text{Pm}}$$

Referencias

% HUM(H) = Porcentaje de Humedad

Pf = Masa final.

Pc = Masa de muestra + crisol

Pm = Masa de la muestra (sola)

En la determinación de *ceniza*s (CEN) se utilizó el método de cenizas Normas DIN 51719 (1997). El porcentaje de cenizas indica la cantidad de materia sólida no combustible por kg de material. Las cenizas reducen el poder calorífico del combustible y el rendimiento térmico de un horno por interferir en la transferencia de calor; además, su eliminación de los hogares de combustión supone un encarecimiento del proceso.

Se prepararon las muestras de 1 g ± 0,1 g con precisión de 0,1 mg, se sometieron las muestras a la temperatura de 500 ºC ± 10 ºC durante 60 min, se dejó enfriar en desecador, y luego se registró el peso (cenizas).

$$\% \text{ C} = \text{Pf} - (\text{Pcr}) \text{ x } \frac{100}{\text{Pm}}$$

Pf = Masa final después de los 430ºC

Pcr = Masa del crisol + muestra a los 105ºC

Pm = Masa muestra inicial

Las *materias volátiles* (MV) son desprendimientos gaseosos de la materia orgánica durante el calentamiento exigido por la Norma DIN 51719 (1997) y están constituidas por hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de

carbono, sulfuros de hidrógeno, metano, amoníaco, benceno, naftaleno, tolueno y vapores alquitranes. El ensayo se realizó colocando la muestra en mufla eléctrica a 550 ºC hasta peso constante y luego calcinación a 780 ºC.

El *carbono fijo* (CF) es la parte que del carbono que no es volátil y se quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de coque que queda en el crisol luego de determinadas las materias volátiles. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo. El porcentaje de carbono fijo no se obtuvo pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles.

$$\text{Cf x } \begin{matrix}\text{Materia}\\ \text{Volátil}\end{matrix} + \text{Humedad} + \text{Cenizas} = 100$$

$$\%\ \text{Cf c} = \text{Cf x } \begin{matrix}\text{Materia}\\ \text{Volátil}\end{matrix} + \text{Humedad} + \text{Cenizas}$$

Se considera como *materia orgánica* (MO) a la pérdida de peso por calcinación a 430 ºC. Se procedió con la misma metodología que para la determinación de cenizas. La pérdida del peso se expresa como porcentaje de muestra seca.

$$\%\ \text{MO} = 100 - \%\ \text{C}$$

IV.2.2. Determinación de lignina, celulosa y holocelulosa

La composición química es de relevancia en la materia prima del CA, frecuentemente se encuentran los componentes en los siguientes rangos para el caso de maderas: 40-50 % de celulosa, 20-30 % de hemicelulosa, 20 y 35 % de lignina, 0 a 10 % de sustancias extractivas. No obstante, la composición química de la madera no puede ser definida con precisión para cierta especie o grupo de especies, dado que depende de la parte del árbol, tipo de madera, localización geográfica y condiciones de crecimiento. (Salazar & Pérez, 1998). Se ha demostrado que sólo el carbón a partir de celulosa tiene una relevancia significativa en la producción de área de poros (Khezami *et al.*, 2005). En la MO (precursor del CA), resulta de gran de importancia el conocimiento cuantitativo de sus componentes lignocelulósicos.

Se consideró para la determinación de *lignina* a la *lignina Klason,* que es el residuo insoluble que queda después de un ataque ácido de la muestra. Para aplicar esta técnica se procedió según la norma ANSI/ASTM (American National Standard Institute, 1977a).

El procedimiento para su determinación es el siguiente:

Se pesó 1 g de muestra (P1), con precisión de 0,0001 g, se mezcló bien con 15 ml de H_2SO_4 72 % y se deja reposar 12-24 hs (figura IV.5.). Se transvasa el contenido del vaso a un matraz de 1.000 ml y se añaden 560 ml de agua desionizada para pasar de H_2SO_4 72 % a H_2SO_4 3 %. El matraz se conectó a un refrigerante y se mantuvo a ebullición durante 4 horas en una manta calefactora, se dejó sedimentar el sólido y se filtró en una placa filtrante, secada en estufa a 105 ºC y pesada (P2).

Luego el sólido filtrado se lavó con agua desionizada caliente hasta que el pH del agua de lavado no sea ácido, se seca en estufa a 105 ºC durante 12 hs y se pesa (P3). Se tomaron unos 100 mg del sólido seco y se calcinaron en mufla a 430 ºC durante 24 hs, obteniéndose así su porcentaje en materia orgánica (MO lig). El contenido en lignina se calculó con la siguiente expresión:

$$\text{Lignina (\%)} = (P3 - P2) \times (\%\ MOlig) \times \frac{100}{P1} \times (100 - \%\ H)$$

Donde % HUM (H) es el porcentaje de agua respecto a muestra seca y molida conservada refrigerada a 2 °C (humedad operativa).

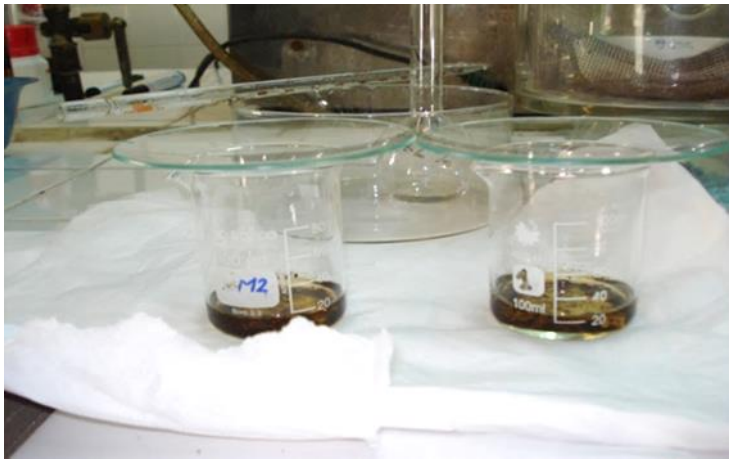

Figura IV.5. Determinación de lignina klason. Tratamiento previo a la digestión ácida.

