## V.1. Caracterización de los precursores de carbón activado

### V.1.1. Análisis preliminar y químico.

Los resultados obtenidos en los parámetros considerados para el análisis preliminar de los precursores de los CA se consignan en la Tabla V.1. Se tuvieron en cuenta como precursores el alperujo, el HA, y la MO.

La HUM es un factor importante debido a que las tecnologías de conversión térmica requieren materia prima con un contenido de humedad menor al 50 %, las dos materias primas seleccionadas cumplen con este requerimiento, no sucede lo mismo con en el alperujo. Se determinó que la humedad del alperujo (49,93 %) tiene diferencias altamente significativas en las medias respecto del mismo parámetro para el hueso de la aceituna (7,24 %) y la MO (9,78 %), (Prueba de Kruskal Wallis, $p < 0,0005$). En cuanto a los valores medios de CEN son relativamente bajos en las tres materias primas analizadas también registran diferencias altamente significativas ($p < 0,0026$). El CF es más elevado en el HA (12,3 %), relacionado con el mayor contenido de lignina de la muestra. La media del contenido de CF es más baja en la MO respecto del HA, lo mismo sucede para materia volátil (MV) pero en este caso la diferencia es mínima. En CF y MV el alperujo exhibe los menores valores. En general las diferencias para estos dos parámetros son altamente significativas desde el punto de vista estadístico ($p < 0,0005$).

La relación entre los porcentajes de MV y CF de la biomasa residual indica la facilidad con la cual se produce la ignición, cuando mayores son los valores registrados en estos parámetros menor es tiempo de residencia hasta combustión completa (Nogués, 2010). En el presente estudio la materia prima que muestra valores mayores es el HA (Tabla V.1.).

**Tabla V.1.** Análisis inmediato de los precursores de biomasa olivícola

| **Muestra** | **HUM** (%) | **CEN** (%) | **CF** (%) | **MV** (%) |
|---|---|---|---|---|
| Hueso de aceituna | 7,24 ± 0,12 a | 2,77a | 12,3 ± 0,2 a | 78,7± 0,5a |
| Alperujo | 49,43 ± 0,15 b | 2,34a | 8,58 ± 0,31 ab | 39,95 ± 0,23 ab |
| Madera de olivo | 9,78 ± 0,05 a | 2,09b | 10,74 ± 0,41 a | 74,36 ± 0,23 a |

Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos H ($p < 0,0005$), CEN ($p < 0,0026$), CF y MV ($p < 0,0005$). Prueba de Kruskal Wallis (n=6). Letras diferentes indica que los tratamientos presentan diferencias significativas en las medias de los distintos parámetros estudiados.

Los valores promedios de cada uno de los parámetros considerados para los análisis inmediato y químico presentan diferencias altamente significativas desde el punto de vista estadístico ya que ($p < 0,01$) prueba de Kruskal Wallis y significativo los referidos a hemicelulosa ($p < 0,05$) según tabla V.2. Los valores de las medias logrados en los parámetros que poseen diferencias altamente significativas son HO, CEL, PCI ($p < 0,0036$), presentados en la tabla V.2. y V.3 respectivamente.

**Tabla V.2.** Medias de los parámetros de análisis químico de los precursores de biomasa olivícola

| **Muestra** | **HO** (%) | **CEL** (%) | **HE** (%) | **L** (%) |
|---|---|---|---|---|
| Hueso de aceituna | 87,4 ± 0,10a | 24,8 ± 1,00 a | 14 ± 1,00 a | 41 ± 1,00 a |
| Madera de olivo | 80,2 ± 1,00 ab | 67,4 ± 0,10 b | 34,2 ± 1,00 b | 32 ± 1,00 b |
| Alperujo | 68,9 ± 0,10 b | 53 ± 0,10 ab | 14 ± 0,10 ab | 35 ± 1,00 ab |

Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos HE ($p < 0,05$); HO, CEL, PCI ($p < 0,0036$). Prueba de Kruskal Wallis. (n=3). Letras diferentes indica que los tratamientos presentan diferencias significativas en las medias de los distintos parámetros estudiados.

Se determinaron valores relevantes en cuanto al contenido de holocelulosa (HO) entre 87,4 % y 80,2 %, resultando el valor mayor para el HA y le sigue la MO, son similares a los encontrados en investigaciones de biomasa de HA y pellets de residuos de poda del olivo (Álvarez Rodríguez, 2013). Respecto de la celulosa (CEL) las determinaciones evidenciaron valores mayores para la MO con un porcentaje de 67, 4 % con respecto al HA (24,8 %). La hemicelulosa (HE) presentó valores entre 34,2 % y 14 %., donde el HA presenta

el mayor valor. Las determinaciones lignina (L) del HA y MO dieron como resultado valores de 41 % y 32 % respectivamente. Analizando estos parámetros químicos las maderas en general están compuestas de tres biopolímeros principales, los cuales varían según la especie considerada y la parte del árbol (Björk & Rasmuson, 1995), son estos importantes al considerar la pérdida de masa en el momento de la carbonización.

La bibliografía consultada expresa que los precursores con un elevado porcentaje de lignina como el HA favorecen el desarrollo de la fracción mesoporosa de los carbones, y por otro lado aquellos que tienen valores bajos de lignina como MO tienen mayores posibilidades de generar CA microporosos (Daud & Ali, 2004; Gergova *et al.*, 1994)

Se concluye que dentro de los parámetros químicos estudiados se tienen los componentes moleculares, que en el caso de la lignina el mejor valor lo presentó el HA y para la celulosa la MO.

### V.1.2. Poder calorífico superior.

El PCS resulta importante para luego hacer su conversión en PCI, empleando el factor de reducción de emisión térmica (F) adimensional, ligado a la humedad de la biomasa (Carluccio & Filippin, *et al.,* 2015; Doninelli & Doninelli, 2012; Parikh *et al*., 2005). La evaluación de la biomasa se realiza con el PCI que es el valor fundamental en el proceso de obtención de los biocombustibles. En los casos en estudio con muestras con un 10 % de humedad relativa (H) le correspondió un valor de F igual 0,89 y para 50 % (H), F = 0,43 (valores tabulados, IDAE, 2008).

Los valores de las medias logrados para el PCI presentaron diferencias altamente significativas cuando se aplicó la prueba de Kruskal Wallis ($p < 0,0036$) tabla V.3.

El PCI para las materias primas estudiadas mostró valores entre 16,25 y 16,15 para el hueso, madera y para el alperujo 12,68 expresadas en KJ/g (tabla V.3).

**Tabla V.3.** Medias de los poderes caloríficos de los precursores de biomasa olivícola

| Muestra | PCS (KJ/g) | PCI (KJ/g) |
|---|---|---|
| Hueso de aceituna | 18,0 ± 1,00ab | 16,25 ± 0,02 ab |
| Madera de olivo | 18,2 ± 0,10a | 16,15 ± 0,01 a |
| Alperujo | 20,0 ± 0,10b | 12,68 ± 0,01 b |

Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos PCI ($p < 0,0036$) Kruskal Wallis. (n=3). Letras diferentes indica que los tratamientos presentan diferencias significativas en las medias de los distintos parámetros estudiados.

Los resultados obtenidos para PCI son similares a los reportados por Saldarriaga *et al.* (2012) para *olea europea* de 12,67 KJ/g en particular el caso de alperujo (tabla V.3). Los datos publicados para la biomasa residual de restos de poda del olivo se sitúan entre 12,1 MJ/kg y 19,5 MJ/kg (Fernández *et al*., 2014). Otros estudios determinan el poder calorífico de residuos agrícolas de níspero en 11,8 MJ/kg, de almendro en 11,6 MJ/kg y el olivar en 12,1 MJ/kg (Generalitat de Catalunya, 2001). Las muestras de biomasa de olivos y almendros poseen un PCI próximo al considerado aceptable (norma ISO 17225-2) para la obtención de pellets de calidad (16,5 MJ/kg). Los valores de PCI obtenidos para las biomasas de caqui, algarrobo, pino y níspero quedan por debajo del mínimo establecido en la norma de referencia ISO 17225-2 (García *et al.,* 2018; Budi Orduña, 2016).

El HA a pesar de tener alto contenido en MV, por lo que es considerado un combustible biomásico de alta demanda, también tiene un alto contenido en CF convirtiéndolo en un excelente precursor del CA Esto significa que es la mejor de las materias primas seleccionadas en cuanto a los ensayos preliminares realizados y los reportados en estudios afines (Budi Orduña, 2016, Saidur *et al.*, 2011).

Cuando el material de partida (biomasa residual) tiene bajo contenido en cenizas, como las materias primas estudiadas, constituye un dato significativo para su aprovechamiento desde el punto de vista de generación de energía directa o de carbón vegetal, debido a que un alto contenido en material inorgánico disminuye su poder calorífico, limitando sus posibles aplicaciones como

precursores de otros procesos industriales tales como la obtención de CA (Lima Rojas, 2013).

Si bien los parámetros químicos tales como lignina la celulosa, hemicelulosa y holocelulosa resultan sustanciales para la evaluación de la biomasa determinan su comportamiento en la transformación química y termoquímica, también lo es el poder calorífico (parámetro energético) porque determina la cantidad de energía aprovechable (Chen *et al.*, 2015; 2011; Carrott & Carrot, 2007).

El PCI se comportó de manera análoga a la lignina de modo que el mejor valor logrado para este parámetro lo obtuvo el HA seguido por la MO.

### V.1.3. Análisis elemental

La biomasa desde un punto de vista químico posee una composición compleja conformada por carbono (C), oxígeno (O), azufre (S), nitrógeno (N) y pequeñas cantidades de otros elementos que incluyen metales alcalinos, metales alcalinos térreos y metales pesados (Tripathi *et al.*, 2016).

Los resultados del análisis elemental de los precursores del CA se presentan en la tabla V.4.

**Tabla V.4.** Análisis elemental de hueso de aceituna y madera de olivo.

| **Muestra** | **C** (%) | **H** (%) | **N** (%) | **S** (%) | **O** (dif) | **Cl** (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| HA | 45,1 ± 1,5 | 6,1 ± 0,1 | 0,1 ± 0,05 | 0,04 ± 0,01 | 48,66 ± 0,03 | 0,05 ± 0,01 |
| MO | 46,8 ± 0,8 | 6,4 ± 0,1 | 0,1 ± 0,03 | 0,02 ± 0,01 | 53,32 ± 0,05 | 0,03 ± 0,01 |

Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos, C ($p < 0,0087$), H ($p < 0,0022$), O ($p < 0,0022$) y Cl ($p < 0,0043$). Prueba de Wilcoxon. (n=6)

Las diferencias entre las medias no son significativamente diferentes desde el punto de vista estadístico para el azufre y el nitrógeno, no sucede lo mismos con los otros elementos de la tabla V.4. Los otros parámetros presentan diferencias altamente significativas desde el punto de vista estadístico y estos

son el C ($p < 0,0087$), el H ($p < 0,0022$), el O ($p < 0,0022$) y el Cl (cloro), ($p < 0,0043$). (Prueba de Wilcoxon).

Ambos precursores, la MO y el HA, poseen elevados contenidos en C por lo cual resultan muy buenos precursores del CA. Además de los resultados del análisis elemental y por ende de la carbonización se incrementa la cantidad de material volátil generada. En las dos materias primas se presentan valores bajos de S y N por este motivo existen escasas posibilidades de formación de lluvia ácida o corrosión del instrumental o de las instalaciones empleadas con la finalidad de producir CA (Tripathi *et al.*, 2016, Roman Suero; 2009, González Sáez *et al.*, 2009; González *et al.*, 2004).

Los contenidos de cloruros logrados en las dos muestras analizadas son menores al 0,1 % de modo que las posibilidades de formación de dioxinas son poco probables (Schecter *et al.*, 2006).

### V.1.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) realizado al HA arrojó resultados que fueron graficados en las figuras V.1 y V.2, donde se visualizan dos curvas obtenidas al graficar los datos de TGA versus la temperatura. En la curva azul se muestra el porcentaje de masa remanente (en relación a la masa inicial empleada en el ensayo) y en la curva roja se muestra la velocidad de variación de la masa (Kok & Ozgür, 2013).

En la curva de TGA/T se observan tres tramos diferenciados de modo visible en relación directa a cada etapa de la descomposición térmica. La primera etapa se ubica entre 25 ºC y hasta 135-170 ºC donde se observa una pérdida de peso en la muestra debido posiblemente a la evaporación de agua en distintos grados de confinamiento y unión con la matriz sólida (humedad, agua ligada). La segunda etapa, relacionada a pérdida de peso, ocurrió entre 270 °C a 370 °C donde se evidenció una marcada pérdida de peso acompañada de un pronunciado aumento de la velocidad de descomposición del material asociado a la descomposición de los biopolímeros lignina, celulosa y hemicelulosa. Este comportamiento de la muestra se corresponde al inicio de la reacción de pirólisis y carbonización, con la consiguiente generación de una gran cantidad de gases

súbitamente. Estos son los gases de pirólisis, que contienen elevadas concentraciones de compuestos volátiles como guayacol, siringol, etil guayacol y p-cresol-2-metoxi (Pathasarathy, 2014, Li *et al.*, 2004; Watari *et al.*, 2003).

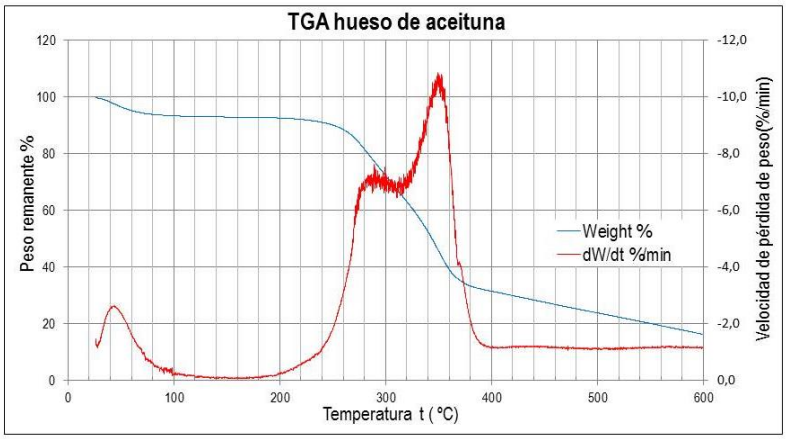



**Figura V.1.** Representación de los resultados del TGA para el HA. Línea velocidad de pérdida de peso (%)/min y línea azul peso remanente (%).

De acuerdo a publicaciones realizadas el último paso amplio de pérdida de peso que ocurre por encima de los 350 °C, se debe a la etapa del proceso de carbonización donde se forman compuestos intermedios de celulosa, lignina y hemicelulosa que generan productos gasesosos y alquitranes. Además, estas indican que la lignina se descompone gradualmente entre 200 °C y 720 °C (Williams & Reed, 2006).

La reactividad de las regiones de combustión es proporcional a la altura del pico de DTG (Kok & Ozgür, 2013).

El análisis de las pérdidas de peso DTG, evidenció en la zona asociada a la humedad de los materiales estudiados (HA, MO) una disminución aproximada entre al 7 al 10 % de su masa. En la zona del proceso de pirólisis, la muestra pierde aproximadamente un 50 % de su masa. Al final del ensayo se observó que la masa no permanece constante y hasta los 600 °C se visualiza una disminución del 90 %.

Los comportamientos logrados en las biomasas residuales seleccionadas son similares a los reportados en otros estudios (Le Van & Thi, 2014; Kok & Ozgür, 2013; Ahmedou, 2012)

Respecto de la termogravimetría realizada a la MO está representada en la figura V.2:

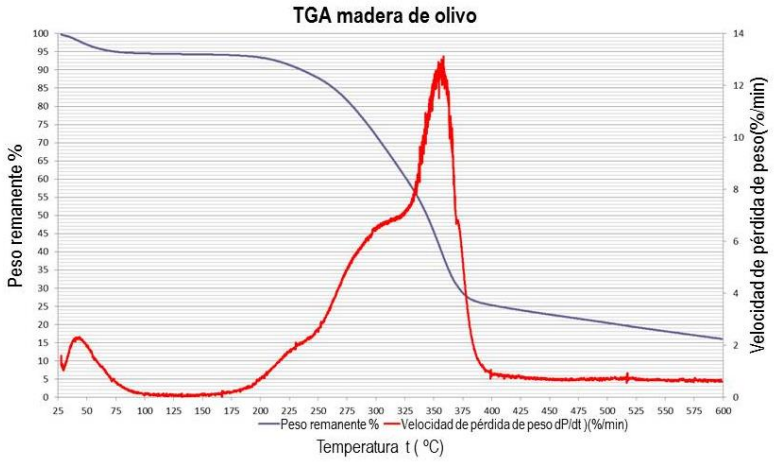



**Figura V.2.** Representación gráfica del peso remanente y de la velocidad de pérdida de peso de la madera de olivo.

Se puede observar en la gráfica de la figura V.2 de MO que muestra un comportamiento similar al HA con tres etapas bien diferenciadas y con el mismo rango de temperatura para cada etapa.

