

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**“Obtención y Caracterización de Carbones Activados a Partir
de Residuos Agroindustriales”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

ROBERTO ANTONIO CANALES FLORES

DIRECTOR:

DR. FRANCISCO PRIETO GARCÍA

Mineral de la Reforma, Hidalgo

Agosto de 2018



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
 Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 27 de julio de 2018

Número de control: ICBI-D/660/2018
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Roberto Antonio Canales Flores, alumno del Doctorado en Ciencias Ambientales con número de cuenta 133510, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado " Obtención y Caracterización de Carbones Activados a Partir de Residuos Agroindustriales" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dra. Elena María Otazo Sánchez
SECRETARIO	Dra. Ana María Bolarín Miró
VOCAL	Dr. Francisco Prieto García
SUPLENTE	Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Promoción"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI

ORSC/BMM



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Créditos Institucionales



El presente trabajo fue realizado en el Área Académica de Química adscrita al Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería (ICBI), dentro del Programa Educativo del Doctorado en Ciencias Ambientales y en colaboración con el Cuerpo Académico de Ciencias Ambientales bajo la dirección del Dr. Francisco Prieto García.



Roberto Antonio Canales Flores agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo de investigación (CONACYT-289880).

Agradecimientos

A Dios, por conducirme y guiarme por el camino correcto y por acompañarme a lo largo de estos cuatro años de preparación académica. Por todo aquello que me has dado y por todo aquello que aún no llega... ¡Gracias Padre Eterno!

A mis padres y hermanos, por el hecho de serlo, por la confianza que siempre han depositado en mí, por su apoyo incondicional, y porque con su ejemplo me han enseñado que merece la pena esforzarse para conseguir lo que se desea. Gracias por estar allí, este logro también es suyo.

A mis amigos y compañeros del doctorado, a los que he ido encontrando y a todos aquellos que, aunque no están nombrados, tomaron parte de mi desarrollo en el Área Académica de Química. A todos ellos muchas gracias.

A mi comité tutorial, por sus valiosos comentarios en el desarrollo de mi investigación, por su tiempo, su apoyo, por sus consejos y motivación a lo largo de la realización del trabajo.

*Finalmente, dándole un mérito especial, al **Dr. Francisco Prieto García**, por darme la oportunidad de trabajar con él en su grupo de investigación, por darme inigualable apoyo en todas mis actividades académicas y por orientar mi formación.*

¡Gracias!

ÍNDICE

1.	Introducción	1
2.	Antecedentes	2
2.1	Carbón activado	2
2.2	Propiedades físicas y químicas del carbón activado	3
2.3	Preparación de carbones activados	12
2.3.1	Biomasa como precursor de carbones activados	13
2.3.2	Conversión de biomasa en carbón	15
2.3.3	Proceso de pirólisis	16
2.3.4	Proceso de activación	19
2.3.4.1	Activación física	20
2.3.4.2	Activación química	21
2.3.4.3	Activación fisicoquímica	24
2.4	Procesos novedosos: Activación asistida con microondas	25
2.4.1	Calentamiento convencional vs. calentamiento mediante microondas	25
2.4.1.1	Calentamiento convencional	26
2.4.1.2	Calentamiento asistido por microondas	27
2.4.2	Calentamiento de materiales carbonosos mediante microondas	30
3.	Justificación	36
4.	Objetivos	40
4.1	Objetivo general	40
4.2	Objetivos específicos	40
5.	Metodología	41
5.1	Precursores de estudio	41
5.2	Caracterización de precursores	41
5.2.1	Bloque físico	41
5.2.2	Bloque químico	42
5.3	Métodos de activación	45
5.3.1	Pirólisis	45
5.3.2	Activación química con H_3PO_4	46
5.3.3	Activación química con H_3PO_4 asistida con microondas	47
5.4	Diseño experimental	48
5.5	Caracterización de carbones activados	50
5.6	Evaluación de la capacidad adsorbente	51
5.6.1	Experimentos de cinética	51
5.6.2	Pruebas de adsorción	52
5.7	Modelos cinéticos	53
5.7.1	Modelos cinéticos de Lagergren	53
5.7.2	Modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris	54
5.8	Isotermas de adsorción	54
5.8.1	Isoterma de Langmuir	54
5.8.2	Isoterma de Freundlich	55
6.	Resultados y Discusión	57
6.1	Caracterización física y química de precursores	57