La *holocelulosa* se considera como el producto obtenido después de la deslignificación de la muestra y se determinó según la técnica descrita por Browning (1967).

El procedimiento para su determinación fué el siguiente:

Se pesaron 2 g de muestra (P1), con precisión de 0,0001 g, en un erlenmeyer de 250 ml de capacidad y se añadieron 63 ml de agua desionizada. A la suspensión se le añadieron 0,2 ml de ácido acético glacial y 0,6 g de clorito sódico. Se cubrió con un vidrio de reloj y se colocó al baño maría (70-80 ºC), agitando de vez en cuando (Figura IV.6)

Este proceso se repitió dos veces más. Al finalizar la tercera hora, se colocó el erlenmeyer en un baño de agua-hielo hasta que la temperatura bajó a los 10 ºC. Se filtró en placa filtrante, previamente pesada (P2) y se lavó con agua desionizada hasta la eliminación de la coloración amarilla. Luego se dejó secar a 60 ºC y se pesó (P3). En el sólido obtenido se determinó los porcentajes de HUM (% Hholo) y de la MO (% MOholo) consignados anteriormente en el ítem IV.2.1. El contenido de holocelulosa se calculó de acuerdo con la expresión:

$$\text{Cálculo Holocelulosa}(\%) = (P3 - P2) \times (100 - \%\ Hholo) \times \left(\frac{\%\ Moholo}{P1 \times (100 - \%\ H)}\right)$$

Donde % HUM (H) es el porcentaje de agua respecto a muestra seca y molida conservada refrigerada a 2 °C (humedad operativa).

Figura IV.6. Determinación de holocelulosa.

Se determinó la celulosa según la norma ANSI/ASTM (American National Standards Institute, 1977b).

Para obtener este parámetro se procedió de la siguiente forma:

Se pesó 1 g de holocelulosa (P1), con precisión de 0,0001 g, en un erlenmeyer de 100 ml. Se añadieron 5 ml de NaOH 17,5% mezclando con una varilla de vidrio. Cada 5 min se siguió añadiendo 2,5 ml de NaOH 17,5 % hasta consumir un total de 12,5 ml y se mantuvo 30 min a temperatura ambiente. Se agregaron 16,5 ml de agua desionizada a 20 ºC para pasar de NaOH 17,5 % a 8,3%, se mezcló bien y se mantuvo durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtró en placa filtrante de peso conocido (P2) y se lavó con 50 ml de NaOH 8,3 % y posteriormente con agua desionizada. Se repitió el lavado con NaOH 8,3 % y agua desionizada dos veces. Se cortó la succión y se añadieron 7,5 ml de ácido acético 10 % y se dejó en contacto 3 min. Se volvió a conectar el vacío y se lavó con agua desionizada hasta neutralidad del filtrado. Se secó a 105 ºC en estufa durante 12 hs y se pesó (P3). Se calculó el contenido en materia orgánica del sólido obtenido (% MOcel), del mismo modo que en el apartado IV.2.1., y el contenido en celulosa de acuerdo con la expresión:

$$\text{Cálculo Celulosa}(\%) = \frac{(P3 - P2) \times (\%\ MOcel) \times (\%\ Holocelulosa)100}{P1 \times (MO\ holo) \times (100 - \%\ H\ holo)}$$

Finalmente, el contenido en *hemicelulosa* se calculó por diferencia entre el contenido de holocelulosa y el de celulosa.

IV.2.3. Análisis elemental de la biomasa

El análisis elemental (C, H, N, y S) se efectúo en un analizador elemental LECO CHNS-932, utilizando 1-2 mg de muestra y calentando en atmósfera de O_2 (g) (flujo = 200 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 975 °C. El porcentaje de oxígeno se ha calculado por diferencia entre 100 y las sumas de los porcentajes de C, H, N y S.

IV.2.4. Poder calorífico

El poder calorífico superior (PCS), el análisis elemental y el análisis primario proporcionan información valiosa sobre comportamiento durante la combustión. Así, se han evaluado las propiedades físicas y químicas, generándose una variedad de correlaciones que predicen las condiciones óptimas para que estas biomasas puedan ser aplicadas como biocombustibles. Se evaluó una serie de correlaciones con el fin de predecir el poder calorífico a partir del análisis inmediato (Demirbas, 1997; Parikh *et al.*, 2005; Saidur *et al.*, 2005). De igual manera (Saldarriaga *et al.*, 2012), se propuso una herramienta que permitiera el cálculo del poder calorífico a partir del análisis inmediato.

El *poder calorífico superior* (PCS), calor de combustión superior, es el calor desprendido por un kilogramo de biomasa y el *poder calorífico inferior* (PCI) es el calor desprendido por un kilogramo de biomasa en una combustión en la que el agua del combustible se libera en forma de vapor (biomasa seca).

El poder calorífico superior (PCS) de los residuos biomásicos estudiados se determinó empleando una ecuación basada en el análisis químico

de la biomasa, específicamente de uno de los parámetros: la holocelulosa (HO). La obtención del PCS se calculó por medio de la siguiente ecuación

$$PCS = 16{,}5917 + 0{,}0191\ HO$$

El poder calorífico que se calcula como PCS, representa su poder calorífico en estado seco, lo importante para evaluar la biomasa es el poder calorífico inferior(PCI) que es el valor fundamental en el proceso de obtención de los biocombustibles.

