

**PRODUCCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA CON
H₃PO₄ A PARTIR DE CARBÓN PIROLÍTICO DE BAGAZO DE CAÑA DE
AZÚCAR**

OSCAR IVÁN RAMÍREZ TERÁN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**PRODUCCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA CON
H₃PO₄ A PARTIR DE CARBÓN PIROLÍTICO DE BAGAZO DE CAÑA DE
AZÚCAR**

OSCAR IVÁN RAMÍREZ TERÁN

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directora

DeborAlcidaNabarlatz, PhD

Codirector

Ing. Rolando Andrés Acosta Fernández

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

A la directora de este trabajo, Dra. DEBORA NABARLATZ, por su apoyo, asesoría, acompañamiento, comprensión y sobre todo por ser un espléndido ser humano.

Al Ingeniero ROLANDO ACOSTA, por su dedicación, paciencia y colaboración.

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por formarme como profesional, mostrarme un nuevo mundo y cooperar en mi crecimiento personal.

A los técnicos de laboratorio de procesos, WILSON CARREÑO Y EDUARDO CARREÑO, por hacer más ameno el tiempo en el laboratorio con su gran sentido del humor y calidad humana.

A todos los profesores y amigos que durante el transcurso de la carrera tuve la fortuna de conocer, porque gracias a ellos aprendí muchas cosas simples y complejas de la vida.

Dedicado a,

Dios quien me ha dado la oportunidad de crecer personal y profesionalmente y por
aparejar las situaciones para culminar esta meta.

Mi madre, ESPERANZA TERÁN CAMACHO, por su amor, compañía, amistad e
inmensos sacrificios que han hecho nuestra meta posible.

Oscar Iván Ramírez Terán

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1 MARCO TEÓRICO	16
1.1 CARBÓN ACTIVADO	16
1.1.1 Preparación.....	16
2 METODOLOGÍA.....	19
2.1 MATERIA PRIMA	19
2.1.1 Selección.	19
2.1.2 Caracterización de la materia prima.	20
2.2 ACTIVACIÓN DEL BIOCHAR.....	20
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
2.3.1 Selección de variables más significativas.....	22
2.3.2 Diseño experimental.....	22
2.3.3 Rendimiento.	23
2.3.4 Capacidad de adsorción de Azul de Metileno.....	24
2.3.5 Área superficial específica BET.....	25
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	26
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	26
3.2 EXPERIMENTOS DE ACTIVACIÓN.....	27
3.2.1 Efecto de la relación de impregnación.....	28
3.2.2 Efecto del tiempo de activación.....	29

3.2.3	Efecto de la temperatura.	29
3.2.4	Análisis ANOVA para el rendimiento.	29
3.3	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	31
3.3.1	Efecto de la relación de impregnación.....	33
3.3.2	Efecto del tiempo de activación.	33
3.3.3	Efecto de la temperatura.	33
3.3.4	Análisis ANOVA para la capacidad de adsorción.	34
3.4	ÁREA SUPERFICIAL.....	37
4	CONCLUSIONES	39
	BIBLIOGRAFÍA.....	40
	ANEXOS	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología empleada para el desarrollo del trabajo	19
Figura 2. Equipo utilizado para la activación química de biochar	21
Figura 3. Rendimiento de CA a partir de bagazo para una relación de impregnación de 1 g H ₃ PO ₄ / g precursor.	27
Figura 4. Rendimiento de CA a partir de bagazo para una relación de impregnación de 2 g H ₃ PO ₄ / g precursor.	28
Figura 5. Capacidad de adsorción para una relación de impregnación de 1 g H ₃ PO ₄ / g precursor.	31
Figura 6. Capacidad de adsorción para una relación de impregnación de 2 g H ₃ PO ₄ / g precursor.	32
Figura 7. Tendencia de la capacidad de adsorción, relación de impregnación 1 g H ₃ PO ₄ / g precursor.	36
Figura 8. Tendencia de la capacidad de adsorción, relación de impregnación 2 g H ₃ PO ₄ / g precursor.	36

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Activación química de bagazo de caña de azúcar	17
Tabla 2. Biochar obtenido a partir de las siguientes condiciones de pirólisis de bagazo de caña	20
Tabla 3. Condiciones de operación	23
Tabla 4. Análisis próximo y último del bagazo de caña, y próximo de biochar.....	26
Tabla 5. Análisis ANOVA para el rendimiento a partir de biochar.	30
Tabla 6. Análisis inicial ANOVA para la capacidad de adsorción a partir de biochar.	34
Tabla 7. Análisis final ANOVA para la capacidad de adsorción a partir de biochar.	35
Tabla 8. Análisis BET	37

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Protocolos de operación.....	43
Anexo B. Curva de calibración, concentración de azul de metileno vs absorbancia.....	49
Anexo C. Análisis próximo de bagazo de caña de azúcar.....	50
Anexo D. Análisis próximo de biochar pirolítico de bagazo de caña de azúcar.....	51

RESUMEN

TITULO: PRODUCCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA CON H_3PO_4 A PARTIR DE CARBÓN PIROLÍTICO DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR*

AUTOR: Oscar Iván Ramírez Terán**

PALABRAS CLAVES: Carbón activado, activación química, bagazo de caña de azúcar, ácido fosfórico, biochar, capacidad de adsorción.

CONTENIDO: Se realizó activación química con H_3PO_4 de carbón pirolítico (biochar) de bagazo de caña de azúcar (BC), se estudió la influencia de la temperatura de activación (300-500°C), el tiempo (15-45 min) y la relación másica de impregnación de agente activante (1-2 g H_3PO_4 /g biochar) sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) de los carbones activados (CA) obtenidos. Se utilizó un diseño de experimentos 2^3 con réplica para un total de 16 activaciones y 2 activaciones adicionales a partir de BC con las mejores condiciones encontradas en la activación de biochar para realizar un comparativo entre las activaciones a partir de biochar y a partir de BC. Se determinó que la temperatura, el tiempo y la relación de impregnación afectan inversamente sobre el rendimiento y directamente sobre la capacidad de adsorción de AM.

Se realizó un análisis ANOVA para determinar la influencia de las variables en estudio sobre las variables respuesta y se encontró que la temperatura es la variable que afecta de manera más significativa sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción.

Los CA a partir de BC exhiben mejores propiedades comparados con los CA a partir de biochar. Se produjeron CA con capacidades de adsorción hasta de 193 y 733 mg AM/g CA, rendimientos de 23 y 29%p/p y áreas superficiales 368 y 1383 m^2/g para activaciones a partir de biochar y BC respectivamente.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Ph.DDeboraAlcidaNabarlatz. Codirector: Ing. Rolando Andrés Acosta Fernández.

ABSTRACT

TITULO: ACTIVATED CARBON PRODUCTION BY CHEMICAL ACTIVATION WITH H_3PO_4 FROM PYROCARBON OF SUGARCANE BAGASSE*

AUTOR: Oscar Iván Ramírez Terán**

PALABRAS CLAVES: Activated carbon, chemical activation, sugarcane bagasse, phosphoric acid, biochar, adsorption capacity.

CONTENIDO: Chemical activation was carried out with H_3PO_4 from pyrocarbon (biochar) of sugarcane bagasse (CB), the influence of temperature (300-500°C), time (15-45 min) and the mass ratio of activating agent impregnation (1-2 g H_3PO_4 /g biochar) on yield and capacity of methylene blue (MB) adsorption of activated carbon (AC) obtained was studied. Design of experiments 2^3 with replica was used for a total of 16 activations and 2 additional activations from CB with the best conditions found in biochar activation to perform a comparison between activation from biochar and from CB. Was determined that the temperature, time and ratio of impregnation inversely affect on yield and directly affect on the adsorption capacity of MB.

ANOVA analysis was performed to determine the influence of the variables in study of the response variables and was found that temperature is the variable that most significantly affects on yield and adsorption capacity.

AC from CB exhibit improved properties compared to AC from biochar. AC were produced with adsorption capacities up to 193 and 733 mg AM / g CA, yields of 23 and 29% w / w and surface areas of 368 and 1383 m² / g to activations from biochar and CB respectively.

* Degree work

** Physic-Chemistry Faculty, Chemical Engineering School, Industrial of Santander University, Director: Ph.D Debora AlcidaNabarlatz. Codirector: Rolando Andrés Acosta Fernández.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la búsqueda de fuentes de energía que reemplacen al petróleo, al gas natural, al carbón y la búsqueda de materias primas renovables ha puesto la mirada sobre la biomasa residual debido a sus ventajas ambientales y de disponibilidad; por tal motivo se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre cómo aprovechar de manera más eficiente los residuos agroindustriales.

Uno de estos residuos es el bagazo de caña de azúcar, un subproducto derivado de procesos de cosecha y molienda de caña, que desde los inicios de las industrias azucareras se ha usado como combustible sólido en sus calderas.

Considerando que la caña de azúcar es el producto agrícola de mayor volumen de producción en el mundo con 1.794 millones de toneladas y que en promedio el 26,4%p/p se convierte en bagazo, se tiene una idea de la cantidad disponible de este residuo que puede usarse para obtener productos de mayor valor agregado. En Colombia por ejemplo, en 2011 a partir de 22,7 millones de toneladas de caña se produjeron 6 millones de toneladas de bagazo, donde el 85% se usó como combustible en las calderas de los ingenios azucareros y el restante 15% se convirtió en materia prima para la producción de papel (Asocaña, 2012).

Si bien es cierto que el bagazo que se produce actualmente en Colombia es consumido por las mismas industrias que lo generan y por las empresas papeleras, también puede usarse para la producción de bio-oil (Álvarez, 2012), bio-etanol (Cardona *et al*, 2010), energía eléctrica (Dantas *et al*, 2013), carbón activado (CA) (Juanget *al*, 2002), entre otros.

Asimismo cuando se produce bio-oil (bioaceites) por pirólisis de bagazo aparecen dos subproductos interesantes: syngas (gas de síntesis), usado como intermediario para la creación de gas natural sintético GNS y para la producción de amoníaco o metanol; y carbón pirolítico (biocarbón, biochar), comúnmente usado como abono orectificador de suelos ácidos. A su vez este biochar puede ser

convertido en CA mejorando su estructura porosa rudimentaria a través de procesos de activación.

Por consiguiente utilizar el bagazo para producir tres productos de mayor valor comercial (bio-oil, syngas y CA) es una opción favorable si se emplea una primera etapa de pirólisis seguida de una activación del biochar, a diferencia por ejemplo de obtener directamente CA desperdiciando el potencial energético del bio-oil y el syngas.

En una investigación anterior (Álvarez, 2012) se optimizó la producción de bio-oil a partir de bagazo y se determinó el rendimiento de syngas y biochar, pero dentro de sus alcances no se encontraba evaluar el potencial que tiene este biochar para producir CA.