Las curvas obtenidas en los experimentos termogravimétricos TGA y DTG son similares a las obtenidas en biomasas de bambú, banyan y sauce (Chen *et al.*, 2011).

Estudios previos (Yanga *et al.*, 2007), determinaron que la pirólisis de la celulosa tienen lugar rápidamente entre 220 y 315 °C y para la hemicelulosa entre 315 °C y 400 °C. Mientras que la pérdida de masa de la lignina tiene lugar en un intervalo mucho más amplio (entre 160 y 900 °C). Los componentes gaseosos liberados por la pirólisis de cada uno de los biopolímeros son los mismos (CO, $CO_2$ y $CH_4$).

Algunos autores sostienen que cuando más elevado es el contenido de celulosa del material analizado mayor es la extensión de la desvolatilización (Parthasarathy & Narayanan, 2014; Kalderis *et al.*, 2008; Mansaray & Ghaly, 1999) y en este caso es mayor para la MO respecto del HA por su mayor contenido en celulosa.

### V.1.5. Análisis granulométrico de los precursores

Los resultados de los análisis granulométricos se presentan en la figura V.3. Se detecta que una porción importante de partículas para el HA (58,7 %) posee un tamaño de 2,36 mm. En el caso de la MO. se observa que la mayoría de las partículas tienen un tamaño de 1,17 mm (59,6 %).

La elevada homogeneidad del tamaño de las partículas es una característica que favorece en el momento del procesamiento para lograr un calentamiento uniforme y el desarrollo térmico adecuado de las partículas dentro del reactor (Triphathi *et al.*, 2016) y la posibilidad de que esta uniformidad del producto final impacte positivamente en el momento de su comercialización.

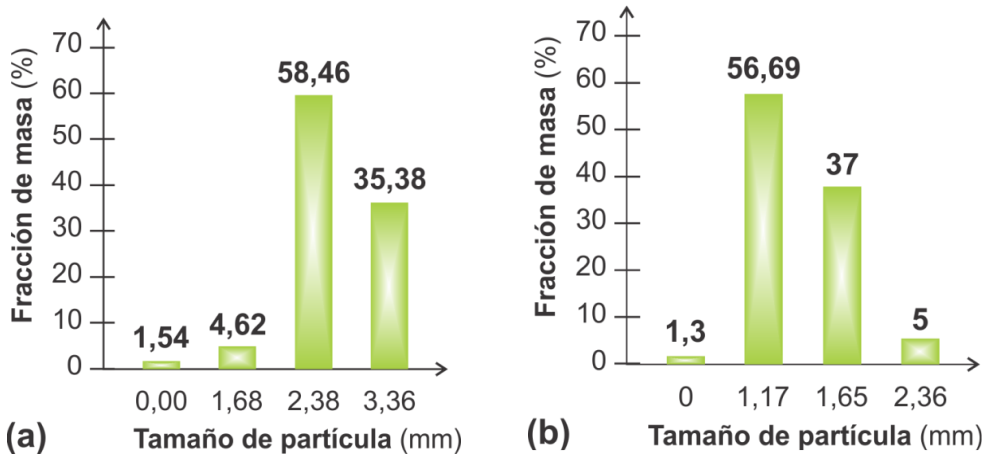



**Figura V.3.** Representación de la distribución de partículas para la muestra de hueso de aceituna (a) y la muestra de madera de olivo (b)

## V.2. Proceso de obtención de los carbones activados

### V.2.1. Ensayos de obtención de carbón activado

Se simbolizan los ensayos de producción de CA teniendo en cuenta la materia prima, el gas activante (oxidante), la temperatura y el tiempo empleados, número de tratamientos de producción de CA, masas de los precursores y de los CA y rendimiento.

**Tabla V.5.** Identificación y condiciones de los ensayos de hueso de aceituna para obtener carbón activado

| Ensayo N° | Ensayos | Gas activante | T. (°C) | Tiempo de reacción (min) | Masa precursor (g) | Masa CA | Rendimiento (% p/p) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | HA-$CO_2$-700-30 | $CO_2$ | 700 | 30 | 50.15 | 13.46 ± 0.01 | 26,92 ± 0,02 nmo |
| 2 | HA-$CO_2$-700-60 | $CO_2$ | 700 | 60 | 50.01 | 12.19 ± 0.11 | 24,37 ± 0,06 j..o |
| 3 | HA-$CO_2$-700-120 | $CO_2$ | 700 | 120 | 50.00 | 12.57 ± 0.08 | 25,14 ± 0,03 k..o |
| 4 | HA-$CO_2$-900-30 | $CO_2$ | 900 | 30 | 49.99 | 11.09 ± 0.05 | 22,18 ± 0,07 e..k |
| 5 | HA-$CO_2$-900-60 | $CO_2$ | 900 | 60 | 50.00 | 11.24 ± 0.07 | 22,48 ± 0,05 f..l |
| 6 | HA-$CO_2$-900-120 | $CO_2$ | 900 | 120 | 50.02 | 7.65 ± 0.01 | 15,29 ± 0,02 a |
| 7 | HA-Aire-200-60 | Aire | 200 | 60 | 49.92 | 11.41 ± 0.05 | 22,85 ± 0,04 g..m |
| 8 | HA-Aire-280-60 | Aire | 280 | 60 | 50.00 | 13.13 ± 0.04 | 26,45 ± 0,04 mno |
| 9 | HA-$H_2O$-650-30 | $H_2O$(v) | 650 | 30 | 50.01 | 11.88 ± 0.10 | 23,75 ± 0,07 i..o |
| 10 | HA-$H_2O$-650-60 | $H_2O$(v) | 650 | 60 | 50.00 | 11.53 ± 0.08 | 23,06 ± 0,08 h..n |
| 11 | HA-$H_2O$-650-120 | $H_2O$(v) | 650 | 120 | 50.00 | 11.96 ± 0.03 | 23,9 ± 0,05 j..o |
| 12 | HA-$H_2O$-850-30 | $H_2O$(v) | 850 | 30 | 50.00 | 8.71 ± 0.07 | 17,42 ± 0 ,07 abc |
| 13 | HA-$H_2O$-850-60 | $H_2O$(v) | 850 | 60 | 50.15 | 13.46 ± 0.01 | 19,42 ± 0,09 a..g |
| 14 | HA-$H_2O$-850-120 | $H_2O$(v) | 850 | 120 | 50.01 | 12.19 ± 0.11 | 30,51 ± 0,06 o |

Significancia estadística de las diferencias entre los ensayos en distintas condiciones. Rendimiento $p < 0,0001$. Prueba de Kruskal Wallis. (n=6). Letras separadas por doble punto representa la inclusión de las letras intermedias entre la primera y la última letra consignada.

Los valores promedios de rendimiento consignados en las tablas V.5 y V.6 presentan diferencias altamente significativas desde el punto de vista estadístico según la prueba de Kruskal Wallis ($p < 0,0001$).

Las medias de los rendimientos obtenidos en las diferentes condiciones de operación revelan que para HA activado con vapor de agua durante 120 min a 850 °C fue el mayor valor de rendimiento logrado respecto de todos los tratamientos (30,51 %, tratamiento 15). En los ensayos con aire el máximo rendimiento fue de 26,45 % (tratamiento 8) y con dióxido de carbono de 26,92 % (tratamiento 1), (tabla V.5). En general el menor valor para las medias de rendimiento fue para el ensayo con HA activado con dióxido de carbono a mayor temperatura y mayor tiempo de activación (tratamiento 6).

Como puede apreciarse en la tabla V.6 para la MO el mejor rendimiento se obtuvo en el tratamiento 26 con 25,41 % (MO-$H_2O$-800-120). Mientras que con dióxido de carbono el principal rendimiento obtenido fue del 21,26 % para el tratamiento 19 (MO-$CO_2$-800-60) y con aire fue de 19,5 % con un tiempo de reacción de 60 min (tratamiento 22).

En general el menor valor logrado de rendimiento fue de 15,29 % y el mayor de 30,51 ambos referidos a tratamientos con HA (tratamientos 6 y 15).

Los rendimientos de los CA en base seca tanto para el HA como para la MO presentaron valores similares a los encontrados para cáscara de nuez y carozo de durazno activados con hidróxido de potasio a diferentes concentraciones (Martínez *et al.*, 2006).

En las muestras de HA, se observa que la masa disminuye al aumentar la temperatura y tiempos de tratamiento, los valores extremos están dados por el tratamiento 6 ((HA-$CO_2$-900-120) con un valor de 7,65 g como mínimo y el tratamiento 14 (HA-$H_2O$-850-120) con 15,26g como máximo.

En la MO los valores extremos corresponden al ensayo 18 (MO-$CO_2$-800-30) con una masa de CA de 4.75 g y el ensayo 25 (MO-$H_2O$-800-120) corresponde a la mayor masa de CA con un valor de 6,35 g.

Román Suero, (2009) expresa que la pérdida de masa comienza a apreciarse a una temperatura cercana a los 150 °C continuando con una disminución progresiva con el aumento de temperatura, especialmente en lo referido a HA.

La mayor pérdida de masa para la MO como precursor de los carbones activados se produce en la primera etapa (carbonización) entre las temperaturas de 175 °C y 400 °C Los tres biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes mayoritarios de las maderas tienen un efecto marcado de pérdida de masa en el intervalo consignado anteriormente (Bah, 2012)

**Tabla V.6.** Identificación y condiciones de los ensayos de madera de olivo (MO) para obtener CA.

| Ensayo N° | Ensayos | Gas activante | Temp. (°C) | Tiempo de reacción (min) | Masa precursor (g) | Masa CA | Rendimiento (% p/p) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | MO-$CO_2$-750-30 | $CO_2$ | 750 | 30 | 25,0271 | 4,80 ± 0,04 | 19,17 ± 0,04 a..h |
| 16 | MO-$CO_2$-750-60 | $CO_2$ | 750 | 60 | 25 | 4,97 ± 0,07 | 19,88 ± 0,07 b..i |
| 17 | MO-$CO_2$-750-120 | $CO_2$ | 750 | 120 | 30,4959 | 6,38 ± 0,03 | 20,92 ± 0,03 c..j |
| 18 | MO-$CO_2$-800-30 | $CO_2$ | 800 | 30 | 25,007 | 4,75± 0,08 | 18,99 ± 0,08 a..d |
| 19 | MO-$CO_2$-800-60 | $CO_2$ | 800 | 60 | 25,018 | 5,32 ± 0,07 | 21,26 ± 0,07d..j |
| 20 | MO-$CO_2$-800-120 | $CO_2$ | 800 | 120 | 31,8483 | 5,89 ±0,03 | 16,56 ± 0,03 a..e |
| 21 | MO-Aire-400-30 | Aire | 400 | 30 | 24,9894 | 6,17 ± 0,12 | 24,69 ± 0,10 i..o |
| 22 | MO-Aire-400-60 | Aire | 400 | 60 | 25,1533 | 5,26 ± 0,08 | 19,5 ± 0,07 a..g |
| 23 | MO-Aire-400-120 | Aire | 400 | 120 | 25,0021 | 4,92 ± 0,03 | 19,68 ± 0,03 a..h |
| 24 | MO-$H_2O$-800-30 | $H_2O$(v) | 800 | 30 | 25,0815 | 4,89 ± 0,01 | 19,49±0,01 a..f |
| 25 | MO-$H_2O$-800-60 | $H_2O$(v) | 800 | 60 | 30,0372 | 4,83 ± 0,03 | 16,07±0,03 ab |
| 26 | MO-$H_2O$-800-120 | $H_2O$(v) | 800 | 120 | 24,9961 | 6,35 ± 0,02 | 25,41±0,02 l..o |

Significancia estadística de las diferencias entre los ensayos en distintas condiciones. Rendimiento $p<0,0001$. Prueba de Kruskal Wallis (n=6).: Letras separadas por doble punto representa la inclusión de las letras intermedias entre la primera y la última letra consignada.

Otros autores consideran la descomposición térmica en dos etapas una primera entre 200 a 500 °C en la que se elimina la mayor parte de los gases y alquitranes formados de la estructura básica procedente de la carbonización y luego una segunda que consolida la estructura verificándose una pérdida de masa mínima (García Ibañez *et al.*, 2006; Molina Sabio *et al.*, 1996; Rodríguez Reinoso *et al.*, 1995).

## V.3. Caracterización de los carbones activados obtenidos

### V.3.1 Determinaciones generales

#### V.3.1.1 Ensayo de dureza

El ensayo de dureza realizado a los carbones obtenidos de HA y de un carbón granular de uso comercial, como resultado se lograron en los carbones producidos en los ensayos, dureza mayor y marcada resistencia a la deformación que CA testigo comercial, especialmente en el tramo inicial como se puede ver en la gráfica (figura V.4.), donde se observa que el lecho de carbón testigo se comprime mucho más que el de HA. Si se considera que, excepto los valores iniciales, el lecho de CA de HA (43 Kgf) es más de dos veces menos deformable que el CA testigo (20 Kgf), al menos dentro del intervalo de análisis, que fue hasta lograr aproximadamente un 25 % de reducción de altura del lecho. Además, resulta importante que una vez finalizado el ensayo los trozos de carbón no exhibieron rupturas. Respecto de los carbones activados obtenidos a partir de la MO al ser polvos no fueron sometidos a ensayos de dureza.

Un factor limitante de la actividad en el CA es su dureza fundamentado en que cuando mayor es su porosidad tiene mayor fragilidad, es decir su estructura es más débil y aumentándose la pérdida de material. Este parámetro resulta de relevancia cuando se trabaja a elevadas presiones y en el caso que los CA se empleen en procesos durante intervalos de tiempo prolongados (Yannopoulos, 1991; Bansal *et.al.*, 1988) y con posibilidades de reutilización.

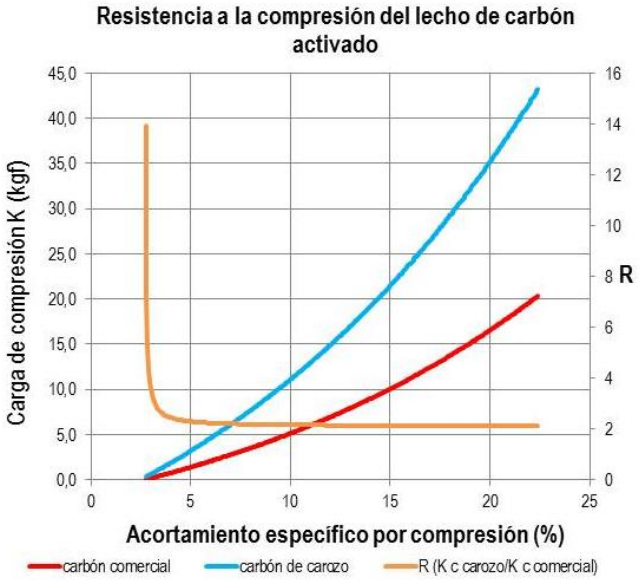



**Figura V.4.** Representación de la resistencia a la compresión del carbón producido a partir del hueso de aceituna y de un CA comercial.

### V.3.1.2. Granulometría de los carbones activados.

En lo referido a los resultados obtenidos respecto del CA de HA se destaca que la mayoría de las partículas (42 %) tienen un tamaño menor o igual a 2 mm y el intervalo de tamaño de partículas en general se encuentra entre 0,71-3,33 mm (figura V.5.a.). Respecto del ensayo granulométrico de los CA de MO exhiben en una proporción del 30 % tamaños de partículas menores o iguales a 0-75 mm y la mayoría de las partículas de tamaño son de 1 mm y 2,35 mm (figura V.5.b.) Resulta de relevancia conocer el tamaño de las partículas de CA ya que por lo general este parámetro suele ser decisivo para definir el funcionamiento y rendimiento de estos en las potenciales aplicaciones del producto.