IV.2.4.1. Poder calorífico inferior (PCI):

La evaluación de la biomasa se realiza con PCI que será el valor fundamental en el proceso de obtención de los biocombustibles. El PCI se calcula a partir de la humedad relativa de la biomasa empleando el PCS y un factor F tabulado, cuyo valor adimensional varía de acuerdo al porcentaje de humedad relativa. Siempre el PCS es mayor al PCI dependiendo esta diferencia de la humedad de la biomasa.

Este factor F (tabulado) está directamente relacionado con el porcentaje de humedad relativa de la biomasa y se conoce como el factor de reducción de emisión térmica (Carluccio & Filippin, 2015; Doninelli & Doninelli, 2012). Se aplica la siguiente ecuación para determinar el PCI:

$$PCI = PCS \times F$$

Esta ecuación para calcular el PCI se emplea para diferente clase de maderas y de cierto tipo de materia prima con elevado contenido en celulosa y lignina tal como es el caso del HA, alperujo y MO.

IV.2.5. Análisis termogravimétrico

Esta técnica permite medir la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera

específica. La versatilidad de este tipo de ensayos permite que realizar pruebas con programas isotérmicos, calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o combinaciones de estas condiciones. Los gases más utilizados suelen ser nitrógeno, argón y aire, aunque también pueden utilizarse hidrógeno, cloro o dióxido de azufre (Carrie *et al.*; 2011).

Las condiciones de trabajo para las materias primas seleccionadas:

- La MO: flujo nitrógeno 50 ml/min y rampa 15 ºC/min a 600 °C.
- El HA: flujo de nitrógeno 50 ml/min y rampa de 15 °C/min a 600 °C. Con equilibrio a 25 °C.

El TGA de las muestras de carozos de aceitunas y MO fue realizado en la sede Córdoba de la Unidad de Tecnología Farmacéutica (UNITEFA) del CONICET, en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, se empleó el equipo A2950 TGA (HI-RES, TA Instruments) acoplado a una estación de datos.

IV.2.6. Distribución de tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partículas de las materias primas empleadas se llevó a cabo tamizando una masa conocida de cada una de ellas a través de mallas Nº 8, 12 y 4, empleando en un tamiz Zonytest (Figura IV.5.). Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Tratamiento de Minerales de la Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas de la Universidad Nacional de Catamarca.

Figura IV.7. Vibrador de tamices utilizado para la determinación de granulometría.

IV.3. Diseño, construcción y puesta punto del reactor para las etapas de carbonización y activación

IV.3.1. Selección de las metodologías de obtención de carbón activado

El proceso de producción de CA depende de reacciones de deshidratación, carbonización y oxidación de sustancias orgánicas. La pirólisis en atmósfera libre de aire (atmósfera inerte, nitrógeno) y sin el agregado de reactivos químicos favorece la producción de un material inactivo con una pequeña superficie específica y una escasa capacidad de adsorción.

Luego la etapa de activación consiste en un proceso que favorece el aumento del área superficial y por lo tanto el carbón logrará adquirir una mayor capacidad de adsorción.

En esta investigación solo se trabajó en una primera etapa con carbonización y posteriormente activación física o térmica donde se utilizó como activantes gases altamente oxidantes (dióxido de carbono, vapor de agua y aire).

El proceso aplicado en la obtención de los carbonos estudiados se resume en la figura IV.8.

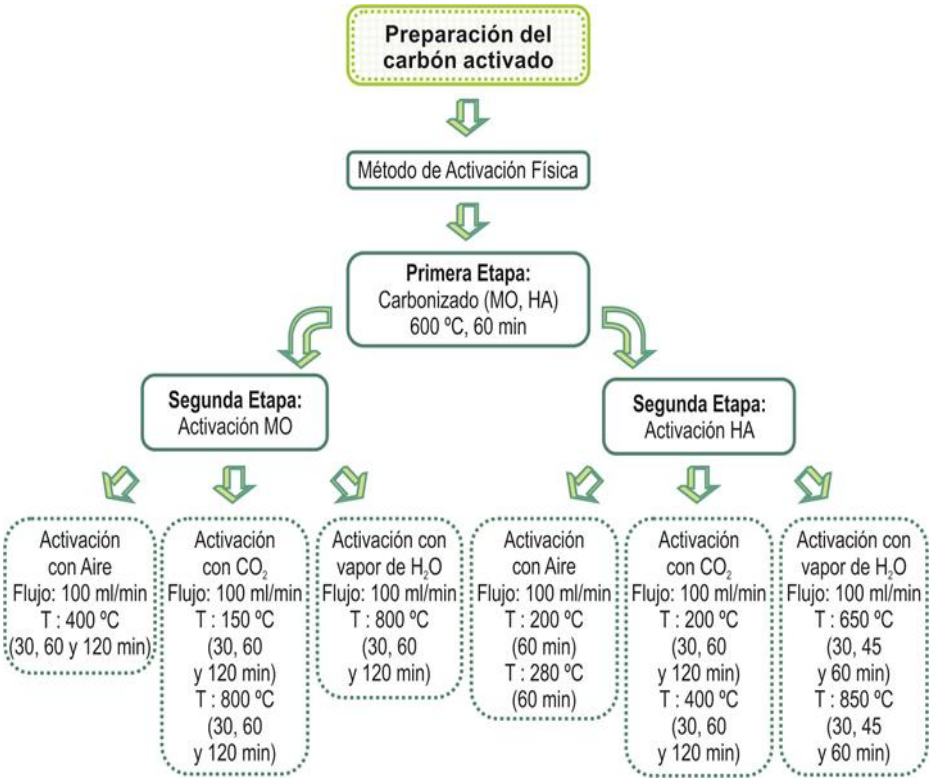

Figura IV.8. Esquema de preparación de los carbones activados.