Además, pese a que se han realizado varios estudios que involucran la producción de CA a partir de bagazo (Bernardo *et al*, 1997; Juanget al, 2002; Valixet *al*, 2004; Kalderiset *al*, 2008; Giraldo-Gutiérrez y Moreno-Piraján, 2008; Carrieret *al*, 2012), este asunto no ha sido exhaustivamente investigado puesto que la mayoría limita su investigación a las características adsorbentes sin examinar la influencia de las variables de producción.

Es por esta razón que el presente estudio tiene como objetivo producir CA a través de activación química de biochar obtenido de la pirólisis de bagazo de caña de azúcar, así como determinar la influencia de las variables más relevantes en su producción evaluando el rendimientoobtenido así como su capacidad de adsorción de azul de metileno.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 CARBÓN ACTIVADO

Los CA corresponden a una serie de carbones porosos preparados artificialmente para que exhiban una alta área superficial interna y un elevado grado de porosidad. Estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas ampliamente en muchas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida (Marsh *et al*, 1997).

1.1.1 Preparación.

El material precursor provee la materia prima para la preparación del CA el cual se trata para desarrollar su estructura porosa interna, tanto para aumentar su volumen como para incrementar el diámetro de los poros creados durante el proceso de carbonización y crear nuevos mediante procesos de activación (Torné-Fernández, 2006) tales como los presentados a continuación:

Activación física.

Normalmente se lleva a cabo en dos etapas, la carbonización del precursor y la gasificación controlada del carbonizado. En la etapa de carbonización que se hace en atmósfera inerte se eliminan elementos como el hidrógeno y el oxígeno del precursor para dar lugar a un esqueleto carbonoso con una estructura porosa rudimentaria. Durante la gasificación el carbonizado se expone a una atmósfera oxidante que elimina los productos volátiles y átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y la superficie específica (Rodríguez-Reinoso, 1997). Los agentes activantes comunes son dióxido de carbono, vapor o sus combinaciones (Marsh *et al*, 1997; Byrne y Marsh, 1995) y la temperatura de activación se encuentra entre los 800°C y los 1000°C.

Activación química.

En este caso el precursor es impregnado con un agente químico que deshidrata la muestra, inhibe la formación de alquitrán y la evolución de compuestos volátiles, y por lo tanto mejora el rendimiento del proceso de carbonización. El proceso se da en atmósfera inerte a temperaturas entre los 300°C y 900°C (dependiendo del agente activante y el precursor usado). Los agentes químicos activantes más comunes son el hidróxido de potasio, ácido fosfórico y cloruro de zinc (Azargohar y Dalai, 2008). El carbón resultante se lava profundamente con agua destilada para eliminar el exceso de agente activante.

En la tabla 1 se presentan algunos resultados reportados en la literatura acerca de activaciones químicas en una etapa a partir de bagazo de caña de azúcar con énfasis en sus condiciones óptimas de activación y el área superficial obtenida.

Tabla 1. Activación química de bagazo de caña de azúcar

A.A ^a	Calentamiento [°C/min]	Flujo N ₂ (mL/min)	R ^b	T ^c (°C)	ta ^d (min)	S _{BET} ^e (m ² /g)	Rendimiento (%p)	Referencia
KOH	3	240	1,23	680	54	700	25,6	Azargohar <i>et al</i> , 2008
	-	100	2-4	700	120	1306-2571	51-87	Purnomo C.W. <i>et al</i> , 2012
H ₃ PO ₄	4	100	-	900	120	320	46	Giraldo-Gutiérrez <i>et al</i> , 2008
	-	200	0,5-1	600	30	24-173	-	Kalderis <i>et al</i> , 2008
	10	20	1,2	250	20	1198	-	Nieto-Delgado <i>et al</i> , 2011
	-	-	2	500	60	1611	24,9	Liou T-H, 2010
ZnCl ₂	10	20	2	350	40	2245	-	Nieto-Delgado <i>et al</i> , 2011
	-	-	2	500	60	2289	19,3	Liou T-H, 2010

^a Agente activante usado

^b Relación de impregnación (g A.A/ g bagazo)

^c Temperatura de activación

^d Tiempo de activación

^e Área superficial medida por el método BET

La activación química tiene ventajas sobre la física hablando en términos de costos energéticos, debido a que necesita menor temperatura y tiempos de

reacción. Por ejemplo si se usa cloruro de zinc (ZnCl_2) la temperatura óptima está en 300-700°C, por debajo de las temperaturas utilizadas en la activación física. Sin embargo, debido a los problemas medioambientales que genera el uso de cloruro de zinc, este agente activante cada vez se utiliza menos, en pro de otros como los ácidos y los hidróxidos. En el caso de la activación con ácido fosfórico (H_3PO_4) la temperatura de activación desciende a 300-500°C produciendo carbones de características similares a los obtenidos con cloruro de zinc y cuando se utiliza hidróxido de potasio la temperatura se encuentra entre 700-750°C (Torné-Fernández, 2006).

En el presente trabajo se escogió como agente activante H_3PO_4 para la activación del biochar producido a partir de pirólisis de bagazo de caña de azúcar, puesto que produce CA con semejante área superficial a los producidos usando KOH pero a menores temperaturas y tiempos de activación (250-500°C, 20-60min), tal como se puede observar en la tabla 1.

2 METODOLOGÍA

Figura1. Metodología empleada para el desarrollo del trabajo



2.1 MATERIA PRIMA

2.1.1 Selección.

El presente estudio es la continuación del trabajo hecho por Álvarez G, Pedro J., 2012; donde se optimizó la producción de bio-oil mediante pirólisis de bagazo de caña de azúcar, proporcionando biochar como subproducto. Por lo tanto, para este trabajo se utilizó como materia prima una mezcla de biochar obtenido con las condiciones que arrojaron mayores rendimientos (ver tabla 2). También se realizaron experimentos utilizando el mismo bagazo de caña de azúcar para realizar un comparativo entre la activación llevada a cabo en dos etapas (pirólisis seguida de activación química) y la activación en una etapa (activación química directa sobre el bagazo).

Tabla 2. Condiciones y características para el biochar obtenido a partir de pirólisis de bagazo de caña

Prueba	Condiciones de pirólisis				Rendimiento Biochar		
	Temperatura [°C]	Tamaño de partícula	Tiempo de residencia	Flujo N2 [ml/min]	Rendimiento [%p]	Promedio	Desviación
B6	560	0,5-0,85	77,31	77,77	24,76	26,08	0,69
B6R					25,86		
B9	549	0,5-0,85	77,04	77,40	26,46		
B9R					26,43		
B10	550	0,5-0,85	77,00	79,03	26,38		
B10R					26,56		

Fuente: Álvarez G, 2012.

2.1.2 Caracterización de la materia prima.

La caracterización del bagazo de caña se basó en el análisis próximo, análisis último, cálculo de la densidad real y la densidad aparente para el tamaño de muestra usado (0,5-0,85 mm), datos tomados de Álvarez G, 2012, dado que se utilizó la misma muestra de bagazo. La caracterización del biochar se basó en la determinación del análisis próximo y su densidad aparente, así como el área superficial BET.

Para la realización del análisis próximo se utilizó una balanza termogravimétrica ATG 2050 marca TA Instruments (ASTM D7582). La densidad aparente se midió siguiendo la norma ASTM D-2854. Para la realización del análisis BET se utilizó un analizador de adsorción de gases de alta velocidad (Nova 1200) a una temperatura de 77,4 K, obteniéndose así su área superficial, diámetro promedio de poro y volumen de poro.

2.2 ACTIVACIÓN DEL BIOCHAR

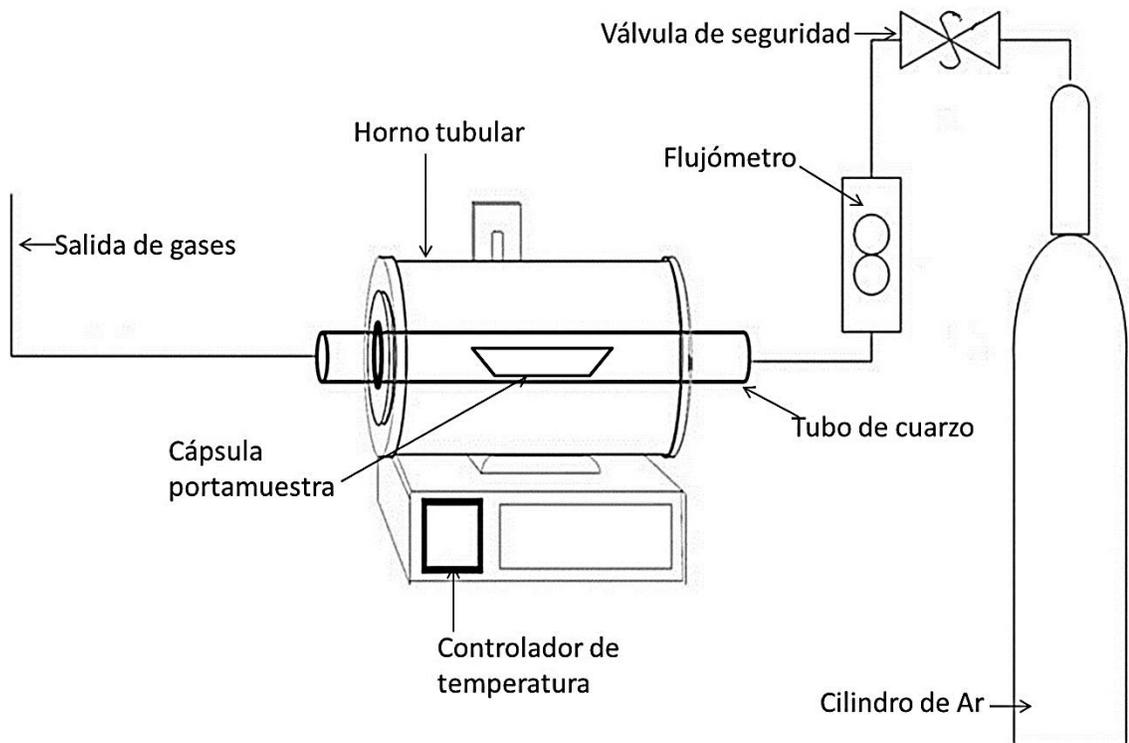
Los experimentos de activación del biochar se realizaron en un horno tubular Thermolyne Type 21100 acoplado con un controlador de temperatura Maxthermo MC 5438. Dentro del horno se ubica un reactor tubular que consiste en un tubo de

cuarzo de 750 mm de longitud, diámetro externo de 27 mm y diámetro interno de 25 mm. Los experimentos se realizaron en atmósfera inerte utilizando Argón grado 5.0 provisto por Linde de Colombia S.A., y para controlar el flujo se usó un flujómetro Cole Parmer 150-mm calibrado para trabajar con Argón.

La cápsula portamuestra está hecha de sílica y tiene una capacidad de 12 cm³ aproximadamente.

La figura 2 muestra el equipo utilizado para la activación del biochar.