6.1.1	Análisis proximal	57
6.1.2	Análisis elemental	58
6.1.3	Lignina, holocelulosa y celulosa	59
6.1.4	Azúcares totales y grasas	60
6.1.5	Tamaño de partícula	61
6.1.6	Análisis termogravimétrico	64
6.1.7	Espectroscopía de IR	66
6.1.8	Microscopía electrónica de barrido	69
6.1.9	Potencial zeta	70
6.2	Pirólisis.....	71
6.2.1	Análisis de varianza (ANOVA) de la relación señal/ruido (S/R)	71
6.2.2	Optimización de los parámetros de proceso	73
6.2.3	Efecto de los factores de control en la obtención de carbón	73
6.2.3.1	Efecto del tiempo de carbonización.....	74
6.2.3.2	Efecto de la temperatura de carbonización	74
6.2.3.3	Efecto de la velocidad de flujo de nitrógeno	76
6.2.3.4	Efecto de la masa del precursor	77
6.2.3.5	Efecto de la velocidad de calentamiento	77
6.2.4	Caracterización de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas	78
6.2.4.1	Análisis proximal	78
6.2.4.3	Espectroscopía de IR	81
6.2.4.4	Microscopía electrónica de barrido	83
6.2.4.5	Difracción de rayos X.....	85
6.2.4.6	Análisis termogravimétrico	86
6.2.4.7	Potencial zeta	88
6.3	Activación química con H ₃ PO ₄	90
6.3.1	Análisis de varianza (ANOVA) de la relación señal/ruido (S/R)	90
6.3.2	Optimización de los parámetros de proceso	91
6.3.3	Efecto de los factores de control en la obtención de carbón	92
6.3.3.1	Efecto del H ₃ PO ₄ como agente de activación	93
6.3.3.2	Efecto de la temperatura de activación.....	94
6.3.3.3	Efecto del tiempo de activación.....	97
6.3.3.4	Efecto de la velocidad del flujo de nitrógeno	98
6.3.4	Caracterización de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas.....	99
6.3.4.1	Análisis proximal	99
6.3.4.2	Análisis elemental.....	101
6.3.4.3	Espectroscopía de IR	101
6.3.4.4	Microscopía electrónica de barrido	103
6.3.4.5	Difracción de rayos X.....	105
6.3.4.6	Análisis termogravimétrico	108
6.3.4.7	Potencial zeta	109
6.4	Activación química con H ₃ PO ₄ asistida con microondas	112
6.4.1	Análisis de varianza (ANOVA) de la relación señal/ruido (S/R)	112
6.4.3.1	Efecto del H ₃ PO ₄ como agente de activación	116
6.4.3.2	Efecto de la potencia de microondas	118
6.4.3.3	Efecto del tiempo de radiación	119
6.4.3.4	Efecto de la velocidad de flujo de nitrógeno.....	121
6.4.4	Caracterización de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas.....	121
6.4.4.1	Análisis proximal	121
6.4.4.2	Análisis elemental.....	123
6.4.4.3	Espectroscopía de IR	123

6.4.4.4	Microscopía electrónica de barrido.....	125
6.4.4.5	Difracción de rayos X.....	127
6.4.4.6	Análisis termogravimétrico.....	128
6.4.4.7	Potencial zeta.....	129
6.4.5	Discusión del efecto de las microondas sobre los óxidos de silicio presentes en la cascarilla de cebada.....	133
6.5	Evaluación de la capacidad adsorbente de azul de metileno.....	136
6.5.1	Efecto del tiempo de contacto.....	136
6.5.2	Efecto de la concentración inicial.....	143
6.6	Modelos cinéticos.....	146
6.6.1	Modelos de Lagergren.....	146
6.6.2	Modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris.....	148
6.7	Isotermas de adsorción.....	150
6.7.1	Modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich.....	151
Conclusiones.....		155
Logros y Perspectivas.....		158
Bibliografía.....		162