IV.3.2. Ensayos para la obtención de carbón activado

Se trabajó en la etapa de carbonización con una atmósfera libre de oxígeno empleando un equipo generador de vacío como se observa en la figura IV. 9.a. Se realizó la carbonización en un reactor de cuarzo con un horno eléctrico en un rango de temperaturas entre 400 y 600 °C (fig. IV.9.b).

a)

b)

Figura IV.9. a) Equipo generador de vacío y b) Equipo de carbonización y activación.

La carbonización y la activación se llevaron a cabo en dos etapas empleando el mismo equipamiento.

En algunas muestras previas a la carbonización se procedió a secarlas en una cápsula de porcelana en una estufa a 100 °C.

Se realizaron varias secuencias de este proceso con las diferentes materias primas, variándose las temperaturas de carbonización y activación. En el caso de la carbonización las temperaturas empleadas fueron de 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C en vacío durante una hora en cada caso. Los mejores resultados fueron los ensayos realizados a la temperatura de 600 °C.

El tiempo de calentamiento del horno empleado es de 10 °C/min o 20 °C/min.

En esta primera aproximación de los ensayos se trabajó con un reactor de cuarzo de 6 cm de diámetro y 40 cm de largo y la muestra en una navecilla de cuarzo que podía contener de 2 g a 5 g de muestra.

IV.3.3. Acondicionamiento del equipamiento para mejorar el proceso de generación del carbón activado

La construcción de un reactor de acero inoxidable (reactor continuo horizontal de lecho fijo) y acondicionamiento del horno con sus accesorios se muestra en la figura IV.10

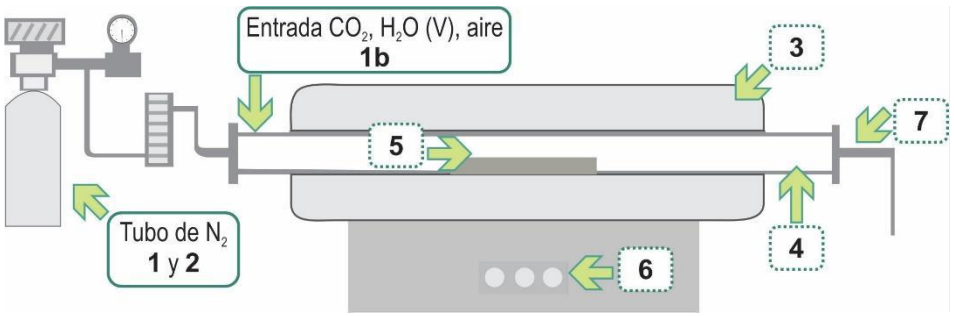

Figura IV.10. Equipamiento para obtener carbón activado con reactor de acero inoxidable.

El esquema del sistema experimental que se muestra en la figura IV.10. se utilizó para la carbonización y la activación física, el cual consta de:

1) a) Nitrógeno;

   b) entrada de los activadores físicos: dióxido de carbono, vapor de agua y aire;

2) rotámetro;

3) horno;

4) reactor;

5) porta-muestras;

6) programador de temperatura;

7) sistema de condensación de gases.

El reactor se construyó en acero inoxidable 316 resistente a las temperaturas de trabajo entre 1000 y 1.100 °C. El mismo tiene una dimensión de 55 cm de largo por 6 cm de diámetro, con dos salidas en los extremos con tapa rosca y en ambos casos tiene conectados dos mangueras metálicas o tubos rígidos con conexiones con virola en cada tapa (2 y 3 de la figura IV.11.). En el caso de (1) también es un tubo rígido insertado al reactor para la entrada de los gases dióxido de carbono, vapor de agua o aire (en alguno casos solos o mezclados) que tienen un caudal de entrada de entre 100 y 140 ml/min.

Figura IV.11. Diseño del reactor de acero inoxidable.

Dentro del reactor cuando se realiza la carbonización va una navecilla de acero inoxidable de 15 cm de largo por 4 cm de ancho y 2 cm de alto (portamuestra). Con el fin de mover la navecilla con un alambre de acero

inoxidable ensamblado dentro del reactor (colocado en la tapa 3) para dejarla a enfriar durante 1h adentro del reactor con corriente de nitrógeno (evitando formación de cenizas).

Al horno se le acopló un data logger que conjuntamente con termocuplas de platino permitieron detectar la temperatura del horno y la temperatura en el centro del horno donde se coloca la nave de acero con la muestra a carbonizar. Se acopló al reactor una la cámara de acero inoxidable que también cuenta con un termopar para determinar la temperatura de la nave con la muestra luego de la carbonización, una vez que la temperatura llegue a 100 °C se deja de emitir nitrógeno de modo que teniendo en cuenta estas consideraciones se previene la formación de cenizas.

Figura IV.12. Equipo completo del reactor y el horno conectado al data logger a la computadora

En la Figura IV.12 la zona izquierda muestra conectado al reactor un generador de vapor y del lado derecho la cámara adicional de acero para enfriar la muestra o para esperar que el horno logre la temperatura de trabajo y recién introducir la nave con la muestra para ello se utiliza el alambre conductor de acero.

Este equipo fue montado en el Laboratorio de Biomasa Residual de la Planta Piloto de Aceite de Oliva de la UNCA.

Figura IV.13. Equipo para obtención del CA empleando un generador de vapor para la activación

IV.3.4. Selección de las condiciones de trabajo que se consideraron para realizar los ensayos:

Las condiciones estudiadas fueron dirigidas a la selección de temperaturas, tiempos de carbonización y los gases empleados en la etapa de activación. Se consideraron para las dos materias primas a utilizar (MO y HA) la activación con gases activantes (vapor de agua, dióxido de carbono y aire) con diferentes condiciones de tiempo y temperatura

En las Figuras IV.14 y IV.15 son detalladas las condiciones para cada una de la materia prima consideradas.