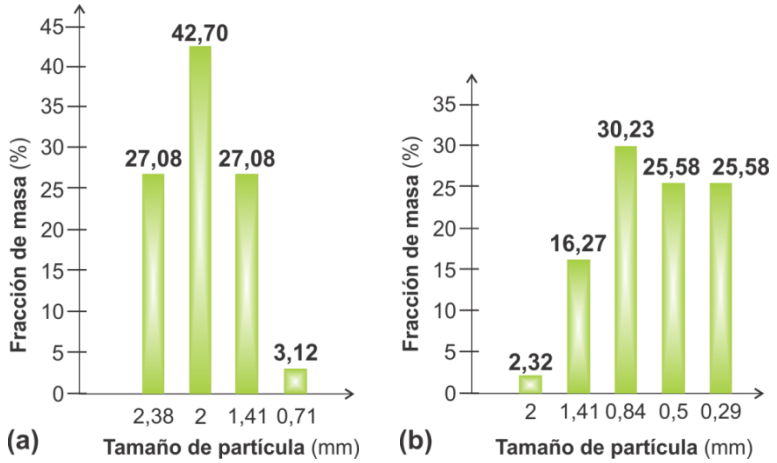



**Figura V.5.** Gráficos de distribución de tamaño de partículas: a) CA de hueso de aceituna y b) CA de madera de olivo.

### V.3.1.3. Análisis inmediato

Los valores promedios de cada uno de los parámetros de calidad de los carbones activados obtenidos de HA y MO: figuran en la tabla V.7., presentan diferencias altamente significativas ($p < 0,0001$) desde el punto de vista estadístico en todos los casos debido a que los p valores son $p < 0,01$ (prueba de Kruskal Wallis).

Los valores medio de HUM registrados en la figura V.6. y tabla V.7. varían en un intervalo entre 0,25 y 3,83 % (línea azul) poseen una heterogeneidad mínima para los CA de HA. Los valores medio para la humedad de los CA de MO se encuentran en un intervalo entre 0,96 y 4,43% para un segundo grupo tratamientos (línea verde) y un tercer grupo de tratamientos con un valor de 9,78 %, los valores más elevados (tratamientos 16, 21 y 22, línea roja). Se deduce que las condiciones ambientales y de almacenamiento no son mismas para los precursores y los CA Así también se debería tener en cuenta que este producto al ser un sólido poroso es adsorbente y retiene la humedad del aire. Por otro lado, resulta de gran valor no modificar las mismas proyectando la aplicación de estos tratamientos a mayor escala, los cuales deben considerarse las condiciones de trabajo lo más próximas a la realidad.

**Tabla V.7.** Valores medios de los parámetros de calidad de los carbones activados obtenidos de hueso de aceituna (HA) y madera de olivo (MO): humedad (HUM), carbono fijo (CF), contenido de ceniza (CEN), pH y densidad aparente.

| Muestra N° | Tratamientos | HUM (%) | CF (%) | CEN (%) | pH | Densidad aparente g/ml |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | HA-$CO_2$-700-30 | 2,20 ± 0,01 e..l | 45,32 ± 0,17 j..m | 9,16 ± 0,03 m..p | 8,67 ± 0,01 gh | 0,392 ± 0,002 def |
| 2 | HA- $CO_2$-700-60 | 2,28 ± 0,04 f..l | 21,82 ± 0,03 ab | 9,77 ± 0,09 o..p | 9,07 ± 0, 05 k | 0,374 ± 0,003 def |
| 3 | HA- $CO_2$-700-120 | 1,70 ± 0,02 a..g | 34,25 ± 0,05 c..i | 2,32 ± 0,02 a..d | 7,53 ± 0,03 c | 0,357 ± 0,002 def |
| 4 | HA- $CO_2$-900-30 | 1,58 ± 0,06 a..f | 27,81 ± 0,07 a..e | 9,77 ± 0,08 op | 8,74 ± 0,01 i | 0,334 ± 0,001 de |
| 5 | HA- $CO_2$-900-60 | 2,30 ± 0,01 g..m | 33,00 ± 0,03 a..h | 2,41 ± 0,02 a..f | 8,1 ± 0,02 d | 0,361 ± 0,002 def |
| 6 | HA- $CO_2$-900-120 | 3,36 ± 0,12 k..o | 27,90 ± 0,05 a..f | 6,74 ± 0,04 h..0 | 9,65 ± 0,03 o | 0,354 ± 0,001 def |
| 7 | HA-Aire-200-60 | 2,00 ± 0,01 b…j | 52,64± 0,08 k..m | 2,41 ± 0,02 a..e | 9,2 ± 0,01 k | 0,341 ± 0,002 def |
| 8 | HA-Aire-280-60 | 2,43 ± 0,05 h..m | 36,31± 0,041 h..m | 8,21 ± 0,03 j..p | 8,73 ± 0,02 hi | 0,464 ± 0,004 f |
| 9 | HA-$H_2O$-650-30 | 0,25 ± 0,01 a | 33,52 ± 0,06 b..h | 8,34 ± 0,04 l::p | 9,33 ± 0,03 l | 0,444 ± 0,004 ef |
| 10 | HA-$H_2O$-650-60 | 1,20 ± 0,02 a..d | 34,22 ± 0,04 c..i | 3,27 ± 0,03 b..j | 8,59 ± 0,04 h | 0,377 ± 0,005 def |
| 11 | HA-$H_2O$-650-120 | 3,83 ± 0,08 l..o | 39,16 ± 0,11 h..m | 8,12 ± 0,09 i..o | 8,64 ± 0,05 gh | 0,465 ± 0,003 f |
| 12 | HA-$H_2O$-850-30 | 1,74 ± 0,01 l..o | 22,63 ± 0,07 abc | 2,24 ± 0,02 ab | 10,07 ± 0,02 p | 0,335 ± 0,002d e |
| 13 | HA-$H_2O$-850-60 | 0,88 ± 0,01 bc | 34,44 ± 0,05 d..j | 8,28 ± 0,04 k..p | 9,43 ± 0,03 n | 0,314 ± 0,004 cd |
| 14 | HA-$H_2O$-850-120 | 3,00 ± 0,03 j..o | 46,97 ± 16 j..m | 5,98 ± 0,05 f..n | 9,45 ± 0,02 n | 0,300 ± 0,001 bcd |
| 15 | MO-$CO_2$-750-30 | 1,78 ± 0,02 a..h | 38,05 ± 0,04 f..k | 3,51 ± 0,04 c..k | 8,95 ± 0,01 j | 0,207 ± 0,003 bc |
| 16 | MO-$CO_2$-750-60 | 9,78 ± 0,04 no | 65,02 ± 0,02 lm | 2,59 ± 0,06 a..g | 9,36 ± 0,02 m | 0,204 ± 0,002 bc |
| 17 | MO-$CO_2$-750-120 | 2,15 ± 0,06 c..k | 35,87 ± 0,03 g..l | 5,62 ± 0.04 e..h | 10,05 ± 0,04 p | 0,204 ± 0,01 cde |
| 18 | MO-$CO_2$-800-30 | 2,19± 0,03 d..k | 20,48 ± 0,03 ab | 3,66 ± 0,01 d..l | 9,35 ± 0,01 m | 0,096 ± 0,01 a |
| 19 | MO-$CO_2$-800-60 | 0,96 ± 0,01 a..d | 35,89 ± 0,0 f..j | 2,81 ± 0,01 a..i | 8,2 ± 0,02 e | 0,137 ± 0,02 a |
| 20 | MO-$CO_2$-800-120 | 2,42 ± 0,01 i..n | 23,80 ± 0,02 a..d | 6,22 ± 0,02 g..n | 9,06 ± 0,03 k | 0,140 ± 0,01 a |
| 21 | MO-Aire-400-30 | 9,78 ± 0,04 no | 65,75 ± 0,04 m | 2,07 ± 0,06 a | 5,19 ± 0,05 a | 0,185 ± 0,01 ab |
| 22 | MO-Aire-400-60 | 9,78 ± 0,05 o | 69,89 ± 0,12 m | 2,28 ± 0,07 abc | 7,18 ± 0,03 b | 0,114±0,01 a |
| 23 | MO-Aire-400-120 | 3,83 ± 0,03 l..o | 12,49 ± 0,03 a | 2,72 ± 0,03 p | 8,47 ± 0,02 f | 0,123 ± 0,02 a |
| 24 | MO-$H_2O$-800-30 | 1,90 ± 0,01 m..o | 28,65 ± 0,08 d..g | 22,78 ± 0,08 b..h | 10,02 ± 0,02 p | 0,120 ± 0,01[a] |
| 25 | MO-$H_2O$-800-60 | 4,43 ± 0,03 a..e | 45,20 ± 0,06 i..m | 9,49 ± 0,07 nop | 10,02 ± 0,01 p | 0,118 ± 0,01 |
| 26 | MO-$H_2O$-800-120 | 1,43 ± 0,01 d | 34,80 ± 0,05 e..k | 9,82 ± 0,06 op | 10,02 ± 0,01 p | 0,137 ± 0,02 a |

Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos, HUM, CF, CEN, pH ($p < 0,0001$) Prueba de Kruskal Wallis. (n=6). Letras separadas por doble punto representa la inclusión de las letras intermedias entre la primera y la última letra consignada

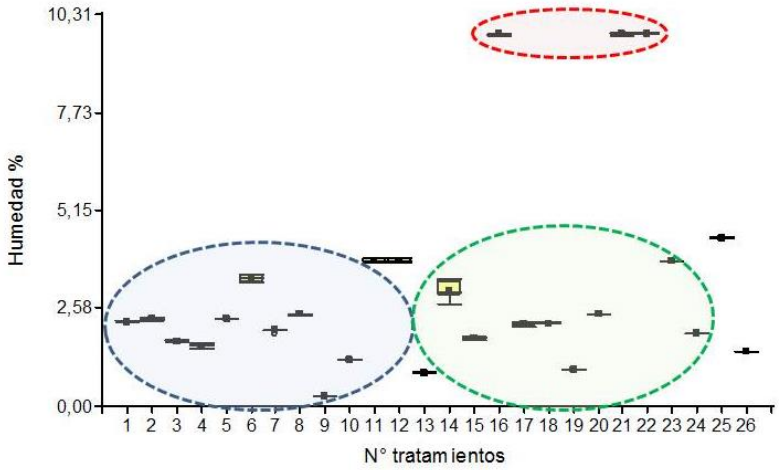



**Figura V.6.** Análisis de bloques sobre las medias de los valores de HUM de los carbones activados obtenidos en 26 tratamientos diferentes. Diferencia entre las medias de humedad entre los tratamientos de HA entre si comparados con los CA de MO.

Las medias de contenido de ceniza (CEN) en los carbones activados obtenidos a partir de HA están en el intervalo de porcentajes 2,24 a 9,77 % (línea azul). El contenido de cenizas para los CA de MO encuentra en un intervalo entre 2,07 y 9,82 % (línea roja). Este parámetro cumple con los valores exigidos para los carbones activados comerciales (< 12 %). (AEN, 2009). Solo en un caso se obtuvo un contenido de cenizas muy elevado (22,78 %) en relación a los encontrados en los otros tratamientos (Tabla V.7.), registrado en la figura V.7 con un círculo anaranjado, es el correspondiente al CA de MO con vapor de agua a 800 °C durante 30 min., esto puede haber ocurrido por problemas en la regulación del caudal en el momento de la reacción (tratamiento 24).

La importancia de no tener valores considerables en CEN radica en evitar la presencia de compuestos inorgánicos (contaminantes) ya que estos modifican las interacciones de las superficies del carbón con la molécula que se desea adsorber.

Generalmente los carbones activados físicamente tienen mayores valores en cenizas respecto de los logrados mediante activación química debido a que en los primeros se emplean temperaturas y tiempos mayores durante el proceso de activación (Mojica Sánchez *et al.*, 2012). El rango de valores

obtenidos en los resultados del presente estudio es muy similar a los reportados por Chen *et al*. (2011) para los CA de maderas de bambú, banyan y sauce obtenidos por torrefacción.

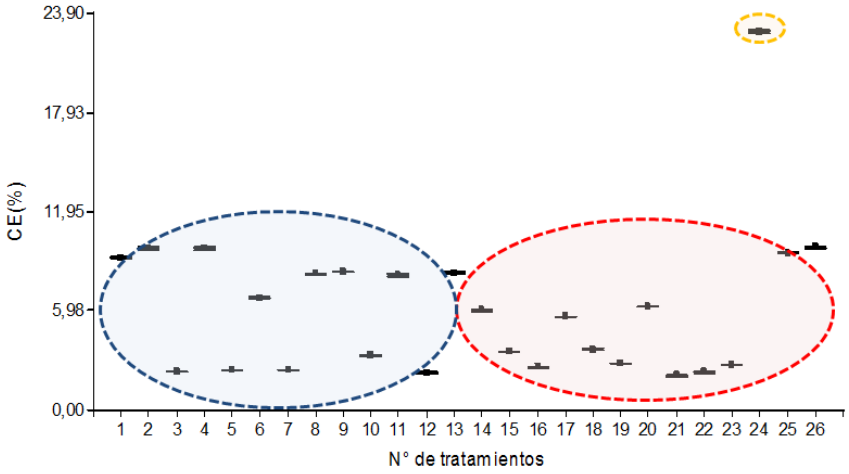



**Figura V.7**. Análisis de bloques sobre las medias de los valores de CEN de los carbones activados obtenidos en 26 tratamientos diferentes

Los valores medio de carbono fijo (CF) en los CA de HA se encuentran en un intervalo entre 21,82 y 52,64 %, obteniéndose el mejor valor para el tratamiento 7, activación con aire a 200 °C durante 60 min (Tabla V.7 y Figura V.8).

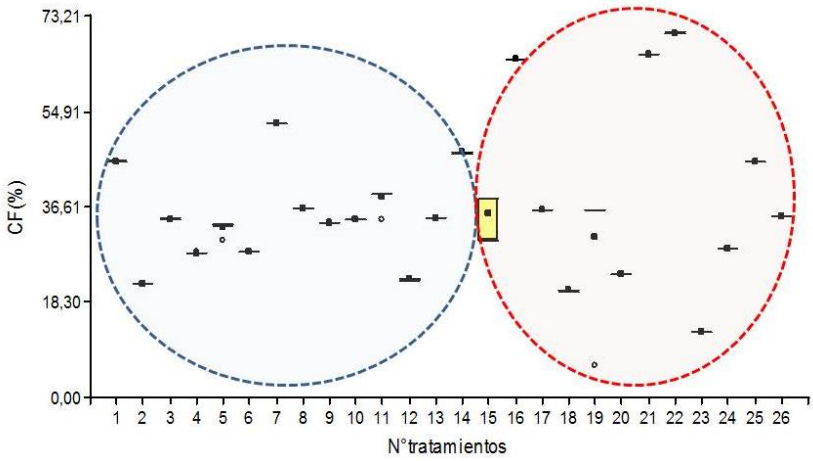



**Figura V.8.** Análisis de bloques sobre las medias de los valores de CF de los carbones activados obtenidos en 26 tratamientos diferent

Para el caso de los C.A de MO el intervalo para el CF se encuentra entre 20,48 y 69,89 % (línea azul, grafico V.8.), registrándose los mejores valores para los tratamientos 16, 21 y 22 con los siguientes valores respectivamente 65,02, 65,75 y 69,89 %, producto de la activación con dióxido de carbono a 750 °C durante 60 min, y activación con aire a 400 °C durante 30 y 60 min. En el caso del tratamiento 15, muestra cierta variabilidad sin presentar valores extremos.

### V.3.1.4. Determinación de densidad aparente y pH

Los valores de las medias de pH para los CA obtenidos a partir del HA se encuentran en un intervalo entre 8,1 y 10,1 por lo tanto muestran tendencias levemente alcalinas (tabla V.7).

Los CA de MO exhiben valores entre 7,2 y 10,1 de pH, similares a los logrados con conchas de coco (Hernández Rodríguez *et al.*, 2017) por lo tanto algunos son cercanos a la neutralidad y otros levemente alcalinas. Una sola muestra se encuentra fuera de este intervalo (pH 5,19) figura V.9, (línea roja) es la muestra 21 (MO-Aire-400-30) pero se observa que cuando aumenta el tiempo de reacción con este mismo activante a 60 y 120 min aumenta el valor de pH a 7,18 y 8,47, como si el aire le aportara carácter alcalino (Tabla V.7., Figura V.9).