Índice de Figuras

Figura		Página
1	Fragmentos de carbono [(a) y (b)] y sus correspondientes estructuras de carbón activado que podrían conformar [(c) y (d)].	4
2	Imágenes de HRTEM de carbones activados. Carbono activado (a) y (b) formado por láminas de grafito ordenadas. Carbón activado (c) y (d) formado por fragmentos de carbono dispuestos de manera aleatoria.	5
3	Poros que se forman en el carbón activado.	6
4	Representación esquemática de los grupos de superficie ácidos y básicos que pueden ser encontrados en la superficie de un carbón activado.	8
5	Equilibrios ácido-base de los grupos de superficie para generar cargas eléctricas localizadas en la superficie de un carbón activado.	9
6	Representación esquemática del comportamiento en medio (a) ácido y (b) básico de los grupos de superficie y electrones π deslocalizados de los planos basales en el carbón activado.	11
7	Diagrama de flujo del proceso de preparación de carbones activados a partir de residuos agrícolas.	12
8	Estructuras químicas de los componentes de la biomasa. (a) Unidades estructurales de la lignina; (b) unidades estructurales de la celulosa; (c) estructura parcial del xilano y (d) estructura parcial de los glucomanos (Xyl: xilopiranososa, 4-OmG: ácido 4-O-metilglucurónico, Man: manopiranososa, Glu: glucopiranososa, Gal: galactopiranososa, Ac: acetil).	14
9	Técnicas de conversión de biomasa obtenidas de diferentes fuentes y sus productos.	16
10	Rutas involucradas en los mecanismos primarios de la conversión de los constituyentes de la biomasa (M= monómero; PM= peso molecular).	17

11	Investigaciones por país sobre la valorización de biomasa.	36
12	Investigaciones por área del conocimiento sobre la obtención de carbones activados a partir de biomasa.	37
13	Número de investigaciones por año sobre la obtención de carbones activados a partir de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) agave.	39
14	Estructura química (catiónica) del azul de metileno (AM) en medio básico.	51
15	Diámetro y distribución de partícula de (a) cascarilla de cebada, (b) olote de maíz y (c) hojas de agave.	63
16	Análisis termogravimétrico de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave.	66
17	Espectro de FT-IR para los precursores, comparados con celulosa pura.	68
18	Morfología de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave.	70
19	Efecto de los factores de control sobre la relación S/R del rendimiento de carbón activado obtenido mediante pirólisis.	72
20	Espectro de FTIR de carbones activados obtenidos mediante pirólisis.	83
21	Microfotografías de los carbones activados de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante pirólisis.	84
22	Estructura morfológica de una fibra vegetal, conformada por diversas estructuras de pared celular.	85
23	Patrón de DRX de carbón de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante pirólisis.	87
24	Análisis termogravimétrico de carbón de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante pirólisis.	88
25	Efecto de los factores de control sobre la relación S/R del rendimiento de carbón activado obtenido mediante activación química.	91