Figura 2. Equipo utilizado para la activación química de biochar



Una vez realizado el montaje del equipo, se realizaron pruebas preliminares para establecer los protocolos de operación (impregnación, carga, arranque y parada, descarga y lavado) y estandarizar el procedimiento de activación del biochar. En el anexo A se encuentran los protocolos establecidos.

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3.1 Selección de variables más significativas.

Si bien es cierto que en la activación química influyen el tamaño de partícula, el tipo de agente activante, el flujo de gas inerte, la rapidez de calentamiento, la relación de impregnación, el tiempo y la temperatura de activación; son estas tres últimas la más influyentes según la literatura (Torné-Fernández, 2006).

Por consiguiente en este trabajo se mantuvieron constantes las demás condiciones y se estudió el efecto de las tres principales (temperatura de activación, tiempo y relación de impregnación). Para todos los experimentos se utilizó H_3PO_4 como agente activante, para generar la atmósfera inerte se usó Ar (Nieto-Delgado *et al* 2011) a 100 mL/min y una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

2.3.2 Diseño experimental.

Para el diseño de experimentos se utilizó un diseño de 3 variables (temperatura de activación, tiempo y relación de impregnación) en dos niveles 2^3 con réplica para un total de 16 pruebas más dos pruebas adicionales consistentes en la activación en una sola etapa del bagazo de caña con las condiciones más altas seleccionadas en el paso anterior. A partir de las condiciones reportadas en la Tabla 1 se plantearon las condiciones de operación más convenientes para las pruebas experimentales. En la Tabla 3 se presentan las condiciones de operación escogidas para cada prueba.

Tabla 3. Condiciones de operación

PRUEBA	CONDICIONES DE OPERACIÓN			
	PRECURSOR	TEMPERATURA [°C]	TIEMPO [min]	RELACIÓN DE IMPREGNACIÓN [g H ₃ PO ₄ /g Precursor]
CAB1	BIOCHAR	300	15	1
CAB2	BIOCHAR	300	15	2
CAB3	BIOCHAR	300	45	1
CAB4	BIOCHAR	300	45	2
CAB5	BIOCHAR	500	15	1
CAB6	BIOCHAR	500	15	2
CAB7	BIOCHAR	500	45	1
CAB8	BIOCHAR	500	45	2
CAB9	BAGAZO	500	45	1
CAB10	BAGAZO	500	45	2

2.3.3 Rendimiento.

Aunque en la mayoría de las pruebas el precursor fue el biochar, el rendimiento se calculó a partir del bagazo de caña para poder realizar el comparativo entre la activación en una y dos etapas. Las siguientes ecuaciones muestran los cálculos realizados:

$$\text{Rendimiento para una etapa } \left[\% \frac{p}{p} \right] = \frac{\text{masa de CA base seca [g]}}{\text{masa de bagazo base seca [g]}} * 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$\text{Rendimiento para dos etapas } \left[\% \frac{p}{p} \right] = \frac{\text{masa de CA base seca [g]} + \text{rendimiento pirólisis}}{\text{masa de biochar base seca [g]}} * 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde el rendimiento de la pirólisis es de 0,2608 y corresponde al rendimiento promedio de biochar a partir de la pirólisis de bagazo en las condiciones en las que se hizo en el estudio hecho por Álvarez G (ver Tabla 2).

2.3.4 Capacidad de adsorción de Azul de Metileno.

Los carbones activados se caracterizaron mediante pruebas de adsorptividad de azul de metileno (AM) con el objetivo de determinar qué condiciones de activación producen CA con mejores capacidades adsorptivas.

El método de adsorción se basa en la isoterma de adsorción de un solo punto para AM (ASTM D 2330-02, 2002), y el resultado se expresa en mg de AM adsorbidos por g de CA. En ensayos de adsorción en sistema estático, generalmente se acepta 200 mg de AM/g de CA como un buen poder decolorante.

El AM es el compuesto de mayor uso en la evaluación del poder decolorante del CA y su adsorción es indicativa de la presencia de macro y mesoporos debido al gran tamaño de esta molécula, la cual es aproximadamente 1,5 nm (Torné-Fernández, 2006).

Para la realización de estas pruebas se preparó una solución stock de AM 800 ppm, a partir de la cual se prepararon soluciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm de AM y con ellas se elaboró una curva de calibración Concentración Vs Absorbancia que se presenta en el Anexo B. El equipo utilizado para medir la absorbancia es un espectrofotómetro UV-VIS (Spectroquant® pharo 300 Merck) con una cubeta de vidrio de 10 mm de espesor, midiendo la absorbancia a 620 nm.

Para los experimentos de capacidad adsorptiva, se introdujeron 100 mg de CA (en base seca) en erlenmeyers de 100 mL, a los cuales posteriormente se añadieron 50 mL de solución de AM 400 ppm, se taparon y se dejaron agitando por 6 horas a 200 rpm a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se filtró la mezcla por gravedad con un papel de poro medio en un vaso de precipitados limpio y seco, descartando los primeros 10 mL, y del filtrado posterior obtenido, se realizaron diluciones necesarias para que la concentración estuviera en el rango de medida del espectrofotómetro usado.

El cálculo de la capacidad de adsorción se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

q_e = Cantidad de azul de metileno adsorbido por masa de CA [mg AM/ g CA]

V= Volumen de la solución de AM usada en la prueba [L]

C_0 = Concentración inicial de AM [ppm]

C_e = Concentración en el equilibrio de AM [ppm]

M= masa de CA usada en la prueba [g]

2.3.5 Área superficial específica BET.

Los CA que exhibieron mejor capacidad de adsorción en una y dos etapas fueron escogidos para realizarles análisis BET usando el mismo procedimiento descrito en el numeral 2.1.2

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

En la tabla 4 se presentan los resultados del análisis próximo (ver anexo C) y último para el bagazo de caña; y el análisis próximo para el biochar (ver anexo D). Para el bagazo los datos fueron tomados de Álvarez G, 2012. Estos datos concuerdan con los reportados en la literatura (Bernardo *et al*, 1997; Kalderiset *al*, 2008; Carrier M *et al*, 2012).

Tabla 4. Análisis próximo y último del bagazo de caña, y próximo de biochar

Bagazo				Biochar	
Análisis Próximo		Análisis Último		Análisis Próximo	
Parámetros	Valor (%p)	Parámetros	Valor (%p)	Parámetros	Valor (%p)
Humedad	9,6	C	40,96	Humedad	6,80
Carbón fijo	7,82	H	5,58	Carbón fijo	44,60
Volátiles	81,38	O	42,85	Volátiles	43,91
Cenizas	1,2			Cenizas	4,70

Fuente: Álvarez G, 2012; autor.

El contenido de cenizas es un parámetro importante ya que se relaciona con la disolución de estas sales cuando se utiliza el CA, generando así problemas de contaminantes en la corriente a tratar. Si se observa la tabla 4, este parámetro en el bagazo y el biochar es bastante pequeño (<5 %p/p), por consiguiente se consideran buenos precursores para la producción de CA.

Para el bagazo se obtuvo una densidad real de 1220 kg/m³ y una densidad aparente para el tamaño de partícula 0,5-0,85 mm de 165,7 ± 6,1 kg/m³.

La densidad aparente del biochar fue de 94,4 ± 3,4 kg/m³, menor que la densidad aparente del bagazo. El valor calculado es similar al reportado en la literatura (Calderón y Albarracín, 2012) y se atribuye a la porosidad formada durante el tratamiento térmico de pirólisis.

3.2 EXPERIMENTOS DE ACTIVACIÓN

En las figuras 3 y 4 se reporta el rendimiento obtenido en función de la temperatura y el tiempo para una relación de impregnación de 1 y 2 [g H₃PO₄/ g precursor] respectivamente tanto para los experimentos de activación del biochar como del bagazo.

Figura 3. Rendimiento de CA a partir de bagazo para una relación de impregnación de 1 g H₃PO₄/ g precursor.