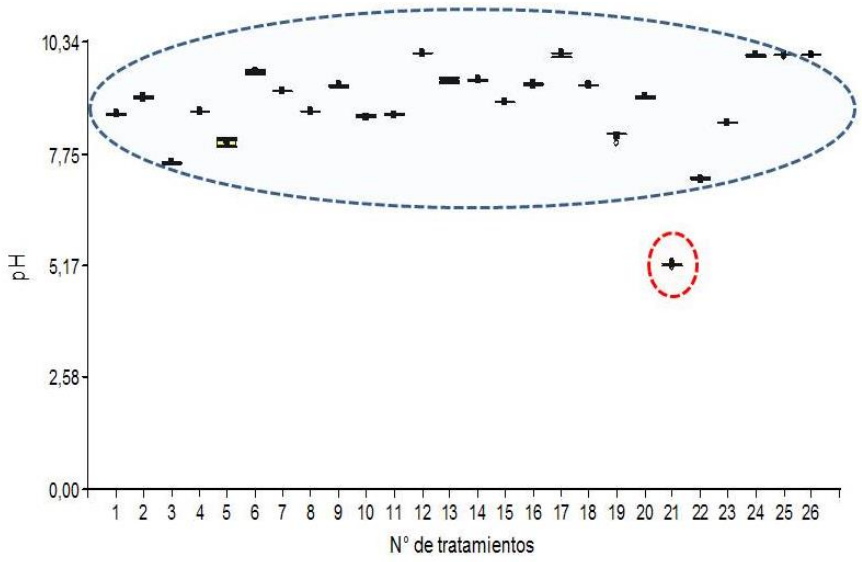



**Figura V.9.** Análisis de bloques sobre las medias de los valores de pH de los carbones activados obtenidos en 26 tratamientos diferentes

Los tratamientos con HA y MO a pesar de activarse con vapor de agua, sin la intervención de reactivos químicos, pueden contener sodio o potasio en forma de óxidos (materia prima), los cuales se disuelven en agua formando hidróxidos que aumentan el pH. Además, las variaciones de pH se basan en la eventual formación de sales de ácidos orgánicos débiles (carboxílicos y/o fenólicos) con metales alcalinos (Na/K) que en agua tienen un pK cercano a 8-9 y otra de las razones para el carácter básico de la superficie de los carbones activados es la presencia de electrones $\pi$ de las capas grafénicas. El hecho de que un carbón sea de carácter ácido o básico depende de la concentración de distintos tipos de grupos. La presencia de grupos carboxilos, algunos en su forma de anhídridos cíclicos, lactonas o lactoles y grupos hidroxilo de carácter fenólico (como sucede en el tratamiento 21) influyen en el carácter acido base (Rodríguez *et al.*; 2010; Figueiredo & Pereira, 2010; Boehm, 2002).

Los valores de las medias de densidad aparente para el hueso de aceituna (Tabla V.7., Figura V.10), se encuentran entre 0,300 y 0,464 g/ml, (línea azul) presentando valores similares a los C. A. provenientes de cascarilla de café y naranja (Sánchez Galvis *et al.*, 2017; Peña Antonio *et al.;* 2017). Por otra parte, en los CA de MO los valores de las medias se ubican dentro del

intervalo 0,207 y 0,096 g/ml (línea roja) son cercanos a las densidades logradas para CA de bagazo de caña y concha de coco (Hernández Rodríguez *et al.*, 2017; Solis Fuentes *et al.*, 2012), excepto el tratamiento 17 que presenta valores extremos dentro del grupo de tratamientos para CA de MO (línea verde).

En las aplicaciones de los CA, cuando se tiene seguridad del comportamiento, es mejor no modificar el pH y buscar un CA con pH cercano al proceso. Esto significa que para optimizar la adsorción en un proceso lo más adecuado es buscar un CA con el pH requerido (Fombuena & Valentina, 2010).

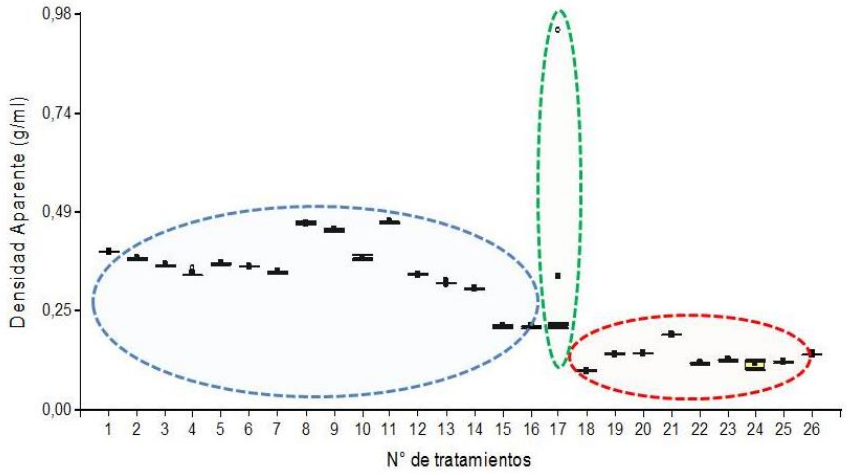



**Figura V.10**. Análisis de bloques sobre las medias de los valores de densidad aparente de los carbones activados obtenidos en 26 tratamientos diferentes. Diferencia entre las medias de densidad añparente entre los tratamientos de HA entre si comparados con los CA de MO.

Respecto de la densidad aparente la Norma ASTM-D 2854) fija un intervalo entre 0,26 y 0,65 g/ml, los C.A de HA se encuentra dentro de los valores normalizados y no sucede lo mismo con los CA de MO (Figura V.10).

Resulta de importancia la densidad aparente para determinar el tamaño de la cama de CA necesaria en términos de masa para su empleo en la purificación de agua y determina el flujo de agua necesario en el retrolavado del CA para usarlo mayor número de veces (Agua, 1994).

En referencia al contenido de volátiles para el HA el intervalo de variación está comprendido entre 46,33-77,68 % correspondientes a los tratamientos 2 (HA-$CO_2$-700-60) y 7 (HA-Aire-200-60 (Figura V.11), mientras que en la MO el rango es más amplio (13,45-87,01) valores registrados en los tratamientos 22 (MO-Aire-400-60) y 23 (MO-Aire-400-120).

Habitualmente la pirólisis provoca la disminución del contenido de volátiles y a su vez un aumento en el contenido de carbono fijo y las cenizas si se comparan los precursores con sus respectivos CA (Villegas Aguilar *et al*, 2003). Los resultados logrados en MV, exhiben valores máximos comparables con los encontrados para CA a partir de *Laucaena* (Wannapeera *et al.*; 2011).

Se puede señalar que la cantidad de CA resultante está en función de la cantidad de carbón fijo, a mayor porcentaje de carbón fijo en la muestra, mayor será el rendimiento del CA obtenido.

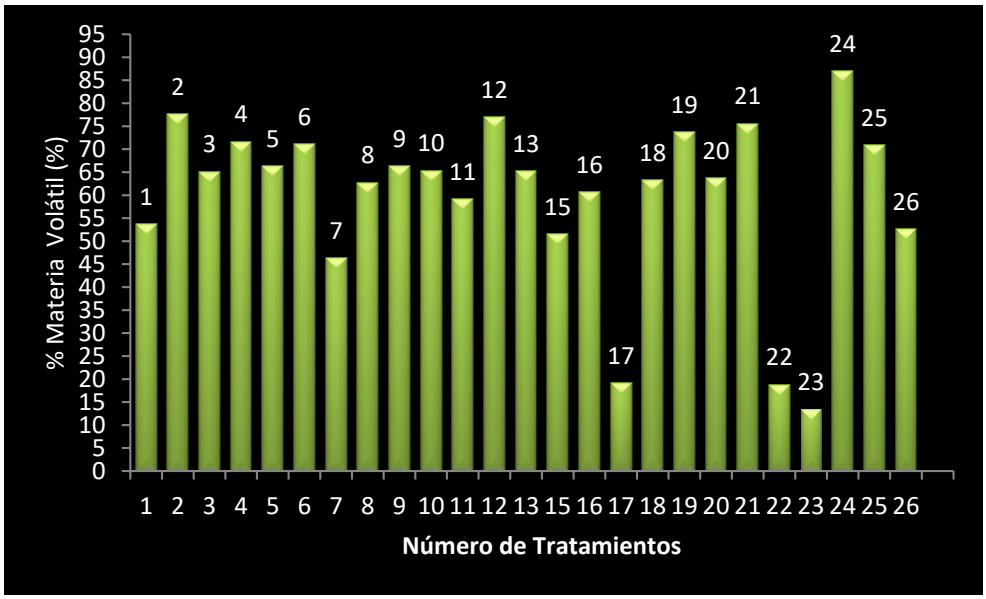



**Figura V.11.** Representación gráfica de los porcentajes de materia volátil para cada uno de los CA obtenidos a partir de madera de olivo y hueso de aceituna.

### V.3.2. Capacidad de adsorción

#### V.3.2.1. Índices de adsorción

El número de yodo (índice de yodo) y los resultados de adsorción de azul de metileno muestra una tendencia afín a las áreas superficiales específicas, lo cual indica la aplicabilidad de estos métodos analíticos para obtener información sobre el área de superficie y microporosidad (Correa *et al.*, 2017).

El número de yodo está relacionado con la microporosidad del CA, cuando se requiere la apertura del poro de menos de 1 nm para adsorber una sustancia (El-Hendawy *et al.*, 2001), mientras que el índice de azul de metileno (AM) está relacionado con la mesoporosidad, se requiere la apertura del poro de carbono activado cerca de 2 nm (Warhurst *et al.*, 1997).

Los macroporos exceden de 50 nm son importante porque cumplen una importante función: transportar el adsorbato a través de los mesoporos hasta los microporos (Fombuena & Valentina, 2010).

##### V.3.2.1.1. Índice de yodo

El índice de iodo expresa la cantidad de microporos de un CA, estimando que 1 mg de iodo adsorbido corresponde a 1 $m^2$ de superficie interna (Besinella Junior *et al.* ,2009; El-Hendawy *et al.*, 2001). Los índices de iodo calculados para los CA obtenidos a partir del HA y MO por activación con diferentes gases se ubicaron dentro del intervalo de valores entre 300 y 1.500 mg/g.

Los valores logrados para índice de yodo (Figura V.12 y Figura V.13) en el caso de los CA de HA con activación con vapor de agua se encuentran entre 500 y 1.441 mg/g y en la activación con dióxido de carbono entre 324 y 1500 mg/g, siendo el valor 324 (tratamiento 1) y el valor 284 (tratamiento 8) los únicos que se encuentran fuera de lo contemplado por la Norma Española (500 mg/g), (AEN, 2009).

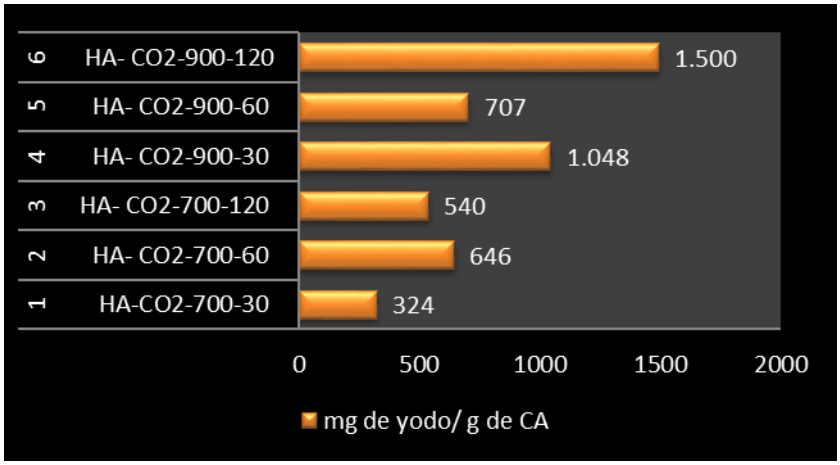



**Figura V.12.** Índices de yodo de los CA de hueso de aceituna activados con $CO_2$ a diferentes temperaturas y tiempos, empleando un caudal de 100 ml/min.

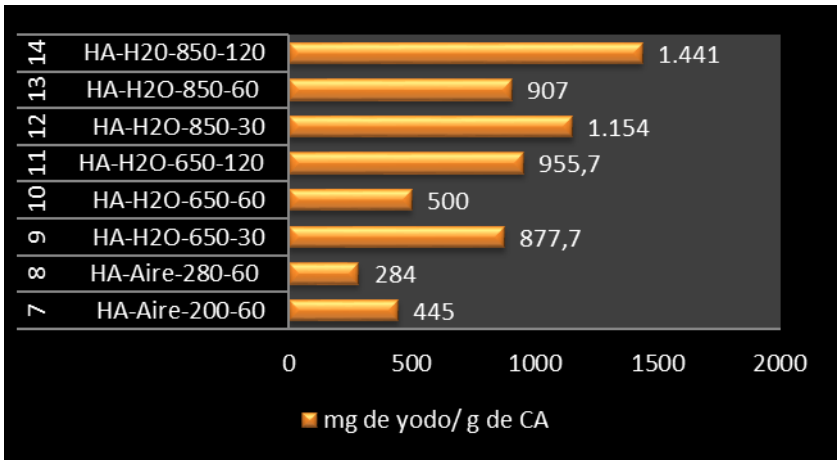



**Figura V.13.** Índices de yodo de los CA de hueso de aceituna activados con vapor de agua y aire, a diferentes temperaturas y tiempos, empleando un caudal de 100 ml/min.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que estos carbones presentan en su mayoría elevada microporosidad, además de verificar que sobrepasan el mínimo exigido por la Asociación Brasileira de Normas Técnicas, ABNT (EB-2133), para su uso en tratamiento de aguas y de efluentes industriales, que es 600 mg/g (ABNT, 1991). Las únicas excepciones a la norma son los tratamientos 1, 3, 7, 8 y 10.

En general los mejores valores logrados (1441 y 1500 mg/g) se mostraron en los tratamientos de mayor temperatura y mayor tiempo de reacción con los dos activantes (vapor de agua y dióxido de carbono) para HA (tratamientos 6 y 14). Los máximos valores logrados son comparables a los encontrados en publicaciones (Correa *et al.*, 2017) en CA obtenidos a partir de drogas modelos de celulosa y lignina.

Estudios referidos al empleo del dióxido de carbono como activante confirman que este genera microporosidad, lo cual se coteja en los resultados obtenidos de modo particular para el índice de yodo como un método de detección rápido (Román Suero, 2009).

Los dos ensayos empleando aire a temperaturas de 200 y 280 °C con un mismo tiempo de activación generaron CA con valores de índice de yodo por debajo de 500 y 600 mg/g, no cumplen los requisitos de las dos normas consideradas en los párrafos anteriores.

Los carbones activados obtenidos a partir de la MO muestran para el índice de yodo, en los tratamientos donde se empleó como activante el dióxido de carbono que a medida que aumenta el tiempo de activación disminuyen sus valores y esto sucede a las diferentes temperaturas (750-850 °C), (Figura V.14).

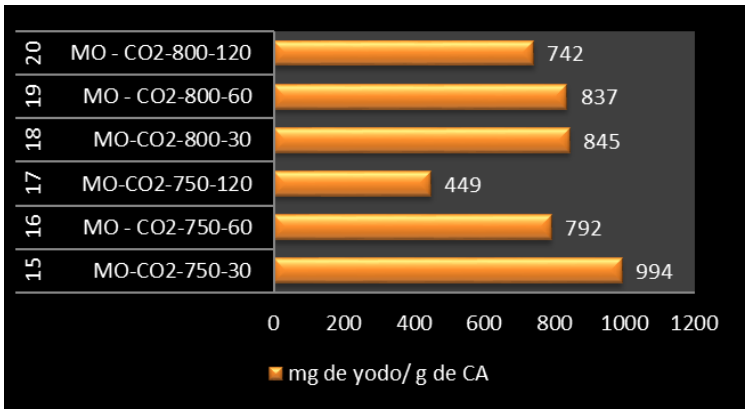



**Figura V.14.** Representación gráfica de los índices de yodo de los CA de madera de olivo activados con dióxido de carbono con diferentes tiempos y empleando un caudal de100 ml/min.

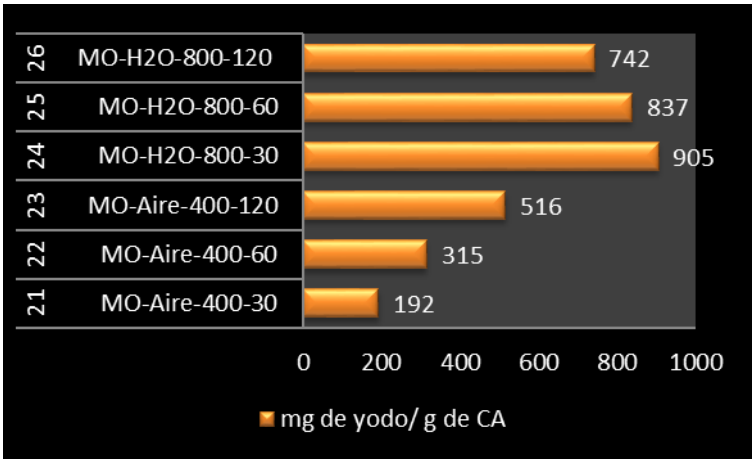



**Figura V.15.** Representación gráfica de los índices de yodo de los CA de madera de olivo activados, a) dióxido de carbono, b) aire y vapor de agua, a diferentes temperaturas y tiempos y empleando un caudal de100 ml/min.