26	Reacciones químicas catalizadas por H ₃ PO ₄ : (a) protonación de los diferentes grupos oxigenados de los monómeros de azúcar, (b) deshidratación, (c) hidrólisis de los enlaces glicosídicos de los polisacáridos, (d) degradación de los monómeros de azúcar.	94
27	Reacciones entre monómero de celulosa y H ₃ PO ₄ . (a) Mecanismo de reacción mediante el cual la esterificación del ácido fosfórico bloquea la formación de levoglucosano cíclico a través de la formación de enlaces fosfato entre las cadenas del biopolímero, los cuales son estables a temperaturas menores a 450 °C. (b) Formación de enlaces éster entre ácido fosfórico y grupos OH de los biopolímeros que evitan la formación de especies volátiles produciendo una pérdida de peso lenta y gradual durante la activación.	96
28	Espectro de FTIR de carbones activados obtenidos mediante activación química.	103
29	Microfotografías de los carbones activados de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.	104
30	Patrón de DRX de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.	107
31	Análisis termogravimétrico de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.	108
32	Análisis termogravimétrico de H ₃ PO ₄ al 85% (velocidad de calentamiento de 1 K/min, atmósfera de 50 mL/min N ₂ y 1 h en equilibrio a 200 °C)	109
33	Efecto de los factores de control sobre la relación S/R del rendimiento de carbón activado obtenido mediante activación química asistida con microondas.	113
34	Espectro de FTIR de carbones activados obtenidos mediante activación química asistida con microondas.	125

35	Microfotografías de los carbones activados de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química asistida con microondas.	126
36	Patrón de DRX de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química asistida con microondas.	130
37	Análisis termogravimétrico de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.	131
38	Efecto del calentamiento por microondas sobre compuestos de SiO ₂ presentes en carbones activados de cascarilla de cebada.	135
39	Cinéticas de azul de metileno obtenidas con 0.2 g de adsorbente derivado de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química, y (c) y (f) activación química asistida con microondas; concentración inicial de 50 mg/L, diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm, pH=8 y T=22 °C.	137
40	Efecto de la concentración inicial en la capacidad de adsorción y eficiencia de remoción de azul de metileno obtenidas con 0.2 g de adsorbente derivado de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química, y (c) y (f) activación química asistida con microondas; concentración inicial de AM de 10-50 mg/L, diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm, pH=8 y T=22 °C.	145
41	Modelos cinéticos de Lagergren de [(a), (b) y (c)] Pseudo primer orden y [(d), (e) y (f)] Pseudo segundo orden para la adsorción de azul de metileno con adsorbentes obtenidos de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química y (c) y (f) activación química asistida con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm y T=22 °C.	146
42	Modelo de Weber-Morris para la adsorción de azul de metileno con adsorbentes obtenidos de (a) pirólisis, (b) activación química y (c) activación química asistida con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm y T=22 °C.	149

43	Isotermas experimentales de adsorción de azul de metileno obtenidas con 0.2 g de adsorbentes obtenidos de (a) pirólisis, (b) activación química y (c) activación química asistida con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm, concentración de AM de 10-50 mg/L, pH=8 y T=22 °C.	153
44	Modelos de isotermas de [(a), (b) y (c)] Langmuir y [(d), (e) y (f)] Freundlich para adsorbentes obtenidos de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química y (c) y (f) activación química con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm y T=22 °C.	154

Índice de Tablas

Tabla		Página
1	Tipos de activación y materias primas en las que han sido utilizadas.	19
2	Sumario de propiedades físicas de carbones activados producidos bajo condiciones óptimas mediante activación física.	20
3	Sumario de propiedades físicas de carbones activados producidos bajo condiciones óptimas mediante activación química.	23
4	Condiciones de activación fisicoquímica y características físicas de carbones activados.	25
5	Comparación entre el calentamiento convencional y por microondas en la producción de carbones activados.	28
6	Tangente de pérdidas dieléctricas de diferentes materiales de carbono a una frecuencia de 2.45 GHz y una temperatura de 298 K.	32
7	Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación química.	32
8	Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación física.	33
9	Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación física.	33
10	Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación química	34
11	Sumario de rendimientos y propiedades físicas de carbones activados producidos bajo condiciones óptimas con activación química con microondas.	34
12	Matriz del diseño experimental para la obtención de carbones mediante Pirólisis.	46
13	Matriz del diseño experimental para la activación química con H ₃ PO ₄ .	47
14	Matriz del diseño experimental para la activación química con H ₃ PO ₄ asistida con microondas.	48
15	Matriz de diseño experimental L ₉ (3) ⁴ .	50