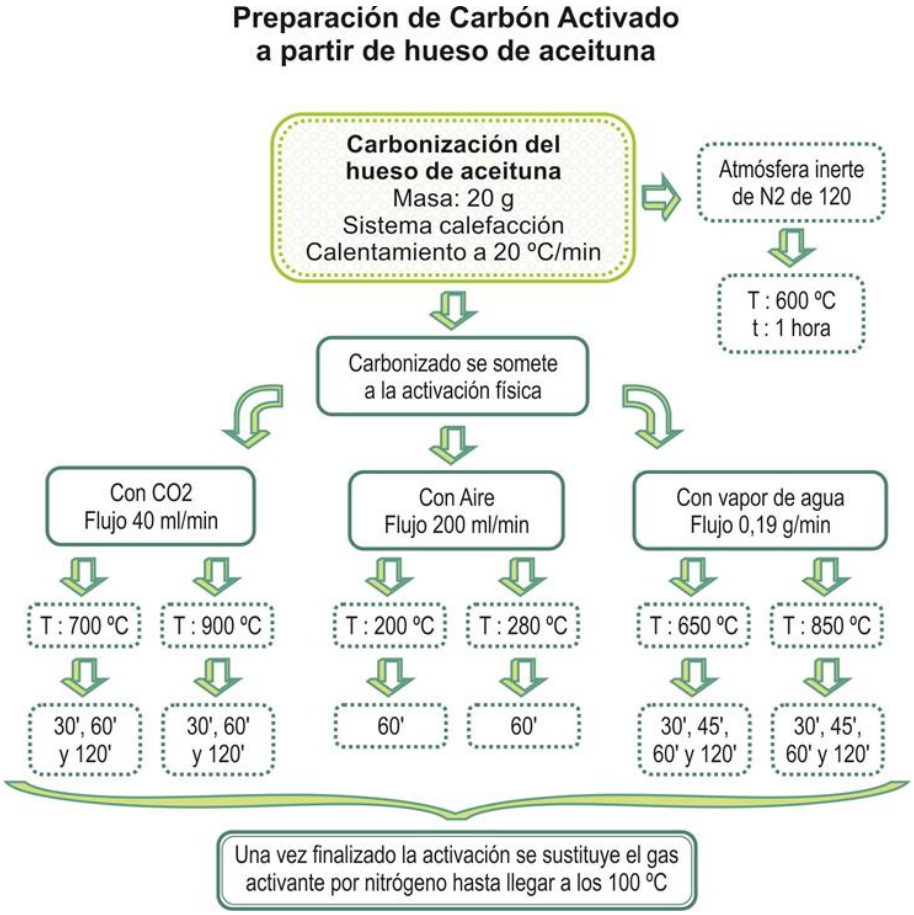

Figura IV.14. Ensayos realizados para la preparación de CA a partir de HA.

Se empleó para llevar a cabo cada una de los ensayos el reactor de acero inoxidable horizontal cilíndrico diseñado para lograr temperaturas superiores a los 1000 °C y un horno tipo libro marca ORL tanto para la realización de la pirólisis en una primera etapa y correspondiente gasificación en la segunda etapa (activación) y en ambos casos usando un portamuestras de acero inoxidable que contenía al precursor.

En todos los ensayos se realizó la pirólisis a 600 °C en atmósfera inerte (corriente de gas nitrógeno) siguiendo las condiciones reportadas en bibliografía específica (Román Suero, 2009; López Rivilli, 2010; Ahmedou, 2012)