En relación a los otros tratamientos activados con aire y vapor de agua, para el primer activante la gráfica de la figura V.15 muestra valores bajos de índice de yodo que aumentan cuando los tiempos de activación son mayores. Sucede una situación diferente para los índices de yodo de los CA logrados con vapor de agua, disminuyen cuando aumentan los tiempos de exposición durante el proceso de activación.

Los mejores tratamientos empleando MO como precursor respecto de este parámetro son los realizados con dióxido de carbono y vapor de agua como activante.

En cuanto al índice de yodo solo tres de los doce tratamientos (17, 21, 22 mg/g) referidos a CA de MO, se encuentran fuera de los límites impuestos por la norma española. Dos de ellos logrados en los CA con activación de aire y uno con dióxido de carbono a 750 °C durante 120 min.

Los valores de los CA de MO dentro de la norma (EAN, 2009) se encuentran en el intervalo de 516 y 994 mg/g, es decir que pueden ser aplicados en procesos donde se necesiten carbones microporosos.

Los resultados de índices de yodo para los CA de HA y MO coinciden con lo reportado por otros autores (Basso *et al.*, 2002), respecto a que mientras mayor es la cantidad porcentual de lignina en el material lignocelulósico del

precursor mejor es la calidad de los carbones activados obtenidos y tiene directa repercusión en los valores logrados para este parámetro.

Los resultados conseguidos tienen su fundamento en lo siguiente, se detectó que según la metodología de activación aplicada se favorece o no el desarrollo de la porosidad y este comportamiento depende directamente del gas empleado como activante. El vapor de agua, produce un ensanchamiento de la microporosidad con formación de supermicroporos y mesoporos, lo mismo sucede con el dióxido de carbono ya que este también desarrolla microporosidad. Es decir, el comportamiento tiene su responsabilidad en el efecto inhibidor en la reacción de gasificación que produce el hidrógeno proveniente de la activación con vapor de agua (Zue *et al.*, 2003). Existe una similitud con el monóxido de carbono en la activación con dióxido de carbono, 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).

Los CA logrados corresponden a materiales con poros laminares y su estructura está conformada principalmente por microporos. La mayoría constituyen carbones de características adecuadas para aplicaciones donde se necesitan microporosidad para los procesos de adsorción, similares a la calidad de muchos productos encontrados en el mercado.

#### V.3.2.1.2. Índice de azul de metileno (AM)

La presencia de mesoporos en los CA de HA fue detectada empleando la técnica de AM. En los tratamientos de activación con dióxido de carbono a 700 y 900 °C con diferentes tiempos de reacción (30, 60 y 120 min.), se registraron valores entre 5 y 10 ml/g (Figura V.16). En el caso que se activó con aire variando la temperatura entre 200 y 280 °C durante 60 min el índice de AM mostró valores entre 7 y 8,5 ml/g, para el vapor de agua a 650 °C y a 850 °C (30, 60 y 120 min) los valores expresaron pequeñas variaciones entre 4,8-7 y 7,3-9 ml/g respectivamente (levemente mayor a mayor temperatura de activación), (Figura V.17).

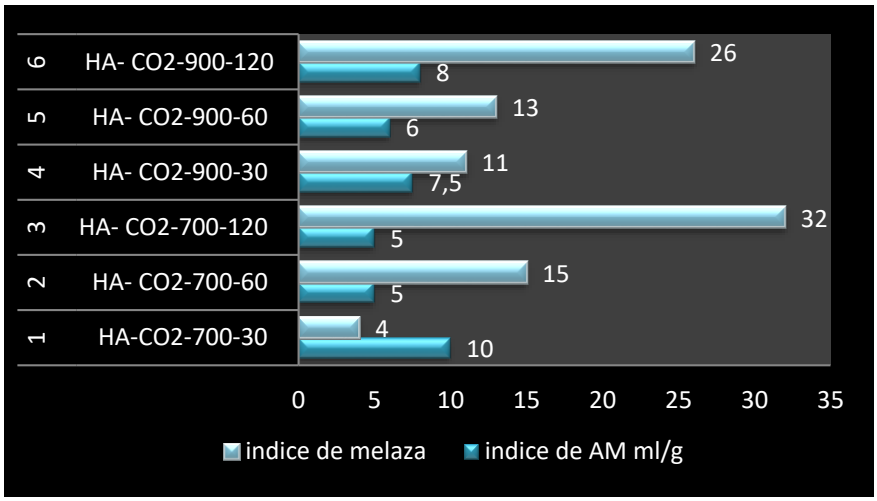



**Figura V.16.** Índices de azul de metileno y de melaza de los CA de hueso de aceituna activados con a) dióxido de carbono (700 y 900 °C) con diferentes tiempos de activación y empleando un caudal de 100 ml/min.

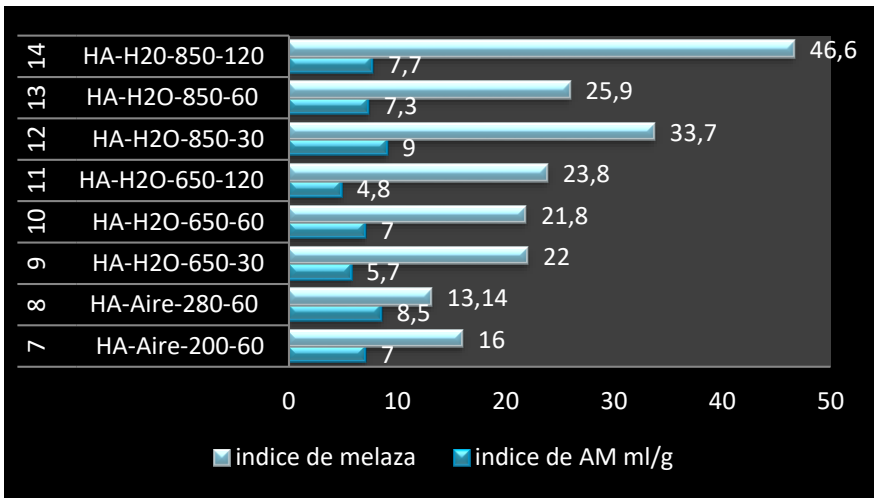



**Figura V.17.** Índices de azul de metileno y de melaza de los CA de hueso de aceituna activados aire (200 y 280 °C) y vapor de agua (650 °C y 850 °C), con diferentes tiempos de activación y empleando un caudal de 100 ml/min.

Los resultados de análisis de índice de AM en las muestras de CA de HA revelan que solo 4 muestras dan valores interesantes (tratamientos 1, 6, 8 y 12), es decir un índice medianamente considerable pues la cantidad adsorbida por el CA es representativa ya que para todas las muestras fue cercano a 10 ml/g, esto indica una moderada mesoporosidad y podría permitir la adsorción

dentro del CA de moléculas grandes o de tamaño similar a la molécula de azul de metileno (tamaño de la molécula ≥ 1,5 nm). Esto implica que los CA señalados podrían emplearse para remover sustancias de mayores tamaños moleculares como colorantes y coloides.

En el caso de los CA de MO todos los tratamientos con activación empleando el dióxido de carbono poseen valores cercanos a 10 ml/g para índice de AM (8,95-10,6 ml/g) y los ensayos con vapor de agua también se verifica una situación similar (8,47-10,6 ml/g), como se exhibe en las figuras V.18 y V.19.

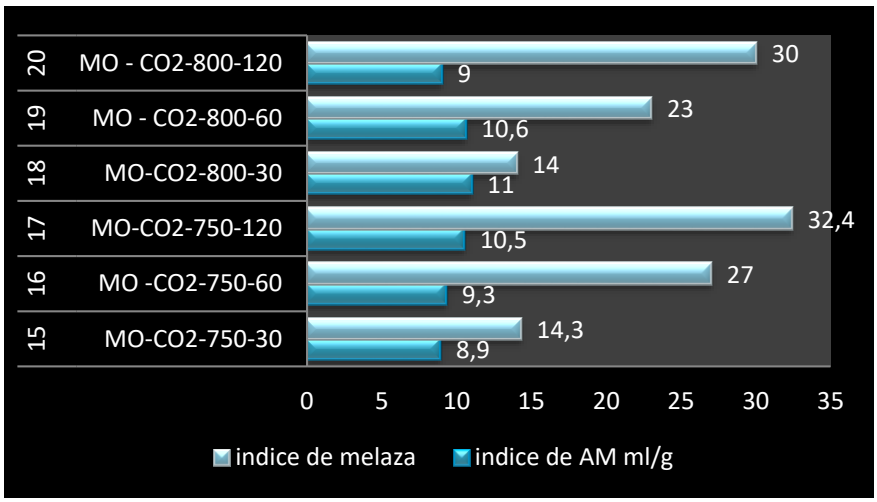



**Figura V.18.** Índices de AM y melaza (%) de los CA de madera de olivo activado con dióxido de carbono a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, empleando un caudal de 100 ml/min

Los productos obtenidos en los ensayos con dióxido de carbono a 750 °C aumentan el índice de AM con el tiempo de reacción mientras que disminuye a 800 °C. Los índices de AM aumentan con el tiempo de reacción para CA con aire y disminuyen levemente para vapor de agua.

Evaluando los tratamientos, 7 ensayos de CA de MO poseen una mesoporosidad moderada, los cuales podrían tener eficacia en la adsorción de moléculas relativamente grandes, es decir que tienen capacidad para retener moléculas de tamaño medio ≥ 1,5 nm (Padrón *et al.*, 2013).

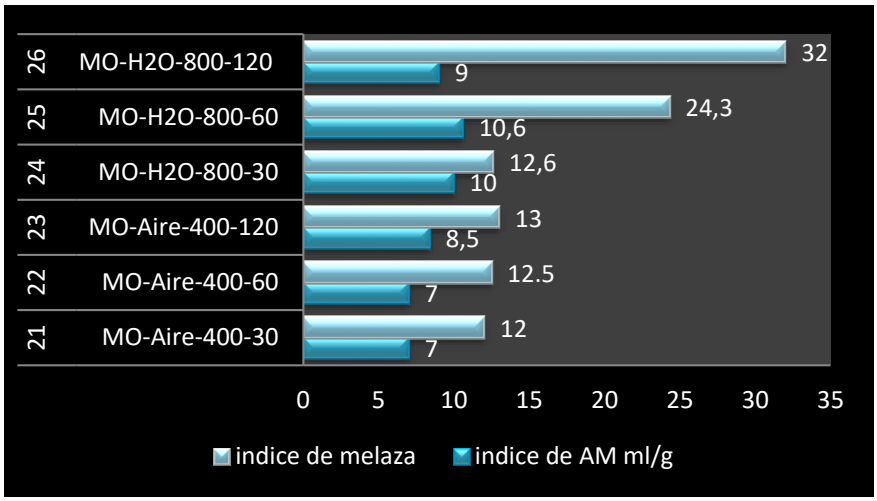



**Figura V.19.** Índices de AM y melaza de los CA (%) de madera de olivo activados con dióxido de carbono, aire y vapor de agua a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, empleando un caudal de 100 ml/min

### V.3.2.1.3. Índice de melaza

La investigación sobre la distribución de tamaños de poros en un CA tiene relevancia ya que permite conocer el comportamiento del mismo. Habitualmente los macroporos se emplean para la entrada en el CA, los mesoporos, para el transporte, y los microporos, para el proceso de adsorción propiamente dicho. La mayor parte del área superficial es aportada por microporos, no obstante, muchas aplicaciones requieren tamaños mayores de poro, siempre y cuando el diámetro de las partículas a remover sea superior al del microporo.

El índice de melaza es un índice relativo que permite calcular el porcentaje de decoloración de la solución de melaza por el CA (norma empleada NTC 4467, 1998) y cuantificar en forma relativa la presencia de macroporos.

Los índices de melaza para los CA generados a partir del HA y activados con dióxido de carbono aumentan a medida que crecen los tiempos de activación (Figura V.16), no sucede lo mismo con la temperatura. Los valores registrados se encuentran entre 4 y 32 %, mostrando variaciones marcadas.

Los CA de HA empleando como activante aire muestra mayor valor a menor temperatura. En los tratamientos de CA con vapor de agua (Figura V.17)

se registraron diferentes valores independientes del tiempo de activación y la temperatura en un rango de valores entre 21,8-33,7%

Los índices de melaza aumentan para los CA activados de MO empleando como activante el dióxido de carbono. Respecto de las temperaturas se obtuvieron mejores valores para la temperatura de 750 °C, respecto de 800 °C en los diferentes tiempos de activación.

Los CA de MO activado con aire no varían prácticamente con los tiempos de activación y para los CA activados con vapor de agua aumentan con el tiempo de activación en un rango de 12,5 y 32 % (Figura V.18).

En general los índices de melazas alcanzados para CA de HA en este estudio son bajos, los valores más elevados se observaron para el tratamiento 3 con dióxido de carbono a 700 °C durante 120 min y para los tratamientos 12 y 14 con vapor de agua a 850 °C con tiempo de reacción de 30 min y 120 min siendo estos de 32,73, 33,7 y 46,6 % respectivamente. Además, para CA activados de MO con dióxido de carbono, los mejores valores se alcanzaron para los tratamientos 7, 17, 20 y el correspondiente al CA obtenido con vapor de agua, 26, con mayores tiempos de reacción a 800 °C (120 min), estos son 30, 32,5 y 32 % respectivamente (Figura V.18), resultados análogos se registraron para CA obtenidos a partir de lodos de depuradoras (González Sáez *et al.*, 2009).

### V.3.2.2. Isotermas de adsorción

#### V.3.2.2.1. Análisis de isotermas de adsorción con $N_2$ a 77 °K

La isoterma de adsorción juega un papel clave en el diseño de sistemas de adsorción. En términos generales la isoterma describe cómo las sustancias al adsorber interactúan con los materiales adsorbentes y por lo tanto son importantes para predecir la capacidad máxima de adsorción (Bulut *et al.*, 2007).

Las isotermas de adsorción de $N_2$ se llevaron a cabo para mostrar estas características físicas de los CA.

En la figura V.20 se observan las isotermas de adsorción de $N_2$ a 77 K para algunas de las muestras de CA obtenidos a diferentes temperaturas y con

distintos activantes y tiempos de activación. Las isotermas son de tipo I en todos los casos donde se observa una mayor adsorción a presiones relativas bajas, característica de sólidos microporosos, que se curva alrededor de un valor de presión relativa de 0,01 $p/p^0$, con un empinamiento que indica la distribución de tamaño de microporos en un rango de 0 a.1.0 de presión relativa $p/p^0$.

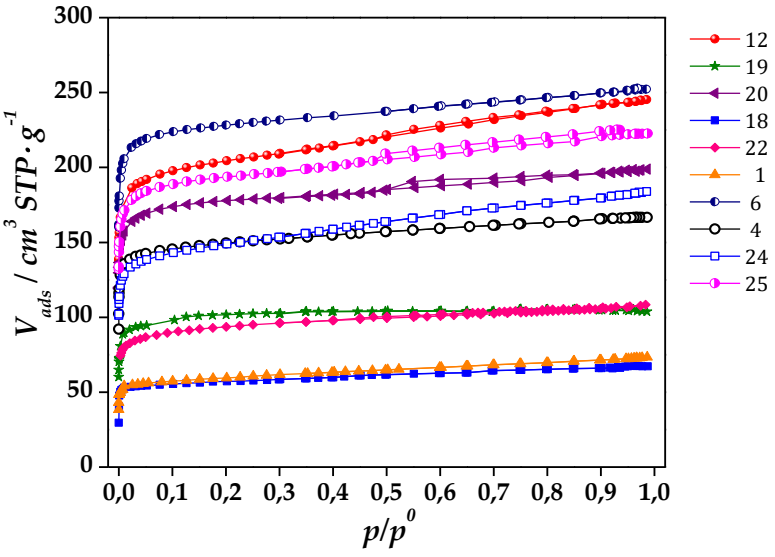



**Figura V.20.** Isotermas de adsorción $N_2$ a 77 K de carbones activados de hueso de aceituna y madera de olivo.

Numerosas investigaciones (Sánchez *et al.*, 2001; Molina Savio *et al.*, 1996) emplearon el dióxido de carbono como activante de materiales biomásicos y coinciden en que genera microporosidad en los procesos de activación y las isotermas de adsorción que se lograron en los CA son del tipo I según la clasificación BDDT (Brunawer, Deming, Deming, Teller, BDDT), tiene una pendiente que indica una superficie externa baja (Nabais *et al.*, 2008) lo cual también se visualiza en los resultados de la presente investigación (Figura V.20).