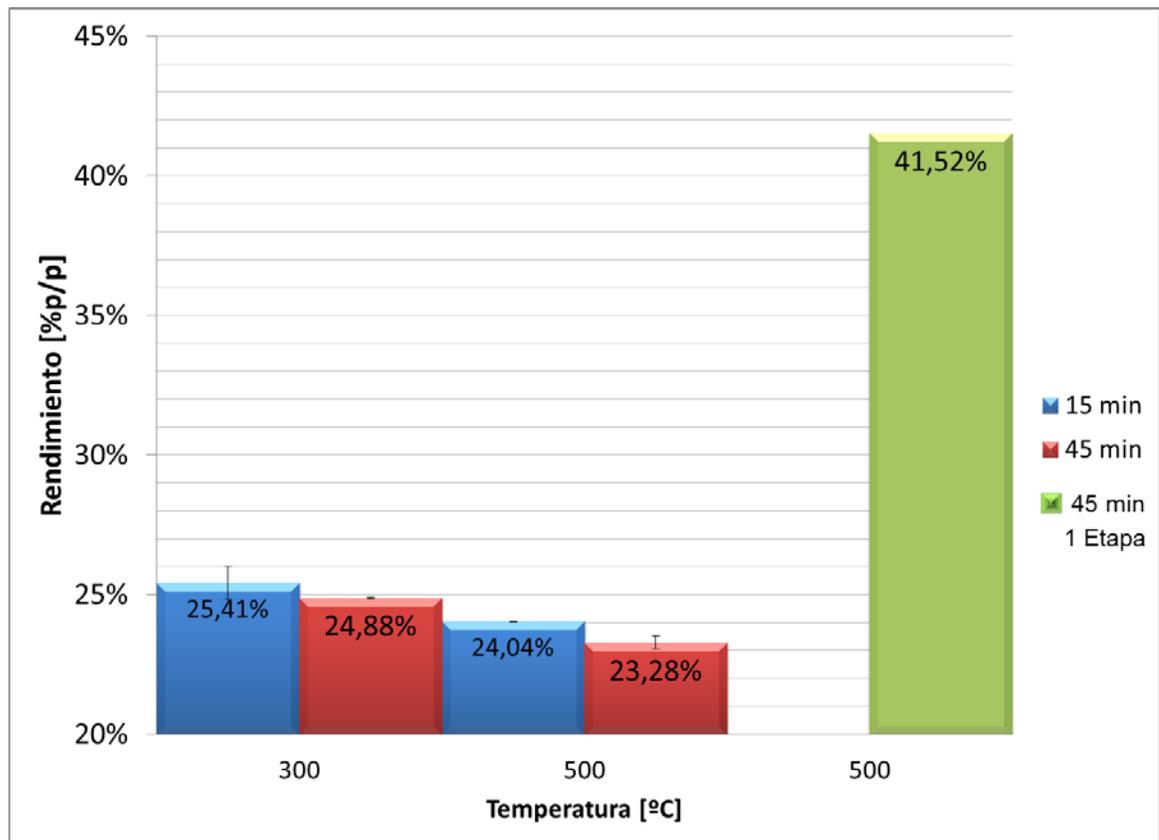
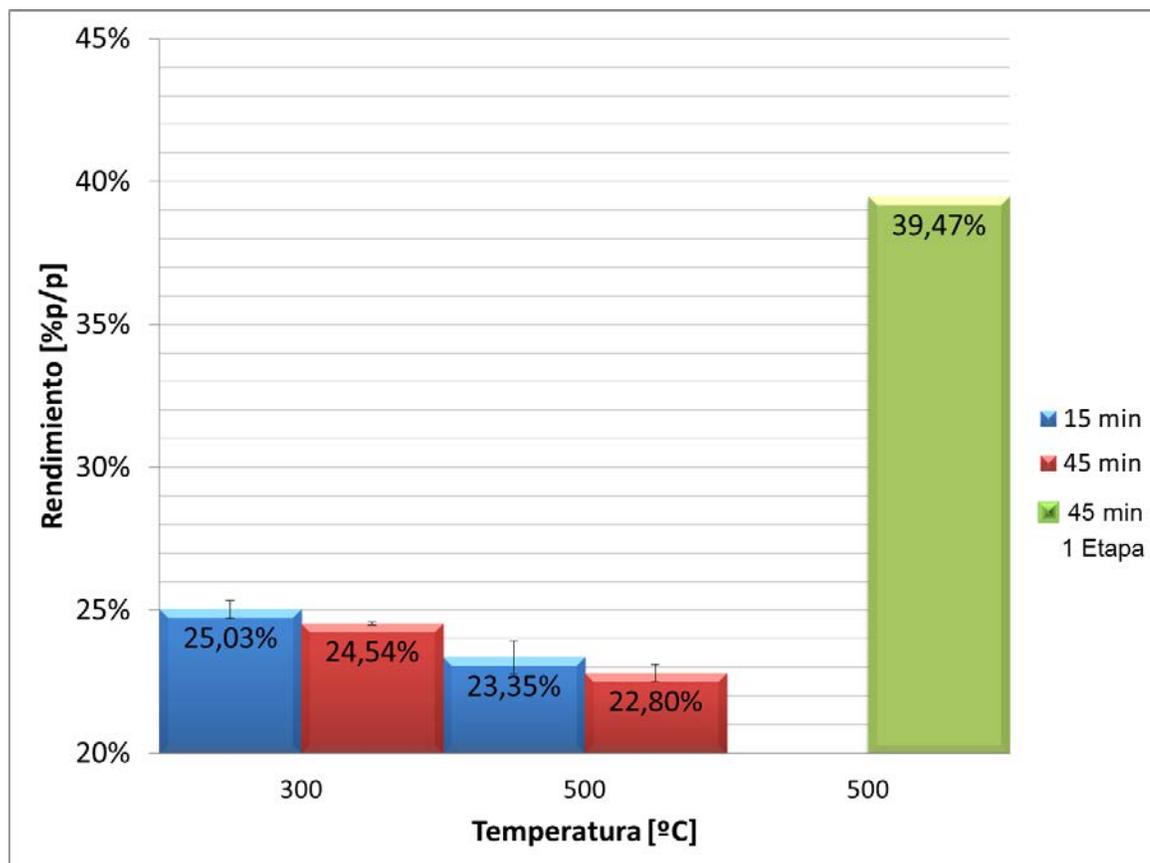


Figura4. Rendimiento de CA a partir de bagazo para una relación de impregnación de 2 g H₃PO₄/ g precursor.



Se observa de manera notable que los rendimientos más altos se presentan en los CA en una etapa superando los mejores rendimientos de los CA en dos etapas en un 63% y 58% para relaciones de impregnación de 1 y 2 g H₃PO₄/ g precursor respectivamente. El rendimiento de los CA en dos etapas es menor, debido a que en la primera etapa de pirólisis se pierde aproximadamente el 46% del material volátil (ver tabla 4), sin embargo, los CA en dos etapas poseen la ventaja de haber producido bio-oil y gas de síntesis, dos productos con un potencial energético considerable.

3.2.1 Efecto de la relación de impregnación.

Haciendo un comparativo entre las figuras 3 y 4 se puede observar que un aumento en la relación de impregnación (de 1 a 2) da como resultado menores

rendimientos para todas y cada una de las pruebas con las mismas condiciones de temperatura y tiempo de activación (disminución promedio de 1,95%). El hecho que existiera mayor cantidad de agente deshidratante supondría una disminución considerable en el rendimiento, sin embargo no fue así (la disminución es insignificante), todo conlleva a pensar que durante la primera etapa de pirólisis se eliminan la mayoría de los compuestos volátiles (de acuerdo al análisis próximo, el contenido en material volátil desciende desde 81,38% en el bagazo al 43,91% en el biochar), por lo que cuando se procede a hacer la activación química la cantidad de agente deshidratante excede la necesaria ya que no hay suficiente material para deshidratar.

3.2.2 Efecto del tiempo de activación.

Si se mantienen la relación de impregnación y la temperatura constantes, un aumento en el tiempo (15 min–45 min) resulta en menores rendimientos para cada una de las pruebas realizadas en dos etapas (disminución promedio de 2,44%). Al igual que con la relación de impregnación el cambio no parece ser muy significativo para los tiempos evaluados en las pruebas.

3.2.3 Efecto de la temperatura.

Si se mantienen la relación de impregnación y el tiempo constantes, un aumento en la temperatura (300°C-500°C) conlleva a menores rendimientos para cada una de las pruebas realizadas en dos etapas (disminución promedio de 6,41%). El rendimiento parece estar más afectado por la temperatura que por la relación de impregnación y el tiempo. La principal razón es que a mayor temperatura la deshidratación del precursor causada por el H_3PO_4 se intensifica (Delgadillo, 2009).

3.2.4 Análisis ANOVA para el rendimiento.

Una vez corroborado que las tres variables en estudio afectan de manera inversa el rendimiento, se tomaron los resultados para todas las pruebas en dos etapas (CAB1-CAB8) con sus respectivas réplicas (CAB1R-CAB8R) y se procedió a

realizar un análisis de varianza (ANOVA) a través de Modelos Lineales Generalizados (MLG) empleando el software estadístico StatgraphicsCenturion, con el fin de determinar qué variables tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento (ver tabla5).

Tabla 5. Análisis ANOVA para el rendimiento a partir de biochar.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón - F	Valor - P
Relación de impregnación	9,2144E-07	1	9,2144E-07	0,08	0,7866
Temperatura	6,2720E-05	1	6,2720E-05	5,34	0,0497
Tiempo	1,9584E-05	1	1,9584E-05	1,67	0,2328
Relación de impregnación*Temperatura	1,2500E-08	1	1,2500E-08	0,00	0,9748
Relación de impregnación*Tiempo	1,0131E-06	1	1,0131E-06	0,09	0,7766
Temperatura*Tiempo	2,3716E-05	1	2,3716E-05	2,02	0,1933
Relación de impregnación*Temperatura*Tiempo	1,5625E-06	1	1,5625E-06	0,13	0,7249
Residuo	9,4040E-05	8	1,1755E-05		
Total (corregido)	1,3509E-03	15			

Fuente: Statgraphics, editado por el autor

Para este análisis se introdujeron los efectos de las tres variables principales y sus posibles interacciones. El valor-p de la temperatura es menor a 0,05 lo que demuestra que esta variable tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el rendimiento con un nivel de confianza del 95%;siendo el efecto dominante (Montgomery y Runger, 1996). Le sigue la relación interacción entre la temperatura y el tiempo pero con un valor-p mayor a 0,05 indicando que no tiene un efecto estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95%.

Los valores-p para la relación de impregnación y el tiempo son muy altos comparados con el valor-p de la temperatura, corroborando así que para los intervalos de tiempo y relación estudiados estas variables no afectan el rendimiento a CA usando como precursor el biochar pirolítico de bagazo de caña de azúcar.

Resumiendo, las condiciones óptimas para producir CA en dos etapas con el mayor rendimiento son: Temperatura=300°C, tiempo=15 min y Relación de impregnación 1 g AA/ g biochar.

3.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Las figuras 5 y 6 exhiben los resultados obtenidos en las pruebas de adsorividad con azul de metileno. Se graficó la capacidad de adsorción en función de la temperatura y el tiempo para una relación de impregnación de 1 y 2 g H₃PO₄/ g precursor respectivamente.

Figura5. Capacidad de adsorción para una relación de impregnación de 1 g H₃PO₄/ g precursor.