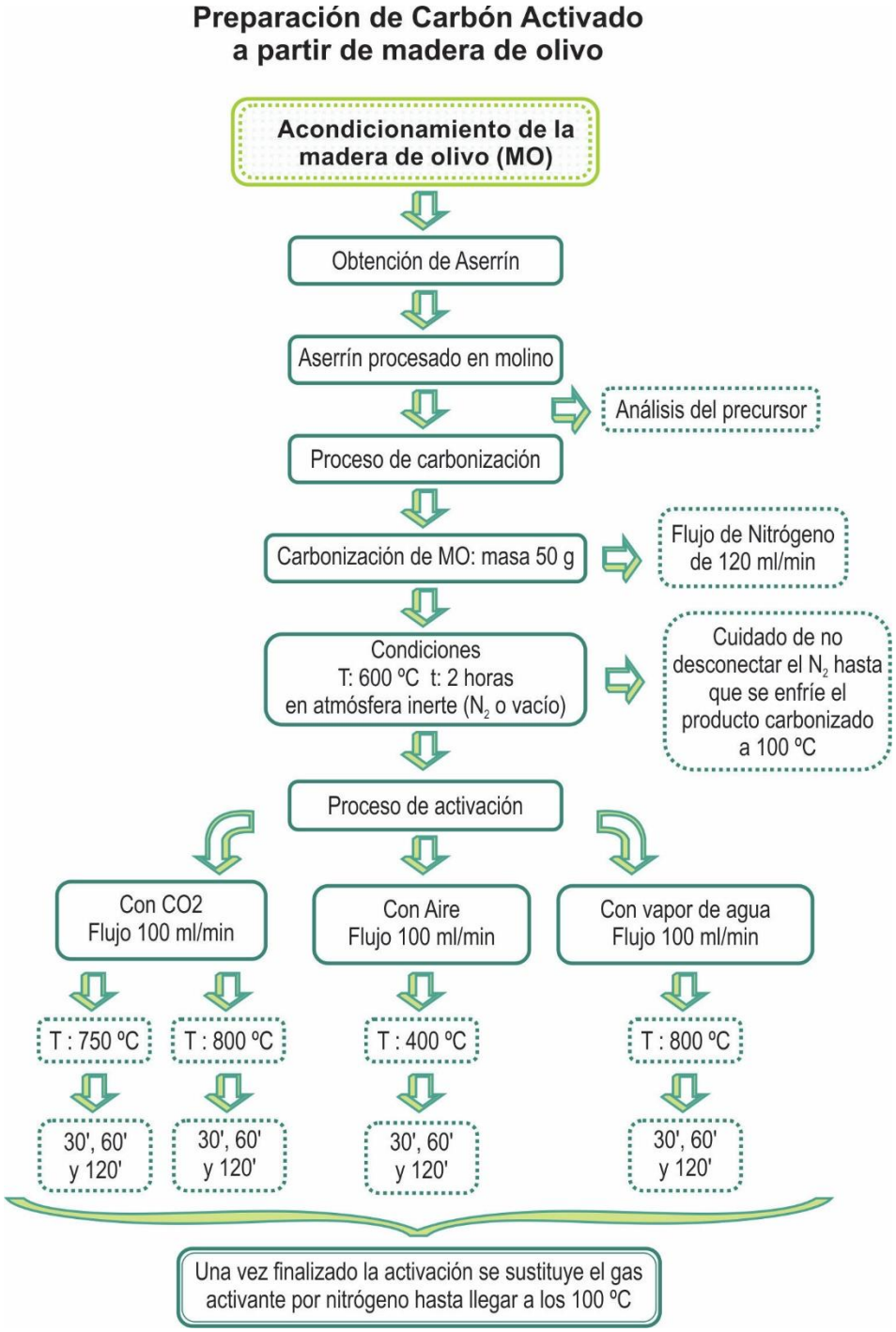

Figura IV.15. Ensayos realizados para la preparación de CA a partir de madera de olivo.

Las reacciones de activación por gasificación (métodos físicos) que se llevaron a cabo se describen en las figuras IV.14 y IV.15 respectivamente para el HA se emplearon masas aproximadas a 50 g y para la MO masas entre 25 y 30 g aproximadamente para los diferentes ensayos (la diferencia de peso en las

dos materias primas se fundamentó en las distintas densidades que poseían ambos materiales).

IV.4. Métodos de caracterización de los carbones activados

La caracterización de los carbones activados obtenidos se resume en la figura IV.16.

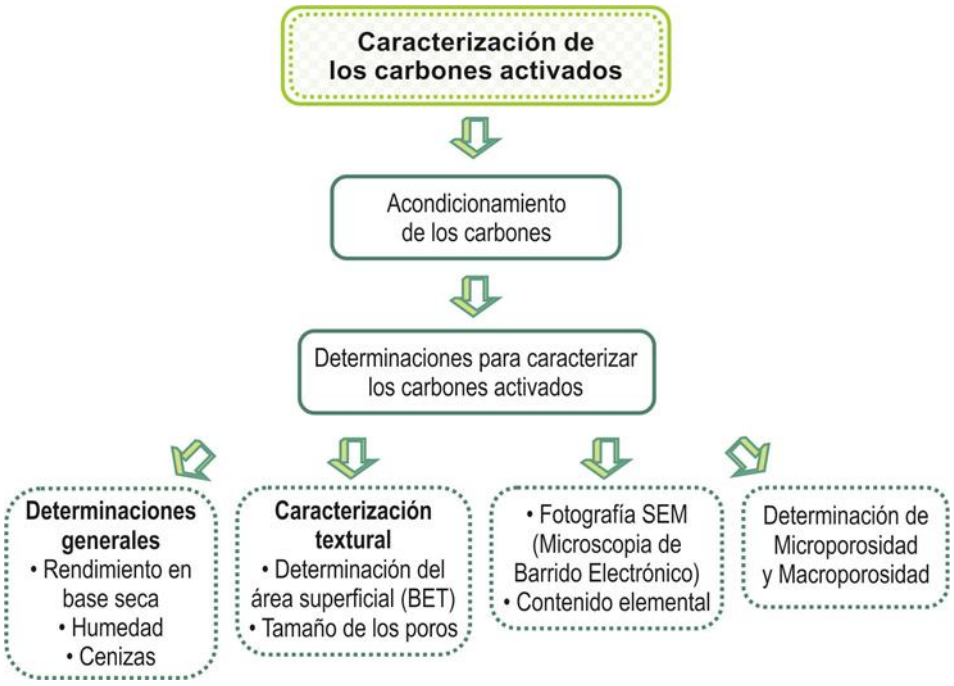

Figura IV.16. Representación gráfica de la caracterización de los carbones activados

IV.4.1. Determinaciones de granulometría y dureza

Las granulometrías de los CA se determinaron empleando tamices 8, 10, 14, 20 y 30 de la serie Tyler para establecer el tamaño de partícula de cada uno de los carbones activados obtenidos en los diferentes ensayos.

La distribución del tamaño de partícula del HA se logró del siguiente modo, se realizó un tamizado a través de mallas 10, 8, 6 y 4 de la Serie Tyler En el caso de la MO se trabajó con tamices de malla 10, 14, 20 y 22.

Se realizaron *ensayos de dureza* solamente en los carbones activados derivados del HA debido a que los CA obtenidos de MO (aserrín) tenían características de polvo.

Se efectuó un análisis comparativo de CA producidos y los de uso comercial. En este caso las muestras de carbón comercial, como el obtenido a partir de la carbonización del carozo de aceituna, se sometieron a compresión utilizando un texturómetro (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA), equipado con una celda de carga de 500 N y se empleó una sonda cilíndrica de 15 mm de diámetro. Se adaptó un recipiente para contener los granos de carbón, consistente en un tapón metálico para caño de ½ pulgada, con un diámetro interno libre de 18 mm y una profundidad total de 17 mm, mediante el cual fue posible medir la fuerza aplicada, y la deformación que cada uno de los conjuntos de granos de carbón sufrió (ensayo realizado en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas, Naturales e Ingeniería de la UNC).