Las muestras 1, 4, 6 correspondientes a CA obtenidos a partir de HA y activados con dióxido de carbono, exhiben en la figura V.20 las isotermas de adsorción donde se observa aumento en el desarrollo de la porosidad generada en procesos de activación con temperaturas más elevadas. El aumento de temperatura favorece la difusión de las moléculas de dióxido de carbono hacia

el interior de la estructura porosa, la reacción endotérmica C-$CO_2$ y la generación de microporosidad (Román Suero, 2009).

Las isotermas de adsorción de $N_2$ a 77 K obtenidas para los CA de MO empleando como activante el dióxido de carbono y la temperatura de activación de 800 °C, manifiestan una gran dependencia de la forma de la isoterma y por lo tanto la presencia de estructuras micro y mesoporosas relacionadas con los tiempos de activación, tal es el caso de la muestra 20 (tiempo de activación de 120 min) que presenta un mayor desarrollo de microporosidad con mayor capacidad de adsorción respecto de las muestras 18 y 19 las cuales tienen un tiempo de activación de 30 min y 60 min.

En referencia a la figura V.20 resulta relevante resaltar que las máximas adsorciones de $N_2$ se verificaron para muestras o tratamientos 6, 12, 25, 20, 24 y 4 (en este orden), las cuales se lograron con los activantes dióxido de carbono y vapor de agua para ambos precursores.

### V.3.3. Caracterización textural

#### V.3.3.1. Parámetros estructurales de los poros

Se evaluaron cada uno de los carbones activados desde el punto de vista de los parámetros estructurales (porosidad) teniéndose en cuenta la superficie específica y el tamaño de los poros.

En general los resultados obtenidos para el volumen de microporos, son comparables a los encontrados para otros materiales lignocelulósicos tales como madera de eucaliptus, huesos de durazno y de aceituna y cuesco de palma africana (Díaz *et al.*; 2002) y en algunos casos levemente superiores.

La capacidad de adsorción de los carbonos activados se puede reconocer a partir de sus características físicas tales como porosidad, volumen de poro, área de superficie y tamaño de poro (Bao *et al.*, 2007; Ahmad *et al.*, 2007)

Las tablas V.8 y V.19 presentan las propiedades texturales correspondientes de los CA obtenidos a partir de HA y MO aplicando diversos

tratamientos, se informan los valores de $S_{BET}$: Superficie específica. $V_{Mi}$: Volumen de microporos. $V_{Me}$: Volumen de mesoporos.

**Tabla V.8.** Propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de ads-des de N2 a 77 K para el HA (**$S_{BET}$**: **SE,** Superficie específica, **$V_{MI}$**: Volumen de microporos ([1]), **$V_{ME}$**: Volumen de mesoporos)

| N° | Tratamientos | T (°C) | $S_{BET}$ ($m^2g^{-1}$) | $V_{MI}$ ($cm^3g^{-1}$) | $V_{ME}$ ($cm^3g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | HA-$CO_2$-700-30 | 700 | 225 ± 2 ab | 0,18 ± 0,01 a..e | 0,01 ± 0,005 a |
| **2** | HA- $CO_2$-700-60 | 700 | 400 ± 01 a..g | 0,2 ± 0,02 a..d | 0,01 ± 0,002 a |
| **3** | HA- $CO_2$-700-120 | 700 | 360 ± 1 abcd | 0,2 ± 0,03 a..e | 0,01 ± 0,003 abc |
| **4** | HA- $CO_2$-900-30 | 900 | 920 ± 3 q | 0,36 ± 0,01 ab | 0,04 ± 0,002 a |
| **5** | HA- $CO_2$-900-60 | 900 | 750 ± 3 k..q | 0,35 ± 0,02 f..j | 0,04 ± 0,001 abc |
| **6** | HA- $CO_2$-900-120 | 900 | 600 ± 1 h..p | 0,39 ± 0,04 hij | 0,04 ± 0,001 abc |
| **7** | HA-Aire-200-60 | 200 | 390 ± 2 a..f | 0,28 ± 0,02 d..h | 0,01 ± 0,002 a |
| **8** | HA-Aire-280-60 | 280 | 358 ± 1 abc | 0,21 ± 0,03 a..e | 0,01 ± 0,001 abc |
| **9** | HA-$H_2O$-650-30 | 650 | 550 ± 2 f..m | 0,3 ± 0,02 e..i | 0,05 ± 0,004 bcde |
| **10** | HA-$H_2O$-650-60 | 650 | 580 ± 1 g..n | 0,39 ± 0,03 ij | 0,06 ± 0,001 cdef |
| **11** | HA-$H_2O$-650-120 | 650 | 600±4 h..o | 0,4 ± 0,03 hij | 0,06 ± 0,002 cdef |
| **12** | HA-$H_2O$-850-30 | 850 | 800 ± 2 m..q | 0,35 ± 0,02 f.. j | 0,08 ± 0,001 def |
| **13** | HA-$H_2O$-850-60 | 850 | 815 ± 3 o..q | 0,39 ± 0,01 hij | 0,08 ± 0,001 def |
| **14** | HA-$H_2O$-850-120 | 850 | 900 ± 2 pq | 0,42 ± 0,01 j | 0,09 ± 0,003 ef |

Nota: (1) $V_{MI}$: Obtenido con el método Dubinin Radushkevich.
Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos. SE, $V_{ME}$, $V_{MI}$ ($p < 0,0001$) Prueba de Kruskal Wallis (n=6). Letras separadas por doble punto significan que incluyen las letras intermedias entre la primera y la última letra consignada

Los valores promedios de cada uno de los parámetros que se utilizaron para realizar la caracterización estructural de los CA logrados en cada tratamiento presentaron diferencias altamente significativas desde el punto de vista estadístico para ($p < 0,01$) (prueba de Kruskal Wallis). Es decir, se detectaron diferencias altamente significativas entre las medias en los diferentes tratamientos para la superficie específica, volumen de microporos y volumen de mesoporos (SE, $V_{ME}$, $V_{MI}$) donde ($p < 0,0001$)

**Tabla V.9.** Propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de ads-des de $N_2$ a 77 K para MO (**SE**: Superficie específica, **$V_{MI}$**: Volumen de microporos ([1]), **$V_{ME}$**: Volumen de mesoporos)

| N° | Tratamientos | T (°C) | $S_{BET}$ ($m^2g^{-1}$) | $V_{MI}$ ($cm^3g^{-1}$) | $V_{ME}$ ($cm^3g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **15** | MO-$CO_2$-750-30 | 750 | 500 ± 1 d..k | 0,22 ± 0,01 b..f | 0,04 ± 0,001 abc |
| **16** | MO-$CO_2$-750-60 | 750 | 609,5 ± 1 i..q | 0,23 ± 0,02 c..f | 0,04 ± 0,001 bc |
| **17** | MO-$CO_2$-750-120 | 750 | 390 ± 2 a..e | 0,19 ± 0,02 abc | 0,05 ± 0,002 bcde |
| **18** | MO-$CO_2$-800-30 | 800 | 450 ± 1 b..i | 0,21 ± 0,01 a..e | 0,07 ± 0,001 cdef |
| **19** | MO-$CO_2$-800-60 | 800 | 430 ± 3 a..h | 0,2 ± 0,01 abcd | 0,05 ± 0,001 bcde |
| **20** | MO-$CO_2$-800-120 | 800 | 705 ± 4 j..q | 0,25 ± 0,02d..h | 0,05 ± 0,002 bc |
| **21** | MO-Aire-400-30 | 400 | 203,8 ± 1 a | 0,14 ± 0,01 a | 0,01 ± 0,001 a |
| **22** | MO-Aire-400-60 | 400 | 400 ± 2 a::g | 0,16 ± 0,01 a | 0,01 ± 0,001 a |
| **23** | MO-Aire-400-120 | 400 | 466 ± 1 c..j | 0,17 ± 0,01 ab | 0,01 ± 0,001[a] |
| **24** | MO-$H_2O$-800-30 | 800 | 760 ± 2 l..q | 0,35 ± 0,02 f..j | 0,24 ± 0,001 f |
| **25** | MO-$H_2O$-800-60 | 800 | 810 ± 1 n..q | 0,38 ± 0,03 ghij | 0,36 ± 0,002 f |
| **26** | MO-$H_2O$-800-120 | 800 | 530 ± 2 e..l | 0,23 ± 0,01 c..g | 0,03 ± 0,001ab |

Nota: $V_{MI}$: Obtenido con el método Dubinin Radushkevich.
Significancia estadística de las diferencias entre las medias en distintos ensayos. (SE, $V_{ME}$, $V_{MI}$) donde ($p < 0,0001$) Prueba de Kruskal Wallis (n=6). Letras separadas por doble punto significan que incluyen las letras intermedias entre la primera y la última letra consignada

Numerosos estudios realizados respecto de la temperatura de activación óptima con vapor de agua en varios materiales lignocelulósicos, evidenciaron que estas se encuentran en el intervalo de 800 y 850 °C (Roman Suero, 2009; Ahmedou, 2012) coincidente con la temperatura de activación de los tratamientos 12, 13 y 14 con el HA como precursor, proporcionando de este modo un mayor valor de superficie especifica en el carbón obtenido. También se visualiza que este parámetro eleva su valor cuando el tiempo de activación aumenta. En la tabla V.8. se exhiben los parámetros texturales para CA de HA.

En el caso de los CA de HA (tratamientos 7 y 8) y los CA de MO activados con aire (muestra 21, 22 y 23), no evidenciaron un desarrollo importante de microporosidad y mesoporosidad (Tabla V.8 y Figuras V.21 y V.23). Esto también se corrobora en el tratamiento 22 en la figura V.21 que

representa la adsorción de $N_2$ a 77 K. Dentro del grupo con los valores más bajos respecto de estos parámetros se encuentran los tratamientos 1, 2 y 3 de HA activados con dióxido de carbono a más baja temperatura y menores tiempos de activación (Figuras V.22 y V.24), (línea azul) y los valores de las medias más elevados de VMI para la MO correspondiente a los tratamientos 24 y 25 con vapor de agua como activante, (línea verde) destacándose cierta homogeneidad entre los valores de los otros tratamientos (línea roja).

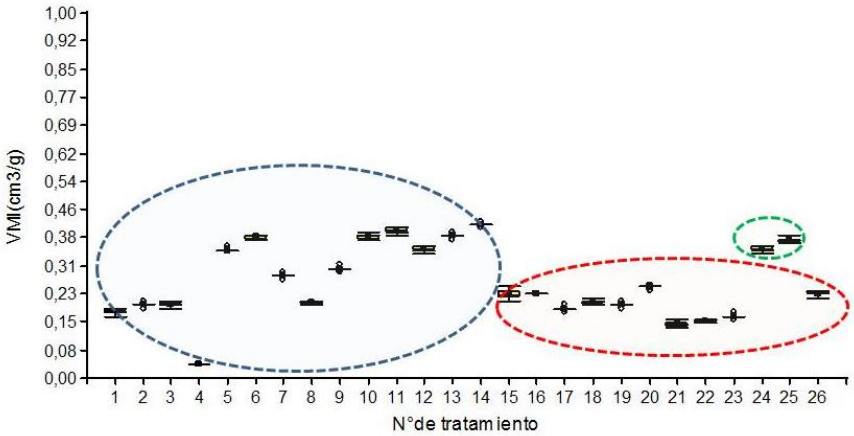



**Figura V.21.** Análisis de bloques de las medias de los valores del VMI de los CA logrados en los 26 tratamientos diferentes.

Los CA logrados con HA y vapor de agua como activante, tienen sus particularidades debido a que tiene menor selectividad respecto del dióxido de carbono y reacciona con las áreas activas del centro y de las paredes del microporo. Como se puede observar en la tabla V.9. y la figura V.23 a mayor tiempo de activación con vapor de agua hay también mayores posibilidades de desarrollo de mesoporosidad y sucede también con el aumento de temperatura (tratamientos 9, 10, 11, 12, 13 y 14, línea celeste), los mayores los valores medios de $V_{ME}$ son los logrados para los CA de MO con vapor de agua y tiempos de activación de 30 min y 60 min (tratamientos 24 y 25) se destacan con línea marrón los cuales representan valores extremos (0,24 y 0,3 $cm^3g^{-1}$) con respecto a la heterogeneidad moderada del grupo en general. Los valores más bajo se destacan dentro de la línea verde (Figura V.24).

Analizando los valores de las medias de SE se subrayan los valores de los tratamientos de CA de HA 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13 y 14 como los más elevados (línea azul) y para los CA de MO de los tratamientos 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 26 (tablas V.9. y V.10. respectivamente) y en la figura V.22, se encuentran discriminados por encima de la línea de división verde. Los demás tratamientos estarían fuera de los valores que contempla la norma para este parámetro, > 500 $m^2/g$, (AEN, 2009), (por debajo de la línea verde).

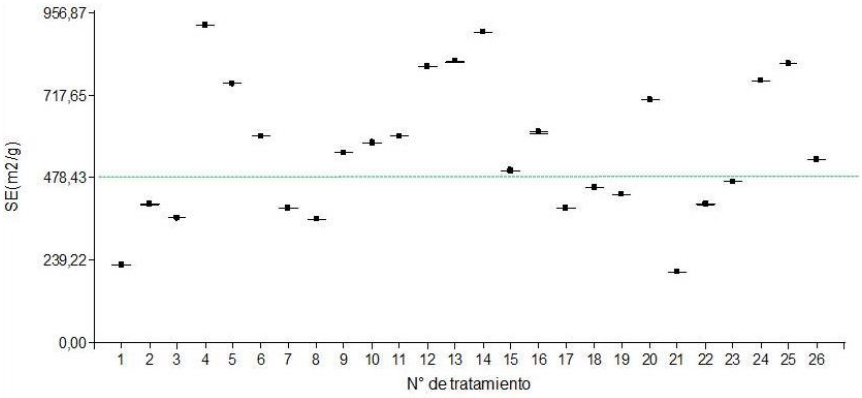



**Figura V.22**. Medias de los valores de SE de los carbones activados logrados en los 26 tratamientos con línea indicando la ubicación de c/u respecto de la norma (AEN, 2009)

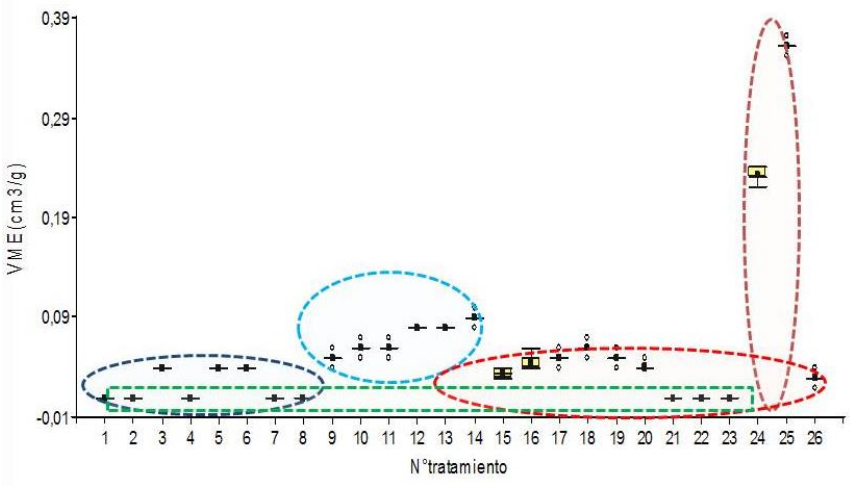



**Figura V.23.** Análisis de bloques sobre las medias de los valores de VME de los carbones activados obtenidos en 26 tratamientos diferentes

### V.3.4. Morfología de Superficie Microscopía

#### V.3.4.1. Micrografía SEM

Los estudios realizados con microscopía SEM a los CA de HA y MO se realizaron análisis de la superficie mostrando la presencia de diferentes porosidades (figura V.24.).