16	Análisis de carbono fijo, materia volátil, cenizas y humedad en precursores.	57
17	Análisis elemental de los precursores de estudio.	59
18	Análisis de celulosa, holocelulosa y lignina de precursores de estudio.	60
19	Resultados sobre contenidos de azúcares totales y grasas de los precursores de estudio.	61
20	Caracterización termogravimétrica de los precursores de estudio.	65
21	FT-IR de cascarilla de cebada, olote de maíz, hojas de agave y celulosa pura.	69
22	Valores de potencial zeta de los precursores de estudio.	70
23	Diseño experimental de Taguchi del arreglo ortogonal L9 con los factores de ruido y el valor medio de rendimiento de carbón obtenido mediante pirólisis.	71
24	ANOVA de la relación S/R para los rendimientos de carbón activado obtenidos mediante pirólisis.	72
25	Análisis proximal de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de pirólisis y precursores.	80
26	Análisis elemental de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de pirólisis y precursores.	81
27	Valores de potencial zeta y relación C/O de los carbones activados obtenidos mediante pirólisis comparados con los precursores de estudio.	89
28	Diseño experimental de Taguchi del arreglo ortogonal L9 con los factores de ruido y el valor medio de rendimiento de carbón obtenido mediante activación química.	90
29	ANOVA de la relación S/R para los rendimientos de carbón activado obtenidos mediante activación química.	91
30	Análisis proximal de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química y precursores.	100
31	Análisis elemental de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química y precursores.	101

32	Valores de potencial zeta y relación C/O de los carbones activados obtenidos mediante activación química comparados con los precursores de estudio.	111
33	Diseño experimental de Taguchi del arreglo ortogonal L9 con los factores de ruido y el valor medio de rendimiento de carbón obtenido mediante activación química asistida con microondas.	112
34	ANOVA de la relación S/R para los rendimientos de carbón activado obtenidos mediante activación química asistida con microondas.	113
35	Análisis proximal de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química asistida con microondas y precursores.	122
36	Análisis elemental de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química asistida con microondas y precursores.	123
37	Valores de potencial zeta y relación C/O de los carbones activados obtenidos mediante activación química asistida con microondas comparados con los precursores de estudio.	132
38	Constantes de los modelos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden y coeficientes de correlación para la adsorción de azul de metileno sobre carbones activados.	147
39	Constantes del modelo de Weber-Morris y coeficientes de correlación para la adsorción de azul de metileno sobre carbones activados.	148
40	Constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich y coeficientes de correlación para la adsorción de azul de metileno sobre carbones activados.	154

Resumen

El carbón activado es uno de los materiales más versátiles y actualmente es considerado un producto muy cotizado debido a sus innumerables aplicaciones en áreas muy diversas. Esta investigación tuvo como objetivo principal obtener carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de *Agave salmiana* mediante los métodos de pirólisis, activación química y asistida con microondas para evaluar su capacidad adsorbente con azul de metileno. Se determinó que condiciones óptimas para el proceso de pirólisis fueron 400 °C (nivel 2), 30 min (nivel 1), 2 g de precursor (nivel 1) y 150 cm³N₂/min (nivel 2) con una velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min. Bajo estas condiciones se obtuvieron carbones con rendimientos del 20% para olote, 31% para agave y 33% para cebada, con %C de 44-68%, resultado materiales con cargas superficiales aniónicas y estructuras megaporosas que implicaron menores superficies activas para la adsorción. En contraste, las condiciones óptimas y reproducibles para la activación química con H₃PO₄ fueron H₃PO₄ al 30% (nivel 1), 60 min (nivel 2), 300 °C (nivel 1) y 100 cm³N₂/min (nivel 1); condiciones permitieron obtener carbones activados con rendimientos del 66% para olote, 68% para agave y 87% para cebada, con %C de 36-53%, cargas superficiales aniónicas y estructuras mesoporosas bien desarrolladas que condujeron a mayores superficies activas derivadas de los efectos del ácido fosfórico. Por otro lado, las condiciones óptimas y reproducibles para activación química asistida con microondas fueron 200 W (nivel 1), 4 min (nivel 2), H₃PO₄ al 60% (nivel 2) y 200 cm³N₂/min (nivel 3). Bajo estas condiciones se obtuvieron carbones activados con rendimientos del 72% para agave, 96% para olote y 93% para cebada, con %C de 61-68%. Los materiales obtenidos mediante este proceso presentaron mayores superficies activas derivadas de la consolidación de estructuras mesoporosas altamente desarrolladas con mayor cantidad de sitios activos para la adsorción derivadas de los efectos del agente de activación y las microondas, lo cual se tradujo en eficiencias de remoción y capacidades de adsorción significativas.