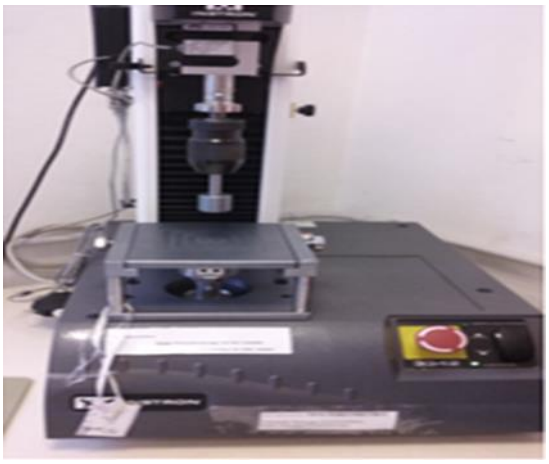

Figura IV.17. Imagen de texturómetro (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA)

IV.4.2. Determinación de humedad, rendimiento en base seca y contenido de cenizas, en carbono fijo y materia volátil.

Inicialmente se determinó la *humedad, HUM* (H) y luego el rendimiento en base seca en cada muestra de CA para ello se empleó la norma NTC 4467 (Norma Técnica Colombiana). Una vez obtenidos los valores de

humedad, masa de CA (Mc) y la masa de la materia prima empleada (Mw) se calculó mediante la fórmula siguiente el *rendimiento de CA en base seca* (Yc).

$$Yc = \frac{Mc}{Mw} \times (100 - H)$$

Las *cenizas* se determinaron empleando la Norma Técnica Colombiana NTC 4467. Esta determinación se realizó con CA seco, el cual se calcinó en intervalos entre 3 y 16 h hasta peso constante en mufla. El cálculo realizado es el siguiente.

$$Ac = (F - \frac{G}{B} - G) \times 100$$

Ac = cantidad de cenizas expresada en porcentaje

G = masa del crisol (g)

B = masa del crisol con la muestra seca (g)

F = masa del crisol con las cenizas (g)

IV.4.3. Determinaciones de densidad aparente y pH.

La determinación de *densidad aparente* (NTC 4467) de un CA es el peso en g/cm^3 del CA en el aire. Este ensayo se realizó pesando 10 g de la muestra, se colocó la misma en una probeta graduada, se apisonó con una almohadilla lentamente, luego se repitió esta operación con diferentes tiempos de duración (5 y 2 min) y se midió el volumen.

Los cálculos de la densidad aparente se realizaron empleando la siguiente *ecuación:*

$$\text{Densidad aparente} = \frac{\left(\text{peso de la muestra (g)}\right) \times (100 - \%\ \text{humedad})}{\text{Volumen (cm}^3) \times 100}$$

La medición del *pH* de los CA se basó en la medida de diferencia de potencial originada por la disolución en agua destilada de las sustancias presentes en este material ya sea granular o en polvo (peachímetro Adwa).

Se midieron 100 ml de agua destilada en un matraz y se transfirieron a un vaso de precipitado de 250 ml, se pesaron 2,22 g de CA con precisión 0,1 mg. Se vertió el CA pesado en el vaso y se agitó suavemente, luego se hirvió durante 2 min y se filtró a través de papel de poro medio. Se dejó enfriar el filtrado y se medió el pH.

IV.4.4. Determinación de los tipos de poro

Otras de las técnicas aplicadas para caracterizar los carbones activados obtenidos fué el *índice de yodo* mediante la norma ASTM-D4607-2006, la cual permitió la determinación de la capacidad de adsorción de microporos en el CA. El índice o número de yodo se define como los miligramos de yodo adsorbidos por un gramo de CA. El fundamento de la técnica es que CA tiene capacidad de adsorber yodo en solución acuosa durante un tiempo de contacto bajo condiciones específicas, luego la suspensión lograda se filtra y el filtrado se titula con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$). Se ilustra a continuación mediante la siguiente reacción

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \leftrightarrows 2NaI + Na_2S_4O_6$$

La concentración yodo en el filtrado residual es utilizada para calcular los mg de yodo adsorbidos.

La *determinación de índice azul de metileno*, se basa en el que el valor de azul de metileno indica la capacidad de adsorción de un CA de moléculas que tienen un tamaño similar a las moléculas de azul de metileno (mesoporos). Para este ensayo se empleó la norma NTC 4467, esta consistió en agregar y agitar volúmenes de soluciones patrones de azul de metileno (5 ml por vez), se repitió el ensayo mientras ocurre la decoloración. El volumen de azul de metileno decolorado expresado en ml es el índice de azul de metileno.

El *índice relativo de melaza* es aplicable a todo tipo de CA (NTC 4467). El método se basa en la comparación de mediciones de absorbancia entre una solución de azúcar de mascabo (melaza) tratada con CA y una solución de azúcar mascabada sin CA, empleando un espectrofotómetro. Las mediciones se

realizaron a una longitud de onda de 520 nm, calibrando el cero con agua destilada.

Para calcular el índice relativo de melaza se empleó la siguiente formula:

$$\% \text{ decoloración} = \frac{\text{A melaza} - \text{A de la muestra}}{\text{A de la melaza}} \times 100$$

A melaza = Absorbancia de la melaza

A muestra = Absorbancia de la muestra

RE = (% de decoloración muestra/90 % de decoloración del c.a patrón) x 100

RE = índice relativo de melaza.

IV.4.5. Caracterización textural

En la caracterización textural de algunas de las muestras se determinó el área superficial (BET) y tamaño de los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: macroporos > 50 nm, mesoporos entre 2-50 nm y microporos < 2 nm.