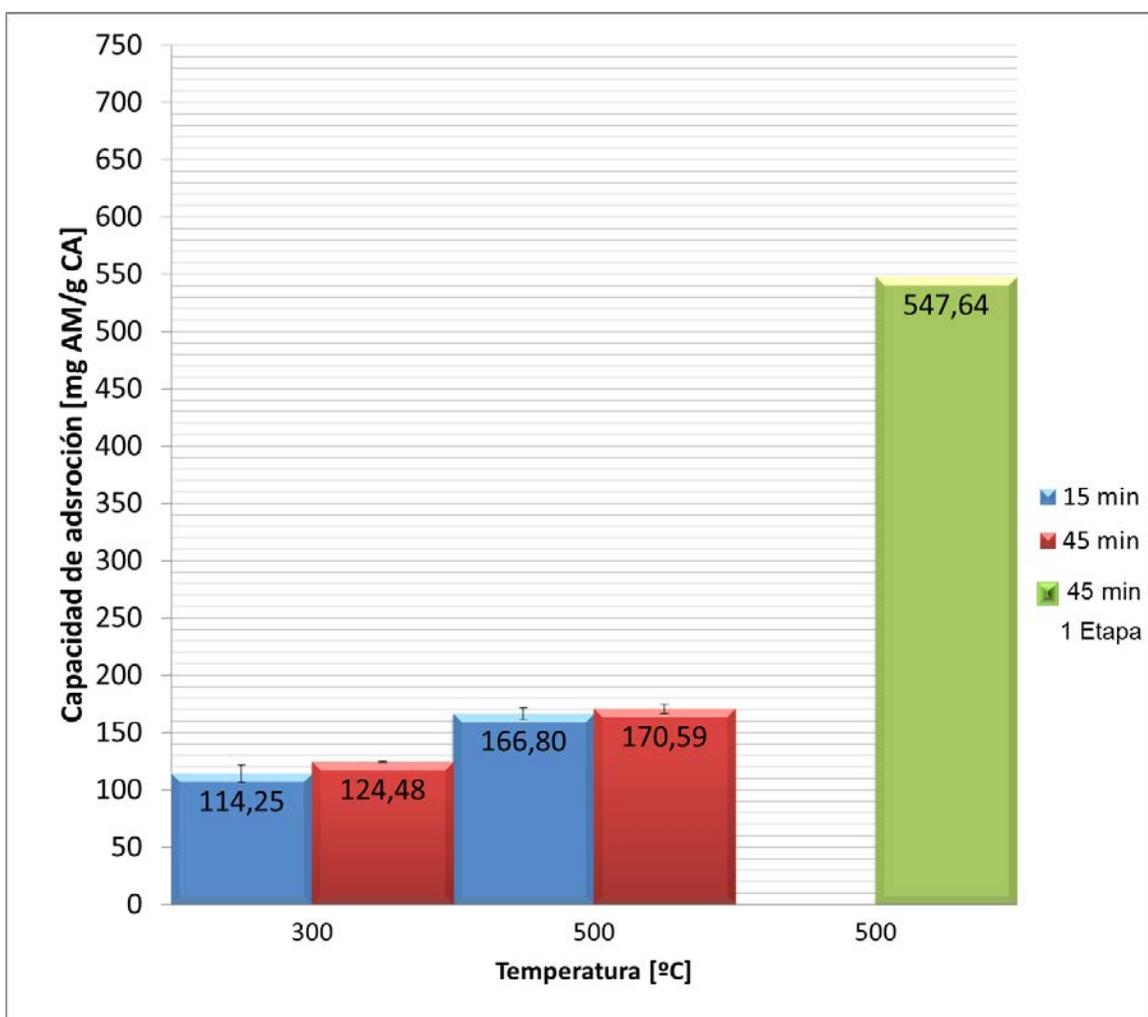
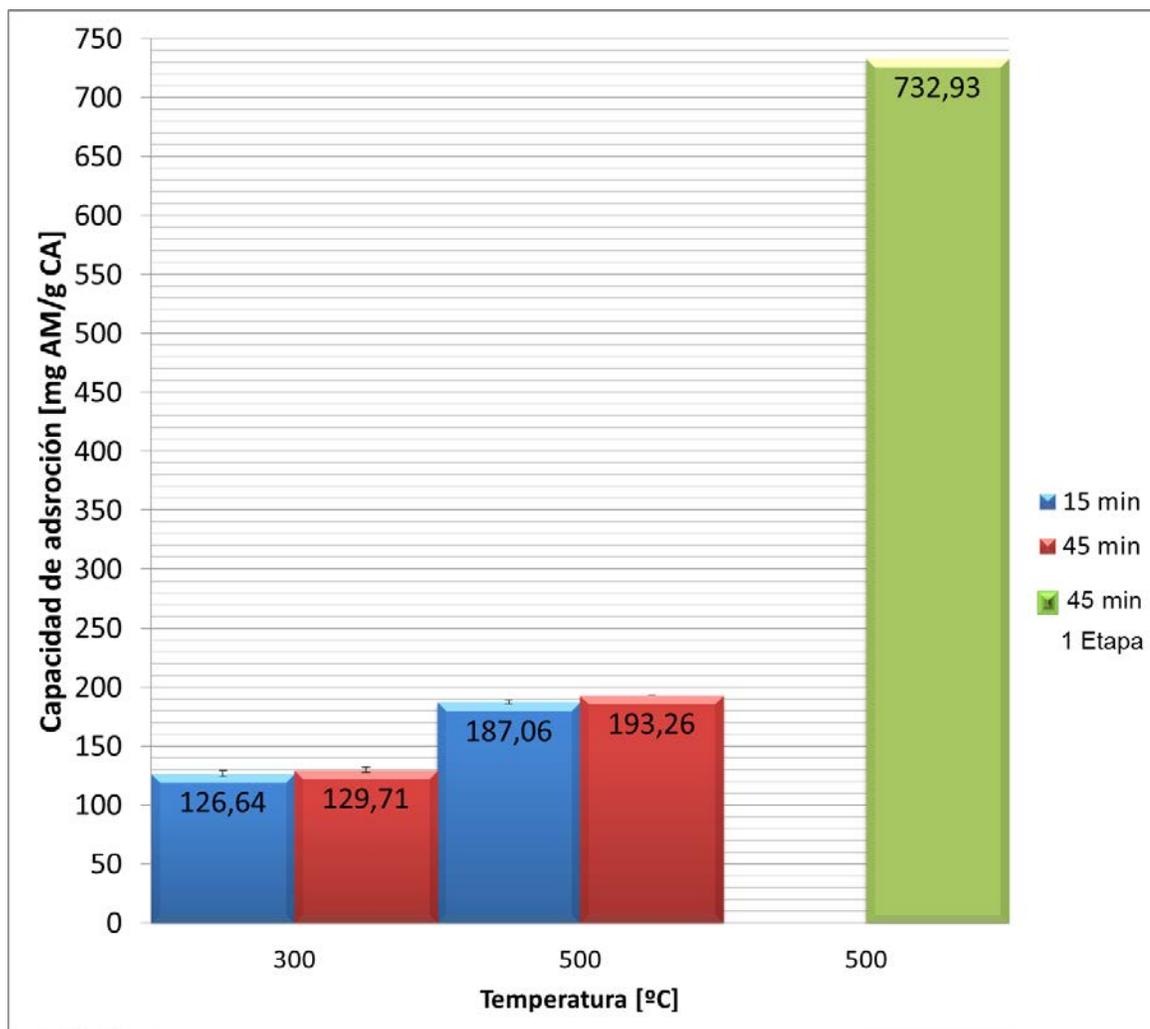


Figura6. Capacidad de adsorción para una relación de impregnación de 2 g H₃PO₄/ g precursor.



Analizando las gráficas 5 y 6 se puede observar que al igual que en el caso del rendimiento los CA en una etapa exhiben mejores resultados de capacidad adsorptiva comparados con los CA en dos etapas. Para una relación de impregnación de 1 el CA en una etapa supera en un 221% la capacidad de adsorción del mejor CA en dos etapas y para una relación de impregnación de 2 el CA en una etapa supera en un 279% al mejor CA en dos etapas.

Al preparar el CA a partir de bagazo en una sola etapa se tiene mayor contenido de material volátil disponible, el cual al activarse se libera desarrollando la porosidad del carbón. Cuando el proceso se da en dos etapas gran cantidad de

estos volátiles se pierden en la pirólisis formando bio-oil y no están disponibles en su totalidad para la activación con lo que hay menor oportunidad para desarrollar poros cuando se atacan con el agente activante.

3.3.1 Efecto de la relación de impregnación.

Confrontando las figuras 5 y 6 se puede advertir que al aumentar la relación de impregnación (de 1 a 2), la capacidad de adsorción aumenta para todas y cada una de las pruebas con las mismas condiciones de temperatura y tiempo de activación (aumento promedio de 10,12% y 33.83% en dos y una etapa respectivamente). Esto es debido a un incremento en la superficie de contacto entre el precursor y el agente activante (Liou, 2010). Como se mencionó anteriormente, el hecho de que se agregue mayor cantidad de agente activante produce una mayor deshidratación de la materia prima, formando de este modo más porosidad y por ende sitios activos para adsorber más moléculas de azul de metileno.

3.3.2 Efecto del tiempo de activación.

Si se mantienen la relación de impregnación y la temperatura constantes, un aumento en el tiempo (15 min–45 min) resulta en mayores capacidades de adsorción para cada una de las pruebas realizadas en dos etapas(aumento promedio de 4,24%). Este aumento no es tan significativo como el encontrado por efecto de la temperatura (aproximadamente 10 veces mayor). Prácticamente no se encontró un efecto del tiempo de activación sobre la capacidad de adsorción, comportamientos similares a los encontrados en la bibliografía (Nieto-Delgado *et al*, 2011).

3.3.3 Efecto de la temperatura.

Si se mantienen la relación de impregnación y el tiempo constantes, un aumento en la temperatura (300°C-500°C) conlleva a mayores capacidades de adsorción para cada una de las pruebas realizadas en dos etapas(aumento promedio de 45,13%). Comparado con el aumento que producen el tiempo y la relación de

impregnación, la temperatura afecta de manera más relevante la capacidad de adsorción. Resultados similares presenta Delgadillo, 2009, donde se encontró que las mejores capacidades de adsorción se dan a temperaturas y relaciones de impregnación altas (500°C, 2 g AA/g precursor).

3.3.4 Análisis ANOVA para la capacidad de adsorción.

El análisis de varianza se hizo de modo semejante al numeral 3.2.4y haciendo uso de él se realizó un modelo de capacidad de adsorción en función de los efectos más significativos con el propósito de establecer un modelo bien ajustado. Los resultados del análisis inicial se presentan en la tabla 6.

El valor-p de la interacción entre la relación de impregnación y la temperatura es el más alto con respecto a los demás efectos, esto indica que este efecto es el menos significativo estadísticamente. Por lo tanto se sacó del modelo y se realizó el análisis de varianza nuevamente, cuyos resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 6. Análisis inicial ANOVA para la capacidad de adsorción a partir de biochar.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón - F	Valor - P
Relación de impregnación	6,04089	1	6,04089	0,44	0,5280
Temperatura	221,95100	1	221,95100	15,99	0,0040
Tiempo	40,37230	1	40,37230	2,91	0,1265
Relación de impregnación*Temperatura	1,91581	1	1,91581	0,14	0,7199
Relación de impregnación*Tiempo	27,24180	1	27,24180	1,96	0,1988
Temperatura*Tiempo	25,64800	1	25,64800	1,85	0,2111
Relación de impregnación*Temperatura*Tiempo	22,89620	1	22,89620	1,65	0,2350
Residuo	111,05800	8	13,88220		
Total (corregido)	13745,20000	15			

Fuente: Statgraphics, editada por el autor

Tabla 7. Análisis final ANOVA para la capacidad de adsorción a partir de biochar.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón - F	Valor - P
Relación de impregnación	245,560	1	245,5600	19,56	0,0017
Temperatura	2628,010	1	2628,0100	209,36	0,0000
Tiempo	174,188	1	174,1880	13,88	0,0047
Relación de impregnación*Tiempo	166,849	1	166,8490	13,29	0,0054
Temperatura*Tiempo	139,012	1	139,0120	11,07	0,0088
Relación de impregnación*Temperatura*Tiempo	181,383	1	181,3830	14,45	0,0042
Residuo	112,974	9	12,5526		
Total (corregido)	13745,200	15			

Fuente: Statgraphics, editada por el autor

Observando la tabla 7 se nota que los valores-p para todos los efectos tenidos en cuenta para el modelo no superan 0,05 lo que significa que existe una relación estadísticamente significativa entre la capacidad de adsorción y las variables escogidas con un nivel de confianza del 95%.

Si se ordenan los valores-p de menor a mayor es evidente que la temperatura es el efecto dominante, seguido por la relación de impregnación y la interacción entre las tres variables de estudio.