El análisis de los estudios cinéticos y de equilibrio mostraron que el modelo de pseudo primer orden presentó el mejor ajuste para la adsorción sobre carbones obtenidos mediante pirólisis y activación química asistida con microondas, mientras que el modelo de pseudo segundo orden presentó el mejor ajuste para los procesos de adsorción sobre los materiales obtenidos

mediante activación química, lo que fue indicativo de que la quimisorción es el paso limitante que determina la velocidad del proceso de adsorción. Aunado a ello, el modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris describió tres regiones diferentes de velocidad de adsorción, las cuales fueron indicativas de una adsorción superficial externa y rápida, y de una difusión intrapartícula en la subsuperficie.

En este orden de ideas, los datos de equilibrio mostraron que los modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir fueron adecuados para describir la adsorción de azul de metileno en los materiales obtenidos, lo cual confirma que la adsorción de colorante fue heterogénea y se produjo a través de interacciones físico-químicas. Así, la isoterma de Freundlich resultó adecuada para los procesos de adsorción sobre carbones obtenidos mediante activación química en sus dos variantes con altas correlaciones, lo cual confirmó que la adsorción de azul de metileno podría no estar relacionada únicamente con la superficie, sino que podría estar presentarse la adsorción en multicapas sobre una superficie heterogénea como lo predice este modelo. Tal heterogeneidad fue consistente con los resultados del modelo cinético de Weber-Morris mostrando etapas consecutivas de adsorción en la superficie externa, los poros y la difusión. Asimismo, las elevadas capacidades de adsorción obtenidas con los carbones derivados del proceso de activación asistido con microondas permitió demostrar que la radiación con microondas tiene numerosas ventajas sobre los métodos convencionales ya que produce efectos específicos en la química superficial del material carbonoso preparado al aumentar la relación C/O y disminuir grupos funcionales que contienen oxígeno ácido, lo cual dio como resultado carbones activados mayoritariamente básicos que resultaron sumamente efectivos en procesos de adsorción de azul de metileno.

Los resultados obtenidos en esta investigación permitieron establecer que la cascarilla de cebada, los olotes de maíz y las hojas de *Agave salmiana* son potenciales precursores para la obtención de materiales carbonosos novedosos que permiten construir la base de una línea de investigación enfocada hacia el aprovechamiento viable y ambientalmente responsable de los residuos lignocelulósicos para la obtención de materiales de mayor valor agregado y potencial aplicación en procesos de adsorción de moléculas o iones cargados positivamente.