Se trabajó con el método de Brunauer, Emmet & Teller (1938) que constituye un tratamiento generalizado de la isoterma de adsorción física de Langmuir que asume que el nitrógeno gaseoso va a adsorberse sobre superficies sólidas limpias y llenará toda la superficie disponible formando capas múltiples, la ecuación BET permite el cálculo de la mono capa sobre la superficie. Es decir, esta ecuación se emplea rutinariamente para la determinación del área específica superficial total de un adsorbente:

$$\frac{\frac{P}{P^o}}{a(1 - \frac{P}{P^o})} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{P}{P^o}$$

a = cantidad de soluto adsorbida.

am = adsorción máxima, cuando se forma la monocapa.

C = es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las multicapas capas (DHv).

Las determinaciones fueron realizadas en los Laboratorios del Departamento Fisicoquímica y Control de Calidad de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche Argentina y en el Laboratorio de Materiales Porosos del INFAP, CONICET San Luis, empleando sortómetros, Autosorb 1MP - Quantachrome para la adsorción de N_2 a 77 °K. Antes de analizar las muestras se desgasificaron durante 12 h.

Se sometieron a las muestras de CA al análisis por Microscopía de Barrido Electrónico (MEB) y Microsonda electrónica (EDS). Estos estudios se realizaron con el microscopio FE-SEM Σigma de Centro LAMARX, FAMAF; Universidad Nacional de Córdoba, en un microscopio electrónico de Barrido de alta resolución que posee un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky optimizado para trabajar en altas y bajas corrientes. Cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodifundidos in lens (además de un detector de secundarios convencional), que permiten relevar simultáneamente información topográfica y de contraste químico.

IV.4.6. Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica es uno de los mejores métodos para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en un material cristalino, así como la medida de las dimensiones, simetría y posiciones de los átomos en la celda unidad. Se trata de una técnica no destructiva, es decir, permite recuperar la muestra analizada, que suministra información sobre la estructura cristalina del compuesto en cuestión.

Los diagramas de difracción obtenidos son una huella dactilar de la muestra analizada. Para el análisis de las estructuras cristalinas de los CA se trabajó con un Difractómetro Philips PW1800/10 con geometría $\theta/2\theta$, monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre y parámetros de trabajo estándar de 40 kV y 30 mA. del laboratorio de microscopía electrónica y análisis por rayos X (LAMARX).

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando un ánodo de Cu K, filtro de grafito y una velocidad de barrido de 0.02° por segundo. El rango del ángulo de difracción usado fue $10º < 2\theta d < 90º$.

Para la interpretación de los difractogramas se empleó el programa X' Pert High Score.

IV.5. Caracterización de efluentes y gases generados durante el proceso de obtención de CA

Los efluentes producidos se analizaron en forma de alquitranes, se recogieron a la salida del reactor con un acondicionamiento adecuado para su condensación mediante el empleo de una trampa fría. Los alquitranes obtenidos fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (GC/MS) en un equipo Q 910 Perkin Elmer, usando una columna de SE-30 y Helio como gas portador con un caudal de 1 ml/min y una rampa de calentamiento de 5 min, 65 a 280 °C (10 °C/min), y 280 °C (5 min). Se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Esta técnica permite conocer los compuestos presentes en el alquitrán y en la proporción en que se encuentran cada uno de ellos.

El análisis de gases generados durante la producción de CA se realizó en el INCAPE (Instituto en Investigaciones en Catálisis y Petroquímica) para ello se enviaron dos muestras de gases diferentes por triplicado (una referida a HA y otra de MO) se tomaron en bolsas Tedlar, en el análisis se utilizó un cromatógrafo HP Agilent 6890 N equipados con detectores de ionización de llama (FID) con columna capilar GC Carbon Plot y de conductividad térmica (TCD) con columna capilar HP-5.

Las condiciones de ensayo fueron típicas para este tipo de análisis (programa de temperatura de 2 min 30 °C, luego una rampa de 10 °C/min hasta 300 °C y finalmente 2 min a 300 °C empleando el nitrógeno como gas de arrastre en cada caso.

IV.6. Análisis estadístico de los datos

La caracterización de las materias primas seleccionadas para la producción de CA se efectuó con seis repeticiones para cada parámetro excepto en aquellos referidos a los análisis químicos y poder calorífico que se realizaron con tres repeticiones. Los tratamientos para obtención de los CA se realizaron

con 6 repeticiones cada uno para su posterior procesamiento estadístico que es de tipo descriptivo-correlacional e inferencial.

Los datos obtenidos tanto para las caracterizaciones de materia prima y como para CA se analizaron por el método estadístico inferencial a través del software estadístico InfoStat versión 2017 p. Se utilizó análisis ANAVA no paramétrico calculando las diferencias significativas de los rangos medios con la prueba de Kruskal Wallis, considerándose significativos los valores de $p < 0,05$. Dicha prueba permite realizar un análisis de varianza no paramétrico a una vía de clasificación. El ANAVA propuesto por esta prueba permitió comparar las medias de rango de más dos distribuciones, sin necesidad de realizar el supuesto de que los términos de error se distribuyen normalmente. El programa empleado favoreció la visualización de las diferencias entre tratamientos a nivel de medias.

En el caso de comparaciones de medias de las características de las dos materias primas seleccionadas (HA y MO) se empleó la prueba no paramétrica de Wilcoxon, con seis repeticiones para cada muestra. Este tipo de prueba no paramétrica se emplea para comparar el rango medio de dos muestras relacionadas y determinar si existen diferencias entre ellas. Se utiliza como alternativa a la prueba t de Student cuando no se puede suponer la normalidad de dichas muestras (Balzarini *et al.*, 2008).