Finalmente se hizo una regresión lineal múltiple con las variables más significativas haciendo uso del software StatgraphicsCenturionobteniéndose el siguiente modelo:

$$\text{Capacidad de adsorción} = 4,86625 + 17,52 \cdot \text{Relación de impregnación} + 0,286575 \cdot \text{Temperatura} + 1,62835 \cdot \text{Tiempo} - 0,8824 \cdot \text{Relación de impregnación} \cdot \text{Tiempo} - 0,00328817 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} + 0,00200767 \cdot \text{Relación de impregnación} \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$R^2=0,9917$$

Donde:

1 < Relación de impregnación < 2,

300°C < Temperatura de activación < 500°C

15 min < tiempo de activación < 45 min

A partir del modelo se graficó la tendencia de la capacidad de adsorción con respecto a las duplas tiempo-temperatura para relaciones de impregnación constantes de 1 y 2 g H₃PO₄/ g precursor (ver figuras 7 y 8).

Figura7. Tendencia de la capacidad de adsorción, relación de impregnación 1 g H₃PO₄/ g precursor.

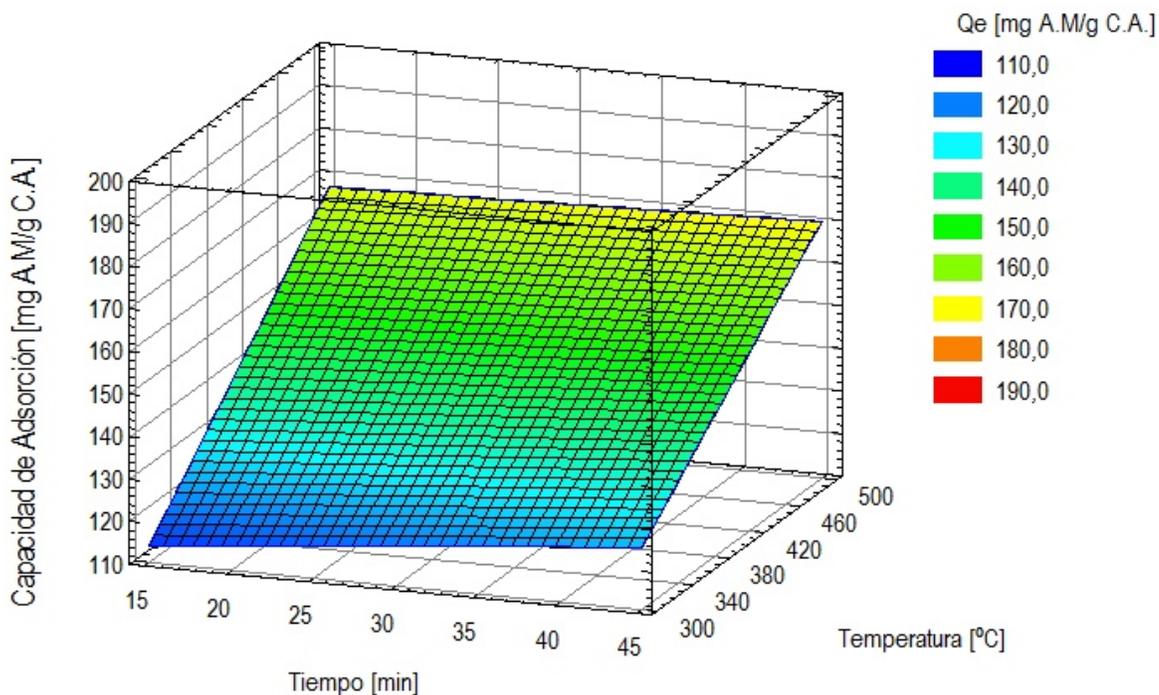
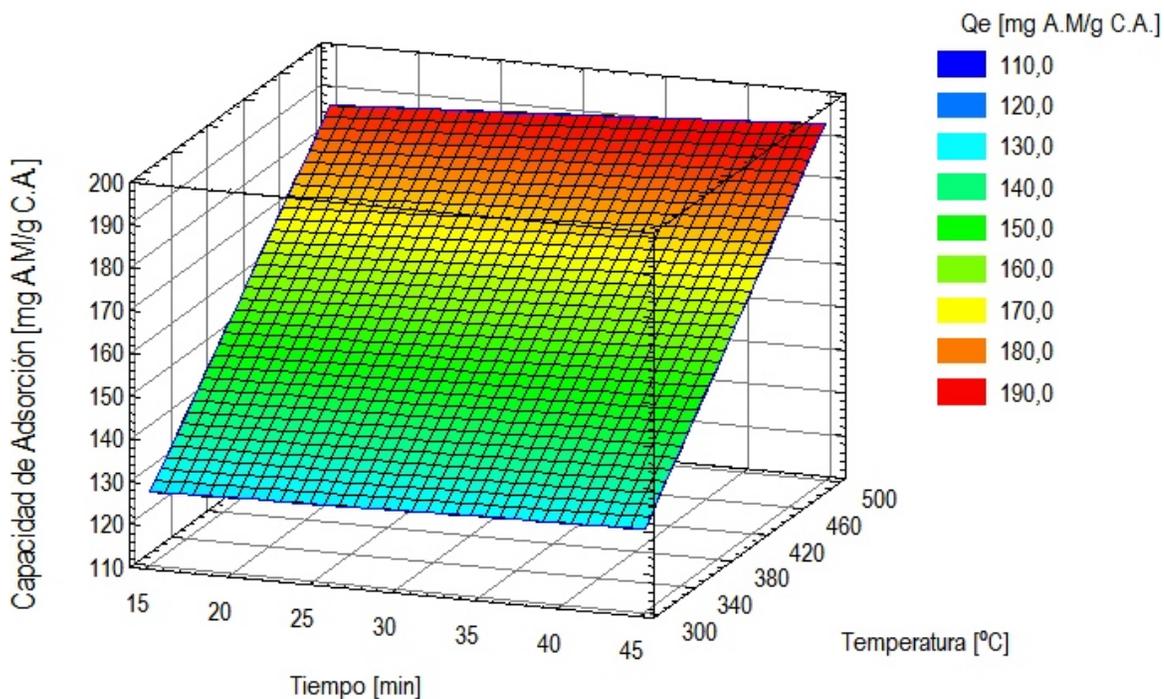


Figura8 Tendencia de la capacidad de adsorción, relación de impregnación 2 g H₃PO₄/ g precursor.



En las figuras 7 y 8 se puede apreciar que la capacidad de adsorción se ve favorecida a temperaturas y relaciones de impregnación altas (500°C y 2 g H₃PO₄/g Biochar). Por otro lado, puede notarse que el tiempo no afecta de manera significativa la capacidad de adsorción.

Las condiciones óptimas para producir CA en dos etapas con la mayor capacidad de adsorción de AM son: Temperatura=500°C, tiempo=45 min y Relación de impregnación 2 g AA/ g biochar.

3.4 ÁREA SUPERFICIAL

La tabla 8 muestra los resultados del análisis BET hecho al bagazo y a los CA producidos en una y dos etapas que arrojaron mayores capacidades de adsorción.

Tabla 8. Análisis BET

	Condiciones de activación			Capacidad de adsorción (mg AM/g CA)	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
	T (°C)	R (g AA/g precursor)	t (min)				
CA 1 Etapa	500	2	45	732,93	1382,85	0,720	20,82
CA 2 Etapas	500	2	45	193,26	367,83	0,232	24,26
Bagazo	Sin activar			126,32	8,37	0,010	48,87

Se observa que la activación química produce un desarrollo significativo del área superficial incrementándose de 8 m²/g a 368 m²/g cuando se realiza en dos etapas y a 1382 m²/g para una sola etapa. El área superficial de los CA en una etapa supera en un 275% a la encontrada en los CA en dos etapas, esto concuerda con los resultados de las pruebas de adsorptividad, donde los CA en una etapa son mejores adsorbentes (279%). El alto contenido de material volátil hace que el bagazo sea más reactivo que el biochar, por consiguiente el H₃PO₄ tiene mayor posibilidad de ataque y formación de poros (Carrier *et al*, 2012).

El diámetro promedio de poro de los CA obtenidos es muy similar (2,1 y 2,4 nm) y el del bagazo se calculó en 4,9 nm. Tanto la materia prima como los productos se

encuentran clasificados según la IUPAC como sólidos mesoporosos (2 nm – 50 nm). La activación con H_3PO_4 produce carbones principalmente mesoporosos (Molina Sabio y Rodríguez Reinoso, 2004).

Finalmente examinando el volumen de poro, que es una característica tanto del tipo de materia prima, como del grado de activación (Bansalet *al*, 1998), se advierte que la activación produce un aumento en el volumen de poro de 0,010 cm^3/g a 0,232 y 0,720 cm^3/g para activaciones en dos y una etapa respectivamente. Como era de esperarse, el comportamiento es igual al examinado con el área superficial, debido a la mayor agresión del ácido por el bagazo que por el biochar.

4 CONCLUSIONES

- A diferencia de la relación de impregnación y el tiempo, la temperatura es la variable que influye de manera más significativa sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de los carbones activados químicamente con H_3PO_4 a partir de biochar pirolítico de bagazo de caña de azúcar. Un aumento en la temperatura de $300^{\circ}C$ a $500^{\circ}C$ conlleva a un aumento promedio del 45,13% en la capacidad de adsorción a expensas de una disminución del 6,41% en el rendimiento. A $500^{\circ}C$ se obtienen carbones activados con capacidades de adsorción de azul de metileno hasta de 193,26 mg AM/ g CA y un rendimiento de 22,8%p/p.
- Los carbones activados directamente a partir de bagazo de caña de azúcar exhiben mejores propiedades adsorptivas y rendimientos que los carbones activados a partir de carbón pirolítico de bagazo. Cuando se hace activación directa de bagazo a $500^{\circ}C$ se obtienen áreas superficiales hasta de 1382,85 m^2/g , capacidades de adsorción de 732,93 mg AM/ g CA y rendimientos de 39,47%p/p; mientras que haciendo activación en dos etapas a la misma temperatura se obtienen áreas superficiales de 367,83 m^2/g , capacidades de adsorción de 193,26 mg AM/ g CA y rendimientos de 22,8%p/p.

BIBLIOGRAFÍA

ALVAREZ G., Pedro J. Optimización del proceso de producción de bio-oil a partir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2012. 45 p.

ASOCAÑA. Informe anual Asocaña 2011-2012 [online]. Cali, 19 de Junio de 2012. [Consultado el 04 de Julio de 2013]. Disponible en internet: <URL:<http://www.asocana.org/modules/documentos/9771.aspx>>

ASTM. Standard Test Method for methylene blue active substances, in D 2330 – 02 (2002).

AZARGOHAR R., DALAI A.K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 413-421.

BANSAL R.C., DONNET J.B. and STOECKLI F. Active Carbon. Marcel Dekker, New York (1998).

BERNARDO E.C., EGASHIRA R., KAWASAKI J. Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. Carbon Vol. 35, No. 9 (1997) pp. 1217-1221.

BYME J.F., MARSH H. En: W. Patrick Jr. (Ed.), Porosity in Carbons: Characterization and Applications, Edward Arnold, London, 1995, Cap. 1.