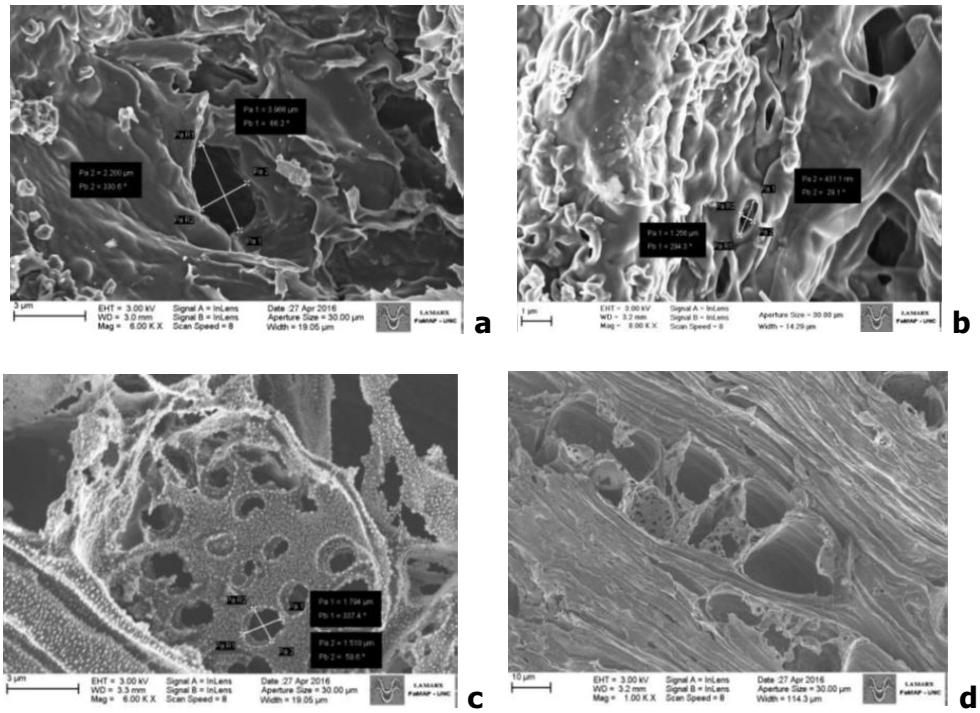



**Figura V.24.** a) y b) Micrografía SEM a través de la cual se observan los poros de los carbones activados de la muestra 5 (HA-$CO_2$-900-60) en diferentes zonas con el mismo aumento. c) y d) Micrografia SEM de la muestra 16 (MO-$CO_2$-750-60) con diferentes aumentos.

Las figuras V.24.a y V.24.b referida al CA de HA donde ambas imágenes están registradas con el mismo aumento, pero focalizando diferentes partes de la muestra 5 (HA-$CO_2$-900-60) con tamaño de poros diferentes se observa la presencia de macroporos y mesoporos. Las figuras V.24.c y V.24.d (muestra 16 (MO-$CO_2$-750-60)) ilustran el CA obtenido a partir de MO con diferentes aumentos, en la imagen de la izquierda se observa en forma puntual

una zona en donde se ve claramente la presencia de microporos y macroporos, manteniendo la estructura lignocelulósica original del precursor, además en algunas áreas las formas de los poros son irregulares y como consecuencia de la activación se verifican algunas erosiones en las paredes de estos (Ahmedou, 2012). La lignina desarrolla burbujas en su superficie en las áreas bajas de los microporos durante la pirólisis (Correa *et al.*, 2017)

La literatura existente relaciona el elevado contenido de lignina en los precursores de los carbones activados con la distribución en los mismos de meso y macroporosidad (Heschel & Klose, 1995).

En ambas muestras las micrografías muestran una estructura porosa que presenta un gran número de formaciones tipos cráteres y estos son característicos de los carbonizados de biomasa (Marcilla *et al.*, 2000).

Las micrografías de las figuras V.25.a y V.25.b de tratamientos con MO y HA con activantes tales como dióxido de carbono y vapor de agua a temperaturas similares y tiempo de activación de 60 min, muestran diferentes tipos de poros con predominio de mesoporos, microporos y también se observan en menor proporción macroporos, confirmándose lo evidenciado por los índices de yodo, de azul de metileno y melaza en las diferentes gráficas del ítem V.3.2.1.

En general los ensayos realizados en los CA de MO dan como resultado imágenes que demuestran un producto poco modificado, manteniéndose la estructura lignocelulósica de este precursor. La activación con aire produce una alteración más evidente de la parte celulósica de la microestructura (Figura V.25.c), con erosión de algunas paredes de poro por la acción de este gas activante (Ahmedou, 2012).

En los ensayos de MO donde se empleó como activante el aire, las micrografías manifestaron baja porosidad respecto de los otros tratamientos en ambos precursores con activantes diferentes.

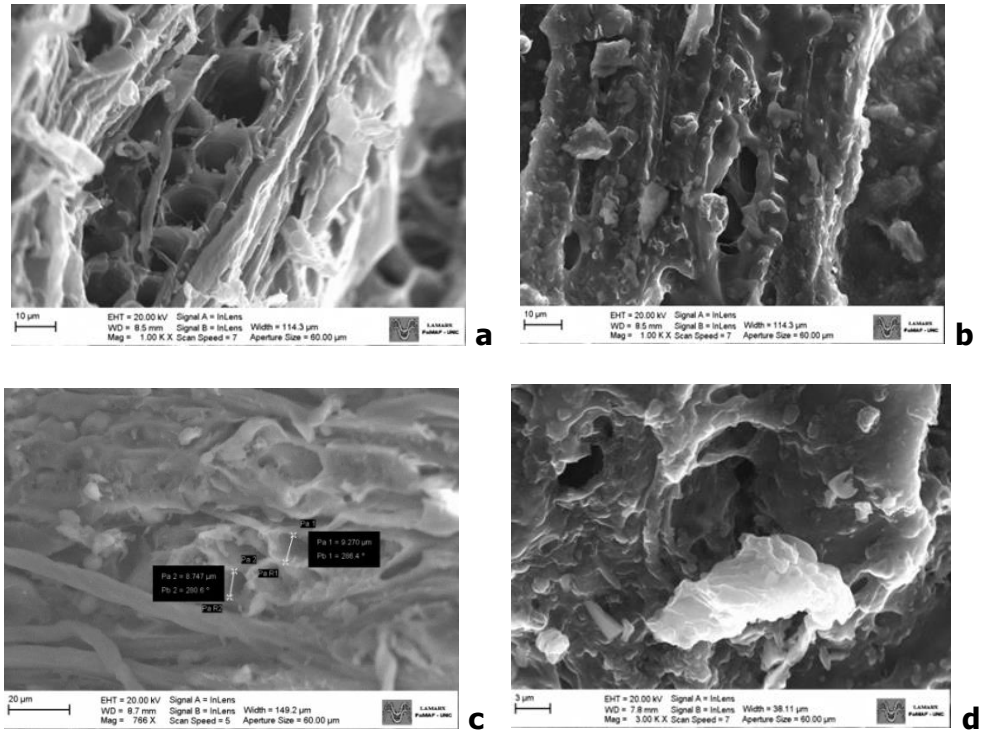



**Figura V.25.** a) Micrografía del tratamiento de madera de olivo MO-$CO_2$-800-60 (ensayo 19), b) tratamiento de hueso de aceituna HA-$H_2O$-850-1 (ensayo 13); c) Micrografía de tratamiento madera de olivo MO-aire400-60 (ensayo 22) y d) tratamiento de hueso de aceituna HA-aire-280-60 (ensayo 8).

En los CA resultantes de la activación de MO con dióxido de carbono se puede observar la gran facilidad para formar microporos (Figura V.25.a) y por lo tanto podrían emplearse como adsorbentes de especies químicas en fase gaseosa o en disolución.

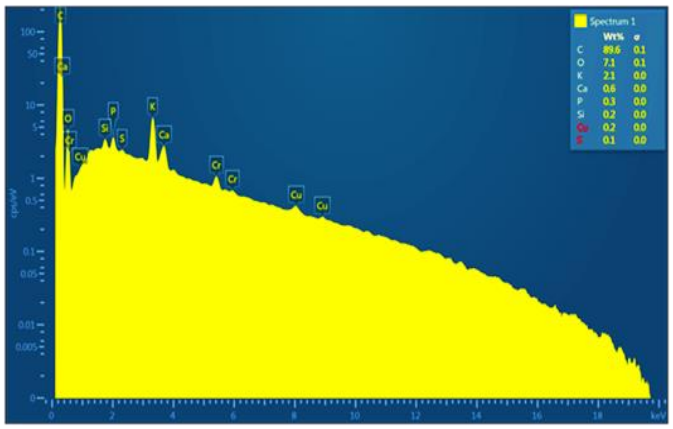
El CA de HA con aire presenta una estructura más heterogénea que la MO, esto implica la existencia de una elevada proporción de material alquitranoso, motivando que durante el proceso de pirólisis se tenga una mayor deposición de este tipo de partículas. Por ende, cuando se activa con aire se elimina estos depósitos por tener una gran reactividad (Román Suero, 2009), (Figura V.25.d).

La activación de HA con dióxido de carbono tiene diferentes etapas de desarrollo de la porosidad relacionándose con los tiempos y las temperaturas de activación.

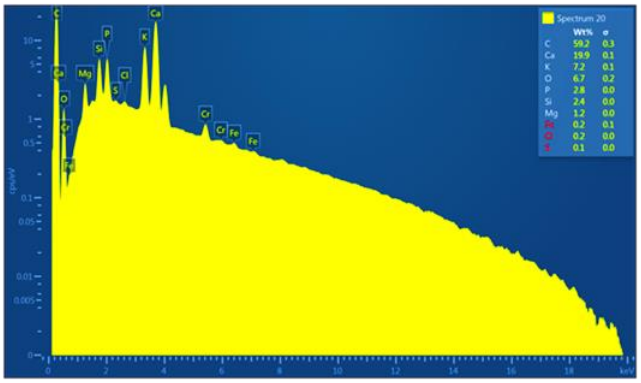
### V.3.4.2. Composición elemental por microscopía de barrido electrónico con detector EDS (SEM-EDS)

El análisis por SEM-EDS de los CA correspondientes a las imágenes SEM exhiben algunos espectros donde destacan los componentes elementales mayoritarios de los CA tales como carbono, oxígeno, potasio, magnesio y calcio registrados en la Figura V.26. Para este estudio se acopló un detector de rayos X para realizar los análisis químicos cuantitativos y mapeos químicos por espectroscopía dispersiva en energía.

En el presente estudio se analizaron los CA obtenidos en los tratamientos aplicados y los resultados encontrados se compilaron en las tablas V.11 y V.12, detectándose los elementos mayoritarios y algunas trazas.




**a**)




**b**)

**Figura V.26.** Registro gráfico EDS de los tratamientos a) MO-$CO_2$-800-30 (18) y b) HA-$H_2O$-650-120 (11).

En el caso del carbono y el oxígeno presentan los mayores porcentajes, en la mayoría de los casos se observa la presencia de potasio, silicio, calcio y fósforo. Los elementos trazas encontrados fueron azufre, cobre, hierro y cloro. Generalmente esta composición elemental está íntimamente relacionada con el precursor empleado y en alguna proporción con el gas activante empleado.

Las características del carbonizado obtenido después de la pirólisis y activación se presentan en las Tablas V.10 y V.11, en comparación con la biomasa de HA y M0, el carbonizado presenta un lógico incremento en el contenido de carbono, y una consecuente disminución del oxígeno y el hidrógeno, producto del tratamiento térmico, resultados similares se encontraron en los reportes de análisis elemental de los carbones activados obtenidos a partir de los residuos sólidos generados en la extracción de aceite de ricino (Ospina Guarín *et al.*, 2014).

**Tabla V.10.** Valores de EDS de los CA logrados en los diferentes tratamientos a partir de hueso de aceituna (aproximación de las composiciones elementales)

| N° | Tratamientos | % C | % O | % K | % Si | % Mg | % Ca | % P | % S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | HA-$CO_2$-700-30 | 90 | 7,2 | 2 | 0,2 | 0 | 0,5 | 0,3 | 0 |
| 2 | HA-$CO_2$-700-60 | 40 | 20 | 5 | 8 | 3 | 2,5 | 1 | 0 |
| 3 | HA-$CO_2$-700-120 | 31,75 | 31 | 15 | 0,5 | 0,25 | 0 | 0,5 | 0 |
| 4 | HA-$CO_2$-900-30 | 70 | 18 | 5 | 8 | 3 | 2,5 | 1 | 0 |
| 5 | HA-$CO_2$-900-60 | 92 | 1,5 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0 |
| 6 | HA-$CO_2$-900-120 | 60 | 19 | 5 | 0 | 1 | 20 | 1 | 0 |
| 7 | HA-Aire-200-60 | 90 | 2,5 | 3,8 | 0,2 | 0,6 | 2,3 | 1,1 | 0,2 |
| 8 | HA-Aire-280-60 | 81,6 | 5,2 | 7,4 | 0 | 0,4 | 3,4 | 1,2 | 0,2 |
| 9 | HA-$H_2O$-650-30 | 71,9 | 9,6 | 11,1 | 0 | 0,1 | 5 | 1,3 | 0 |
| 10 | HA-$H_2O$-650-60 | 89,6 | 7,1 | 2,1 | 0,2 | 0 | 0,6 | 0,3 | 0 |
| 11 | HA-$H_2O$-650-120 | 72 | 18,2 | 7,1 | 0 | 0,9 | 2,5 | 1,7 | 0,1 |
| 12 | HA-$H_2O$-850-30 | 86,2 | 9,1 | 3 | | 0,1 | 0,9 | 0,4 | 0 |
| 13 | HA-$H_2O$-850-60 | 77,9 | 5,2 | 7,9 | 0,3 | 0,1 | 4,1 | 0,3 | 0,3 |
| 14 | HA-$H_2$-85O-120 | 90 | 8 | 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 |

Estas reducciones en la proporción de oxígeno e hidrógeno en los CA respecto de sus precursores se relacionan con la liberación de compuestos volátiles ricos en oxígeno e hidrógeno, reportes análogos se presentaron para CA con diferentes biomasas (Resende *et al.*, 2010; Dos Santos, 2008)

Se detectaron valores diferentes en las muestras 2, 3, 19 y 24 especialmente en los elementos carbono y oxígeno, puede deberse a que el ensayo es puntual y se tomaron zonas de estudio que no poseían suficiente representatividad respecto del material estudiado.

**Tabla V.11.** Valores de EDS de los CA logrados en los diferentes tratamientos a partir de la madera de olivo (aproximación de las composiciones elementales).

| N° | Tratamientos | % C | % O | % K | % Si | % Mg | % Ca | % P | % S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | MO-$CO_2$-750-30 | 71 | 18,1 | 5,3 | 0 | 0,9 | 2,5 | 1,7 | 0,1 |
| 16 | MO-$CO_2$-750-60 | 77,9 | 14,1 | 2,9 | 0,1 | 0,7 | 2,7 | 0,7 | 0,1 |
| 17 | MO-$CO_2$-750-120 | 78 | 14,1 | 3 | 0,1 | 0,7 | 2,7 | 0,7 | 0,1 |
| 18 | MO-$CO_2$-800-30 | 86,7 | 1,2 | 5,8 | 0,3 | 0,3 | 4,2 | 1,3 | 0,1 |
| 19 | MO-$CO_2$-800-60 | 53,4 | 13,6 | 18,4 | 0 | 0 | 13,1 | 1,5 | 0 |
| 20 | MO-$CO_2$-800-120 | 79 | 9,9 | 7,2 | 0,1 | | 2,2 | 0,8 | 0,2 |
| 21 | MO-Aire-400-30 | 89,4 | 2 | 3,7 | 0,3 | 0,5 | 2,3 | 1,1 | 0,3 |
| 22 | MO-Aire-400-60 | 90 | 3 | 3,6 | 0,2 | 0,7 | 2,3 | 1,1 | 0,2 |
| 23 | MO-Aire-400-120 | 76,5 | 9,3 | 6,6 | 0,1 | 0,5 | 4,6 | 2 | 0,1 |
| 24 | MO-$H_2O$-800-30 | 49 | 11,2 | 38,2 | 0 | 0 | 1,1 | 0,4 | 0,2 |
| 25 | MO-$H_2O$-800-60 | 90 | 7 | 2 | 0,2 | 0 | 0,5 | 0,3 | 0,1 |
| 26 | MO-$H_2O$-800-120 | 89,6 | 7,1 | 2,1 | 0,2 | 0 | 0,6 | 0,3 | 0,1 |

## V.4. Efluentes y gases generados durante los ensayos de producción de carbón activado

El proceso de producción de CA genera efluentes y gases particulamente en la etapa de carbonización. Por este motivo se consideró relevante realizar una caracterización preliminar de los mismos para identificar

compuestos o sustancias presentes, el tipo de contaminación que pueden provocar y las posibles aplicaciones que pudieran estos tener. Es decir, se aplicó un proceso que tenga compatibilidad con los preceptos del Desarrollo Sustentable y de la Química Verde.

### V.4.1. Análisis de los alquitranes

Se procedió a analizar los alquitranes y gases residuales generados durante el proceso de obtención de los carbones activados.

En el caso particular de los alquitranes, se recogieron de los ensayos programados para la obtención de CA y se seleccionaron los ensayos 2, 3, 5, 7 y 8 (correspondientes a los tratamientos 3, 2, 15, 16 y 21 respectivamente) de modo de abarcar diferentes materias primas y condiciones de trabajo, las dos primeras muestras son producto de la pirólisis de HA y las otras tres de MO.

Los 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 aplicando la metodología de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (GC/MS) en un 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).