CALDERON M., ALBARRACÍN A. Diseño y puesta en marcha del montaje de unaplanta piloto a escala laboratorio para producción de bio-oil a partir de biomasamediante pirólisis. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, 2012.

CARDONA C.A., QUINTERO J.A., PAZ I.C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology* 101 (2010) 4754-4766.

CARRIER M *et al.* Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96 (2012) 24-32.

CARRIER M. *et al.* Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96 (2012) 24-32.

DANTAS G., LEGEY L., MAZZONE A. Energy from sugarcane bagasse in Brazil: An assessment of the productivity and cost of different technological routes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 (2013) 356-364.

DELGADILLO GAMBOA, A. Obtención de carbones activados mediante activación química con KOH y H₃PO₄, a partir de pepas de níspero (*Mespilus communi*) para la adsorción de azul de metileno. Universidad Nacional de Callao (2009).

GIRALDO-GUTIERREZ L., MORENO-PIRAJAN J.C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 81 (2008) 278-284.

JUANG R.-S., WU F.-C., TSENG R.-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 201 (2002) 191–199.

KALDERIS D. *et al.* Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6809-6816.

LIOU T.-H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based active carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 129-142.

MARSH H., HEINTZ E.A., RODRIGUEZ-REINOSO F. Introduction to Carbon Technologies, first ed., Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997, 669 p.

MONTGOMERY D, RUNGER G. Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería. México, 1996, McGraw-Hill.

NIETO-DELGADO C, RANGEL MENDEZ J. Production of activated carbon from organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the responsesurface methodology. Industrial Crops and Products 34 (2011) 1528-1537.

NIETO-DELGADO C., TERRONES M., RANGEL MENDEZ J.R. Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 103-112.

RODRIGUEZ-REINOSO F. Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. Canagua 97 (1997) 1-22.

TORNE-FERNANDEZ V. Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina kraft. Tesis de doctorado. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili, 2006. 362 p.

VALIX M., CHEUNG W.H., MCKAY G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. Chemosphere 56 (2004) 493-501.

ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN PROTOCOLO DE IMPREGNACIÓN

El protocolo de impregnación con H_3PO_4 contempla los siguientes pasos:

1) Calcular la densidad aparente de la muestra ρ_{ap} [g/mL]. Se realiza introduciendo en una probeta de 10 mL un volumen definido de muestra V_{ap} y por diferencia de peso entre la probeta vacía y la probeta con muestra se calcula la masa de muestra para ese volumen m_{ap} .

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}}$$

2) Pesarse el crisol (previamente lavado y seco) que se usará para la impregnación.

3) Calcular y pesar en el crisol la cantidad de muestra a impregnar mediante la siguiente expresión:

$$m_{m1} = \frac{3}{4} V_{cap} * \rho_{ap}$$

Donde m_{m1} es la cantidad de muestra a impregnar [g], ρ_{ap} la densidad aparente de la muestra [g/mL] y V_{cap} la capacidad de la cápsula porta-muestra [mL].

Cubrir el crisol adecuadamente con el fin de evitar pérdidas o contaminación si se debe transportar la muestra.

4) Calcular y medir el volumen de ácido necesario para impregnar la muestra haciendo uso de la siguiente expresión:

$$V_{H_3PO_4} = \frac{R * m_{m1}}{\rho_{H_3PO_4}} * \frac{1}{[H_3PO_4]}$$

Donde $V_{H_3PO_4}$ es el volumen de H_3PO_4 [mL], R es la relación de impregnación a usar en la prueba [$g_{H_3PO_4}/g_{muestra}$], $\rho_{H_3PO_4}$ es la densidad del H_3PO_4 [$1,685g/cm^3$] y $[H_3PO_4]$ es la concentración de ácido fosfórico utilizado [0.85 mL ácido/mL disolución].

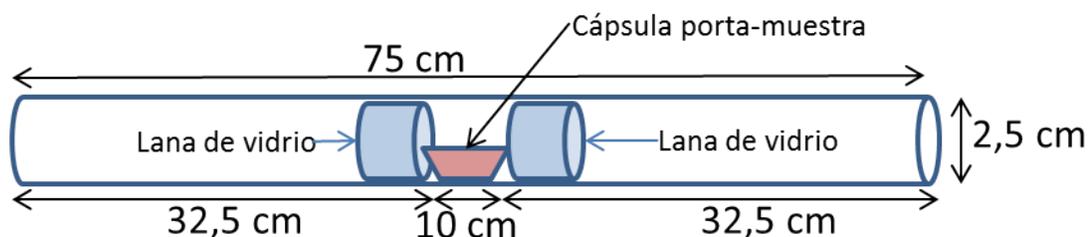
5) Diluir el ácido medido con un volumen de agua destilada similar al volumen ocupado por la muestra en un vaso de precipitados, luego mezclar uniformemente esta solución con la muestra que se encuentra en el crisol (se recomienda usar una espátula metálica). Finalmente tapar el crisol.

6) Llevar el crisol a una estufa de calentamiento, destaparlo y dejar secar toda la noche a una temperatura de 105°C.

7) Lavar adecuadamente la cápsula porta-muestra, primero con agua y jabón, luego con agua destilada. Ubicarla en la estufa junto con el crisol durante toda la noche para remover humedad.

PROTOCOLO DE CARGA DEL REACTOR

- 1) Retirar la cápsula porta-muestra y el crisol de la estufa de calentamiento. Taparlos inmediatamente con papel aluminio (con el propósito de evitar la absorción de humedad) y permitir que alcancen la temperatura ambiente en desecador para un posterior pesado.
- 2) Pesarse el crisol con la muestra y la cápsula porta-muestra.
- 3) En un vidrio de reloj pesarse rápidamente la muestra impregnada y trasvasarla a la cápsula.
- 4) Cargar el tubo de cuarzo con lana de vidrio (que servirá como soporte y aislante térmico) y con la cápsula porta-muestra teniendo en cuenta la siguiente figura:



Introducir de la manera más suave posible la cápsula y la última sección de lana de vidrio, teniendo especial cuidado en no perder muestra. Se aconseja usar un madero de balsa para introducir la cápsula y la lana.

- 5) Montar el tubo de cuarzo en el horno de modo que la cápsula quede ubicada en la parte central del horno. Marcar el tubo con una referencia para

conocer la posición horizontal de la muestra y sellar herméticamente los extremos con las tapas correspondientes a la salida y entrada del gas de arrastre.

Se recomienda evitar movimientos bruscos cuando se realice el sellado, ya que se puede derramar la muestra dentro del tubo.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA DEL REACTOR

Establecidas las condiciones de operación a las cuales se debe llevar a cabo la prueba: Temperatura de activación (T), tiempo de residencia (τ) y relación másica (R), se procede de la siguiente manera:

- 1) Abrir completamente la válvula del cilindro de Argón.
- 2) Ajustar la presión de salida en 30 psi usando el regulador que posee el cilindro de Argón.
- 3) Estabilizar el flujo de Ar en 100 mL/min apoyándose en el rotámetro previamente calibrado.
- 4) Realizar una prueba de fugas con agua-jabón a través de todas las uniones de la tubería observando con detalle la posible formación de burbujas. En caso de detectarse una fuga ajuste las uniones correspondientes y repita este paso.
- 5) Esperar 8 min para que el flujo de Ar desplace el oxígeno del reactor y se garantice atmósfera inerte.

$$t = \frac{\pi D^2 L}{4Q_{Ar}} = 7,36 \text{ min}$$

Donde t es el tiempo mínimo necesario para crear la atmósfera inerte [min], Q_{Ar} es el flujo de Ar [100 mL/min], D es el diámetro interno del tubo [2,5 cm] y L es la longitud del tubo [75 cm].

- 6) Conectar el horno *Thermolyne Type 21100* a un toma corriente de 110V.
- 7) Encender el horno oprimiendo el interruptor *Power*. El interruptor se iluminará.

La siguiente figura muestra el panel de control *MaxThermo* que posee el equipo y enumera los pulsadores con el fin de facilitar el seguimiento del protocolo:



- 8) Una vez encendido el equipo, oprimir y sostener dos segundos el pulsador 1 hasta que aparezca la opción *user* en el display del controlador.
- 9) Oprimir el pulsador 2. La opción *user* titila.
- 10) Oprimir el pulsador 4. Se muestra la opción *program*.
- 11) Oprimir y sostener dos segundos el pulsador 1. Se ingresa al menú de programación; el primer elemento que emerge es *SEG* e indica el número de segmento o paso que está ocurriendo en el programa. Por ejemplo, el controlador puede manejar hasta 8 rampas o pasos, si nos encontramos en el paso 3 aparecerá el número 3 en esta sección; si no está ejecutándose un programa aparecerá cero. (La opción *SEG* no se puede modificar, únicamente visualizar).
- 12) Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *time*, indica el tiempo que falta para que termine el paso que se está ejecutando. Los números a la izquierda del punto indican horas y los números a la derecha del punto indican minutos, por ejemplo, 1.05 significa que falta una hora y cinco minutos para finalizar el paso. (La opción *time* no se puede modificar).
- 13) Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *EndS*, indica el número de pasos que queremos programar. En este caso únicamente se usará un paso (una rampa) para la activación del biochar. Para modificar la opción *EndS* presionar el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 ubicar el número 1 en el display. Nuevamente se presiona el pulsador 1 para fijar la selección.
- 14) Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *SV1*, indica la temperatura que se quiere alcanzar en la rampa 1. En este caso la temperatura a la cual se llevará a cabo la activación. Para modificar la opción *SV1* presionar el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 ubicar la temperatura de activación

(T) deseada en °C. Nuevamente presionar el pulsador 1 para fijar la selección.

- 15) Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *tp1*, indica el tiempo transcurrido en llegar a la temperatura de activación (T) desde la temperatura ambiente (*to*). Este tiempo depende de la rampa que se desee usar en la activación y se calcula con la siguiente expresión:

$$tp1[min] = \frac{T[{}^{\circ}C] - to[{}^{\circ}C]}{Rampa\ de\ calentamiento\ [\frac{{}^{\circ}C}{min}]}$$

Una vez determinado *tp1* se aproxima a su minuto superior y ese valor se ingresa de la siguiente forma: Oprimir el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 introducir *tp1* recordando que los números a la izquierda del punto son horas y a la derecha son minutos. Luego oprimir el pulsador 1 para fijar la selección.

- 16) Oprimir el pulsador 1. Se muestra la opción *ts1*, indica el tiempo que se debe sostener la temperatura de activación. En este caso corresponde al tiempo de residencia (τ). Para modificar se debe presionar el pulsador 2 y con los pulsadores 3 o 4 ubicar el tiempo τ . Seguidamente oprimir el pulsador 1 para fijar la selección.
- 17) Una vez programadas las condiciones anteriores se procede a iniciar el programa presionando y sosteniendo durante tres segundos el pulsador 4. Un led color verde encenderá en el display del controlador indicando el arranque del programa.
- 18) Finalizado el programa, en el display parpadeará el mensaje *EndP*. Para regresar al menú principal del controlador oprimir y sostener el pulsador 3 seguido del pulsador.
- 19) Dejar que la temperatura descienda hasta alcanzar los 70°C y cerrar el paso de Ar.
- 20) Apagar el horno presionando el interruptor *Power*.