Los alquitranes son líquidos orgánicos de color marrón oscuro caracterizados por su humo, constituidos por compuestos derivados de la despolimerización de celulosa, hemicelulosa y lignina, esto genera la posibilidad de innumerables reacciones propias de la pirólisis. (Pérez, 2007).

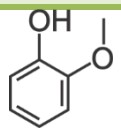
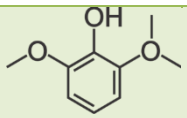
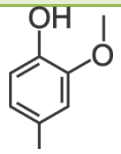
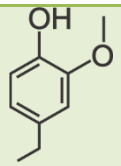
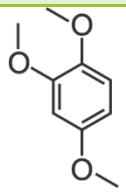
La combustión completa de la madera conduce a la formación de gas carbónico, agua y cenizas, la combustión incompleta lleva a la formación del humo; este último es el resultado de reacciones de descomposición (oxidación, polimerización, condensación) muy compleja a partir de los tres constituyentes esenciales de la madera: celulosa, hemicelulosa y lignina.

La pirólisis es la descomposición térmica de un sólido en ausencia de agentes oxidantes, excepto en los casos en los que se permite una combustión parcial para proveer la energía térmica requerida en el proceso, resultando en

la producción de gases no condensables, un líquido (bioaceite o alquitrán) y un carbonizado, como sucedió en los ensayos realizados. Los líquidos, gases y los carbones son el resultado de la descomposición de las grandes moléculas de hidrocarburos de la biomasa y de las reacciones secundarias entre los gases no condensables y el carbonizado (Diblasi, 2008; Van der Steenhoven *et al.*, 2011; Mohan *et al.*, 2006; Kalgo, 2011).

Los resultados obtenidos en los alquitranes analizados se encuentran plasmados en la tabla V.13 y en la Figura V.27.

**Tabla V.12.** Compuestos presentes en el cromatograma del alquitrán resultante en los procesos de obtención de CA

| Muestras analizadas N° | Formula | Nombre | T ºC | Tiempo de retención | Aplicación |
|---|---|---|---|---|---|
| 5<br>3<br>15<br>16<br>21 |  | phenol,2-methoxy<br>Guayacol | 300<br>400 | 10.12<br>10.01 | Anestésico, expectorante, antiséptico local<br>Precursor del eucalipto y la vaillina. |
| 5<br>15<br>21 |  | Phenol,2,6-dimethoxy<br>Siringol | 300<br>400 | 15.14<br>15.06 | Saborizante responsable del ahumado en alimentos |
| 5<br>3<br>21 |  | Phenol,2-methoxy-4-methyl<br>p-cresol,2-methoxy | 400 | 12.18 | Materia prima para la elaboración de antioxidantes |
| 5<br>3<br>21 |  | Phenol,4-ethyl-2-methoxy<br>p-ethylguaiacol | 400 | 13.83 | Causante del carácter "bret" en los vinos (transmite el carácter aromático a los vinos fenolados) |
| 15<br>16 |  | Trimetoxibenceno | 400 | 13 | Combinado con floroglucinol produce un nuevo antiespasmódico en obstetricia. |

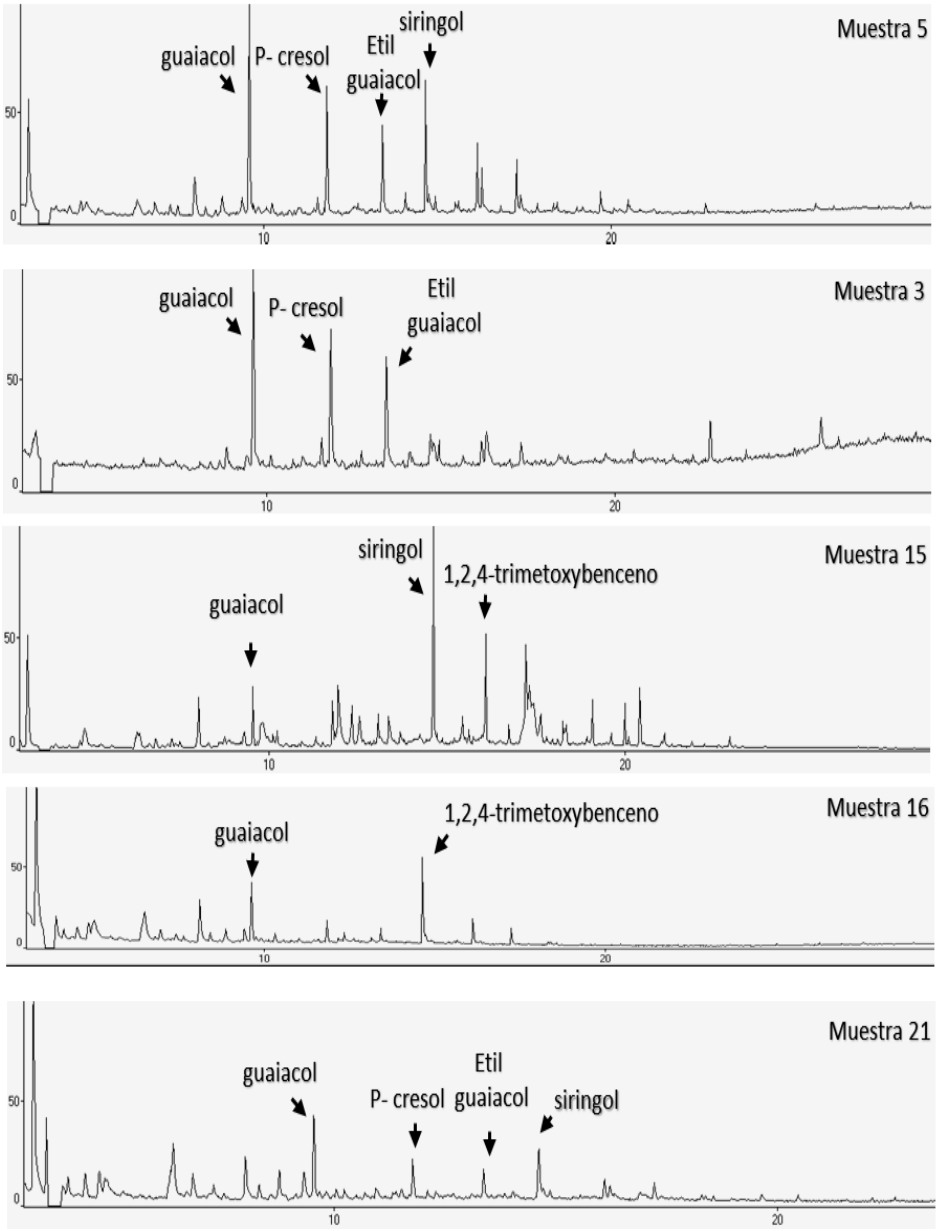



**Figura V.27.** Cromatogramas de los diferentes alquitranes logrados con el hueso de aceituna y la madera de olivo en la etapa de carbonización.

Analizando los espectros obtenidos los compuestos que se encuentran en la mayoría de los alquitranes son: en los ensayos 5, 3, 15, 16, 21 contienen guayacol, siringol en los ensayos 5, 15, 21, etil guayacol en los ensayos 5, 3 y 21 y p-cresol 2metoxi en los ensayos 5, 3 y 21 (Tabla V.12)

Los ensayos 3 y 5 corresponden a HA y los 15, 16 y 21 a MO.

La pirólisis de la lignina es la que conduce a la formación de los responsables del aroma, en particular de los fenoles y esteres fenólicos. Generalmente el guayacol se forma a partir de maderas blandas y el siringol de maderas duras (Moreno Veloz de Medina, 2003).

El siringol es muy utilizado como aromatizante y para el ahumado de alimentos que es uno de los métodos milenarios de conservación y que a la vez le confiere un sabor agradable al gusto. El guayacol es utilizado en la elaboración de anestésicos, expectorantes y antisépticos locales de uso farmacológico.

El ahumado de los alimentos es uno de los métodos más antiguos de conservación. El proceso de ahumado imparte un color, sabor, olor y textura, característico a los alimentos. El p-cresol se consume principalmente en la producción de antioxidantes, por ejemplo, hidroxitolueno butilado (BHT). Los derivados mono-alquilados experimentan acoplamiento para dar una familia extensa de antioxidantes del difenol. Estos antioxidantes son valorados porque son relativamente bajos en toxicidad y no contaminantes.

Asimismo, es factible el empleo del líquido de pirólisis como combustible, además está compuesto por azúcares, hidroxiacetaldehído, ácido acético, fenol o compuestos aromáticos, entre otros, que aplicando tecnología adecuada pueden ser extraídos y comercializarse, por ser productos químicos de valor añadido o ser potencial materia prima dentro los procesos de una biorrefinería (Atienza Martínez *et al.*; 2017; Li *et al.*, 2016).

### V.4.2. Análisis de los gases

Se tomaron muestras con las dos materias primas, bases para el presente estudio de los gases generados durante el proceso de carbonización, siendo este el momento donde se produce mayor volumen de gases. Resulta importante recordar que la primera etapa del proceso de obtención del CA fue una pirólisis isotérmica (600 °C y con corriente de nitrógeno), la cual constituye un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta y en ausencia de oxígeno. Por su capacidad de tratamiento,

es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables (Sullivan *et al.*, 2012).

Desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo. Generalmente, se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (Bridgwater, 1999).

Es decir que dentro de los productos logrados en las reacciones realizadas tenemos un gas, un biochar y un líquido alquitranoso. El gas en el presente estudio fue uno de los materiales residuales.

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. Los resultados logrados están expuestos en la tabla V.13.

**Tabla V.13.** Cuadro comparativo de la composición química, composición elemental y poder calorífico superior (PCS) de los gases

| **Análisis de gases** | **Hueso de Aceituna** | **Madera de olivo** |
|---|---|---|
| Composición Química (%) | | |
| Metano | 19,8 | 0,84 |
| Etano + etileno | 0,22 | 0,12 |
| Propano | 0,51 | 0,01 |
| Dióxido de Carbono | 63,31 | 81,21 |
| Monóxido de carbono | 3,62 | 4,75 |
| Hidrógeno | 11,15 | 13,06 |
| Composición elemental (%) | | |
| C | 34,9 | 24,9 |
| H | 16,3 | 13,3 |
| O | 48,1 | 61,8 |
| Poder Calorífico Superior PCS (MJ Nm3) | 29,1 | 20,1 |

La constitución del biogás obtenido se destacó por la presencia de metano ($CH_4$), hidrógeno ($H_2$), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono ($CO_2$) y además otros hidrocarburos resultados similares presentaron diferentes investigaciones (Dermibas, 2000; 1997). Los contenidos en hidrógeno en ambas muestras de gases son del mismo orden (11,15% y 13,06%), valores análogos a los obtenidos para chips de eucaliptus y otros residuos forestales (Tabla V.13), (Estrada & Meneses, 2004).

En estudios precedentes a esta investigación, se trabajaron con pirólisis a menores temperaturas y a 600 °C y se detectó una disminución del contenido de hidrógeno y se observa una tendencia similar en los contenidos en metano con la temperatura más alta. Los contenidos en monóxido de carbono y dióxido de carbono aumentan con la temperatura debido a la generación de la mayor degradación de las estructuras orgánicas de la biomasa, y respecto de los hidrocarburos, aumentan levemente al incrementarse la temperatura de pirólisis (Ahmedou, 2012, Macías García, 2005), tal como se evidencia en los valores logrados en los gases provenientes de HA y MO presentados en la tabla V.13.

Los tres componentes mayoritarios de la biomasa contribuyen a la formación de gases. La formación de dióxido de carbono por parte de la lignina es mayor cuanto más elevada es la temperatura. La formación de dióxido de carbono por parte de la celulosa es pequeña debido al bajo contenido en grupos carboxilo que posee. La formación de monóxido de carbono se debe a la ruptura de grupos carbonilo y carboxilo.

La contribución de la celulosa a la formación de monóxido de carbono es muy pequeña, la mayor liberación es causada por la lignina, lo cual concuerda con los valores elevados de lignina de los precursores de los carbones activados obtenidos. La formación de metano se debe a la ruptura de grupos metoxi, ocurre a temperaturas por debajo de 600 ºC, por eso los bajos valores obtenidos en los ensayos (tabla V.14.). Se ha comprobado que la lignina produce un mayor rendimiento de hidrógeno y metano a temperaturas inferiores a 600 °C y se atribuye al alto contenido de anillos aromáticos y grupos funcionales metoxi que tiene en su estructura (Yanga *et al.*, 2007).

La formación del hidrógeno se debe principalmente, a la ruptura de enlaces carbono-hidrógeno. La formación de otros compuestos orgánicos en la

fase gaseosa, principalmente etano y eteno a partir de la descomposición de la biomasa es muy baja. Su formación hay que atribuirla a la recombinación de compuestos orgánicos y reacciones secundarias en fase gaseosa (Urien Pinedo, 2013).

Respecto de los PCS se observa un mayor valor para la pirólisis del HA respecto de la MO (29,1; 20,1). Si se compara un estudio realizado sobre pirólisis de madera de abeto a 600 °C tiene valores cercanos a 19 es decir menores que los valores de los PCS para los gases obtenidos en las mismas condiciones con el HA y menor diferencia con el PCS de los gases de la MO (Martínez, 2009).

El poder calorífico de los gases que están entre los valores 13-27 $MJ/m^3$ y según la bibliografía puede ser utilizado como combustible para motores de gas y turbinas. Además, pueden ser empleados como gas de síntesis para la producción de productos químicos como, por ejemplo, metanol, mediante unidades de metanización.

La decisión de trabajar a 600 °C en la pirólisis se basó en que la literatura considera que se logran los mayores rendimientos en biocarbón y en biogás a temperaturas no demasiado elevadas (Martínez de Yuso, 2012, Gómez *et al.*, 2010; Suárez, 2003).

La gasificación a partir de la combustión con gas de síntesis, tiene la ventaja del 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 (Peña Antonio *et al*, 2017; Rincón *et al.*, 2011, Gómez *et al.*, 2004).

Los inconvenientes que pueden producir los compuestos de azufre, en la quema del gas de síntesis, que se oxidan a dióxido de azufre son los procesos de corrosión de las superficies metálicas y envenenamiento de los catalizadores que son utilizados para mejorar la calidad del gas de síntesis (Dou *et al.*, 2002). Resulta importante destacar que se pueden aplicar tecnologías de limpieza del gas de síntesis, para disminuir este tipo de contaminantes con métodos a altas temperaturas, procesos secos, como líquidos y proceso de

eliminación física y química, en los que se obtiene de subproducto azufre elemental o ácido sulfúrico (Lovell *et al.,* 1981).

También se presenta el cloro en este gas de síntesis, en forma de ácido clorhídrico. El cual se genera a causa de la vaporización de sales de metales alcalinos, que reaccionan con vapor de agua para formar haluros (Seville, 1997). Igualmente, pueden encontrarse compuestos derivados del cloro tales como como cloruro de amonio y cloruro de sodio, que causan depósitos que se condensan en las tuberías y envenenar los catalizadores usados para síntesis (Woolcock & Brown, 2013).

Debido a estos efectos negativos causados por el cloro de la biomasa se deben implementar metodologías para eliminarlo. Las más utilizadas son empleando gas frío y gas caliente y este se fija en una superficie sólida como ácido clorhídrico. En el caso de limpieza con gases calientes se emplea el CA, alúmina y óxidos alcalinos en lechos fijos (Dou *et al*., 2007; Dou *et al.,* 2006; Dou *et al*., 2001). Asimismo, el lavado húmedo es frecuentemente empleado para la eliminación de HCl y partículas sólidas de cloruro de amonio, aumentando la eficiencia con el uso de carbonato de sodio al agua. Otro método es la deposición de sales de cloruro de amonio y la absorción de vapor de ácido clorhídrico (Kohl & Nielsen, 1997).

Se encuentran en el gas fracciones de compuestos nitrogenados, para eliminarlos se aplica la descomposición térmica del amoniaco a altas temperaturas (700-900 °C) para que disminuya su concentración en el gas de síntesis generado. Cuando este procedimiento no resulta efectivo, se aplica una oxidación catalítica selectiva o descomposición catalítica térmica (Torres *et al*., 2007).

La gasificación también produce material particulado cuya composición se relaciona directamente con las materias primas empleadas y las condiciones de proceso (Hoffmann & Stein, 2008), las cuales son mayormente partículas de carbono sólido. Generalmente se trata de eliminar las partículas con tamaños inferiores a 5 µm y por debajo de 30 mg por metro cúbico y los procesos de limpieza aplicados se sustentan en principios físicos, como la separación inercial, interacción electrostática y la filtración con barrera (Higman. & Van der Burgt, 2008)