PROTOCOLO DE DESCARGA DEL REACTOR

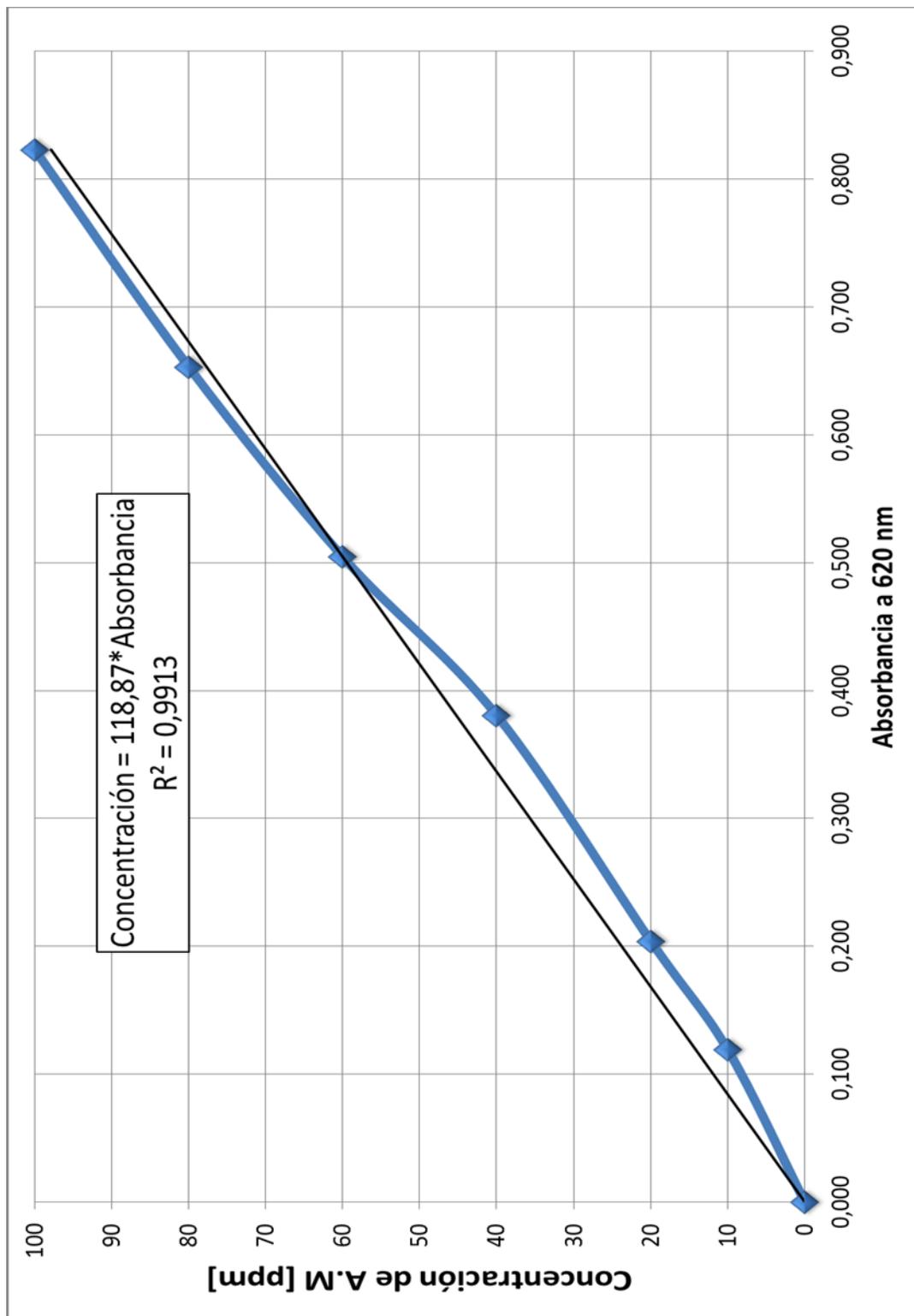
Es prudente realizar la descarga del reactor cuando la temperatura del horno sea menor o igual a 80°C y se recomienda emplear guantes apropiados para esa temperatura. El protocolo de descarga contempla los siguientes pasos:

- 1) Retirar cuidadosamente las tapas de entrada y salida al tubo de cuarzo (usar máscara para gases).
- 2) Desmontar el tubo del soporte del horno en forma horizontal, procurar no inclinar el tubo para evitar pérdidas de carbón activado.
- 3) Retirar la lana de vidrio. Esta lana de vidrio estará contaminada y se deberá cambiar para el siguiente experimento.
- 4) Retirar cuidadosamente la cápsula porta-muestra, taparla con papel aluminio y permitir que alcance la temperatura ambiente en desecador.
- 5) Pesarse la cápsula con el papel aluminio, luego retirar el papel aluminio y pesarlo.
- 6) Nuevamente cubrir la cápsula con papel aluminio para prevenir pérdidas mientras se preparan los materiales para el lavado.
- 7) Lavar profundamente el tubo de cuarzo con agua y jabón, secar con aire para el siguiente experimento y guardarlo.

PROTOCOLO DE LAVADO DEL CARBÓN ACTIVADO

- 1) Introducir todo el carbón activado y un agitador magnético en un vaso de precipitados de 250 mL con aproximadamente 200 mL de agua destilada.
- 2) Ubicar el vaso en una plancha de calentamiento a una temperatura aproximada de 55°C con una agitación de 300 rpm y dejar agitando por 20 minutos.
- 3) Retirar el vaso de la plancha, filtrar la mezcla y medir el pH del agua saliente. No olvidar disponer adecuadamente el agua filtrada en el contenedor de residuos.
- 4) Repetir los pasos 1) a 3) hasta que el agua de salida alcance un pH mayor 5,5.
- 5) Ubicar el carbón activado en una estufa de calentamiento a 105°C por un periodo no inferior a 4 horas. Se puede hacer colocando el filtro con el carbón dentro de un vaso de precipitados del tamaño adecuado.
- 6) Retirar el carbón de la estufa de calentamiento, guardarlo en una bolsa debidamente marcada e introducirlo en un desecador.

**ANEXO B. CURVA DE CALIBRACIÓN.
CONCENTRACIÓN DE AZUL DE METILENO VS ABSORBANCIA**

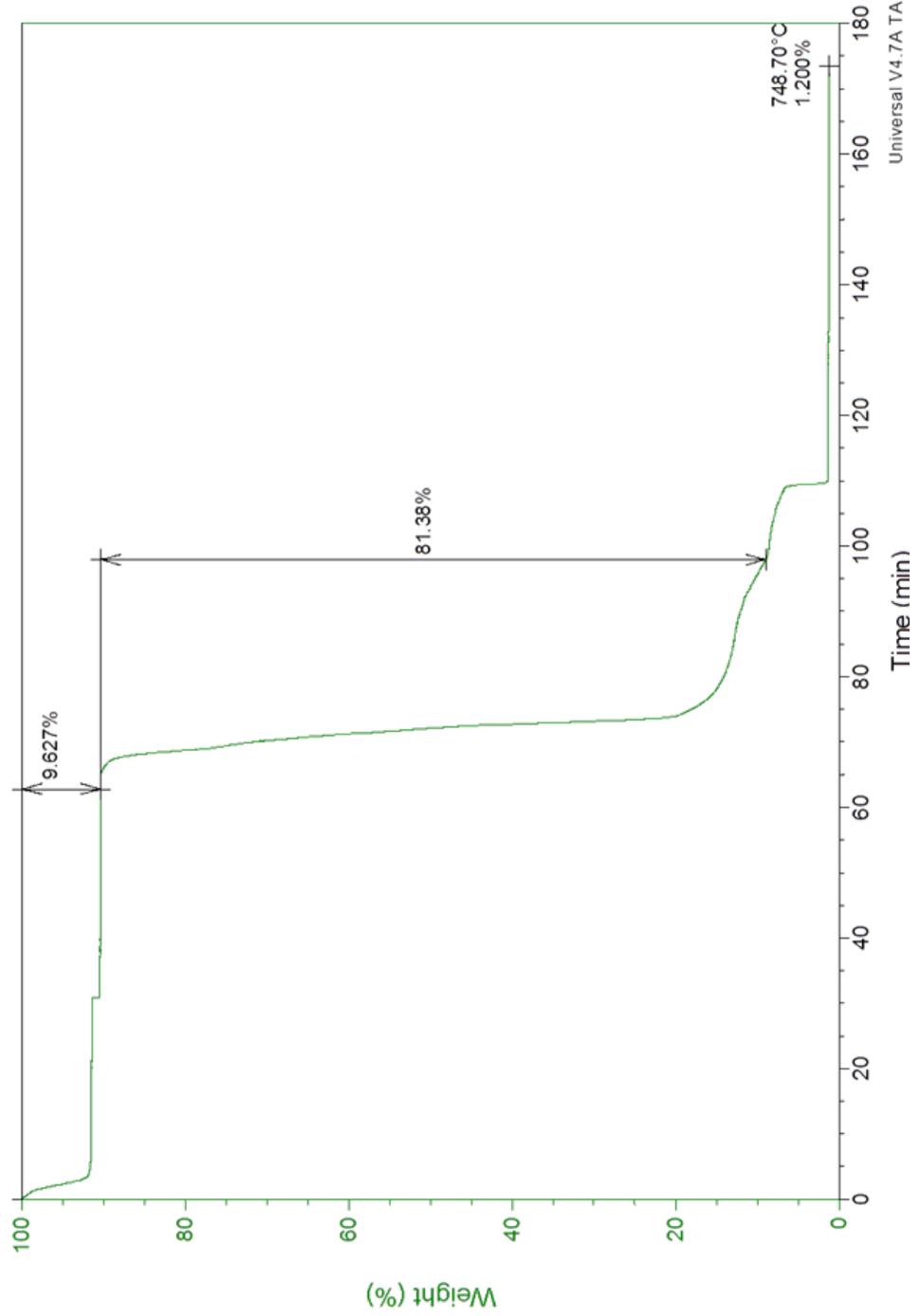


ANEXO C. ANÁLISIS PRÓXIMO DE BAGAZO DE CAÑA

File: G:\Bagazo Caña 14-08-12.001
Operator: G.A.M.
Run Date: 14-Aug-2012 09:24
Instrument: 2050 TGA V5.1A

TGA

Sample: Bagazo Ca_a 14-08-12
Size: 12.1490 mg
Method: Gillies 2Cmin
Comment: Aire



Universal V4.7A TA Instruments

ANEXO D. ANÁLISIS PRÓXIMO DE BIOCHAR