Abstract

Activated carbon is one of the most versatile materials and is currently considered a highly valued product due to its countless applications in very diverse areas. The main objective of this research was to obtain activated carbons from lignocellulosic residues of barley husk, corn cob, and *Agave salmiana* leaves through pyrolysis, chemical activation and microwave assisted methods to evaluate their adsorbent capacity with methylene blue. It was determined that optimum conditions for the pyrolysis process were 400 °C (level 2), 30 min (level 1), 2 g of precursor (level 1) and 150 cm³N₂/min (level 2) with a constant heating rate of 20 °C/min. Under these conditions carbons were obtained with yields of 20% for corn cob, 31% for agave leaves and 33% for barley husk, with %C of 44-68%, resulting in materials with anionic surface charges and megaporous structures that involved smaller active surfaces for adsorption. In contrast, the optimal and reproducible conditions for chemical activation were H₃PO₄ at 30% (level 1), 60 min (level 2), 300 °C (level 1) and 100 cm³N₂/min (level 1). Under these conditions, activated carbons were obtained with yields of 66% for corn cob, 68% for agave leaves and 87% for barley husk, with %C of 36-53%, anionic surface charges and well-developed mesoporous structures that led to greater active surfaces derived from the effects of phosphoric acid. On the other hand, the optimal and reproducible conditions for chemical activation assisted with microwaves were 200 W (level 1), 4 min (level 2), H₃PO₄ at 60% (level 2) and 200 cm³N₂/min (level 3). Under these conditions, activated carbons were obtained with yields of 72% for agave leaves, 96% for corn cob and 93% for barley husk, with %C of 61-68%. The materials obtained through this process showed greater active surfaces from the consolidation of highly developed mesoporous structures with more active sites for adsorption derived from the effects of the activation agent and microwaves, which implied significant removal efficiencies and capacities of adsorption.

The analysis of the kinetic and equilibrium studies showed that the pseudo-first-order model presented the best correlation for the adsorption on the coals obtained by pyrolysis and chemical activation assisted with microwaves, while the pseudo-second-order model offered the best correlation for the adsorption processes on the materials obtained by chemical activation, which was indicative that the chemisorption is the limiting step that determines the speed of the adsorption process. Besides, the Weber-Morris intraparticle diffusion model

described three different regions of adsorption velocity, which were indicative of rapid external surface adsorption and intraparticle diffusion in the subsurface.

The equilibrium data showed that the linear models of the Freundlich and Langmuir isotherms were adequate to describe the adsorption of methylene blue in the obtained materials, which confirms that the adsorption of dye was heterogeneous and occurred through physical interactions and chemical. Thus, the Freundlich isotherm was suitable for the adsorption processes on activated carbons obtained by chemical activation in its two variants, with high correlations, which confirmed that the methylene blue adsorption could not be related only to the surface, but that adsorption could be present in multilayers on a heterogeneous surface as predicted by this model. This heterogeneity was consistent with the results of the Weber-Morris kinetic model showing consecutive stages of adsorption on the outer surface, pores, and diffusion. Likewise, the high adsorption capacities obtained with the activated carbons with the microwave-assisted process, proved that microwave radiation has many advantages over conventional methods, since it produces specific effects in the surface chemistry of the carbonaceous material by increasing the ratio C/O and decrease functional groups containing acid oxygen, which resulted in mostly basic activated carbons that were extremely effective in methylene blue adsorption processes.

The results obtained in this investigation allowed to establish that the barley husk, corn cob, and *Agave salmiana* leaves are potential precursors to obtain novel carbonaceous materials, which raises the development of a research field focused on the viable and environmentally responsible use of lignocellulosic waste to obtain materials of higher added value and potential application in processes of adsorption of positively charged molecules or ions.

1. Introducción

El carbón activado es uno de los materiales más versátiles y actualmente es considerado un producto muy cotizado debido a sus innumerables aplicaciones en áreas muy diversas tales como catálisis, electroquímica, medicina, industria biofarmacéutica, medio ambiente, entre otras (Lua, 2004).

Una de las aplicaciones principales del carbón activado es en procesos de adsorción tanto en fase acuosa como gaseosa. (Velásquez *et al.*, 2007). Así, la literatura menciona su aplicación en el tratamiento de aguas (Prías-Barragán *et al.*, 2011), en la eliminación de olores y sabores, como agente decolorante en la industria del azúcar (Solís *et al.*, 2012), en máscaras para la adsorción de gases tóxicos, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos tóxicos de las aguas (Valdés y Zaror, 2010; Mohamad *et al.*, 2013), en la purificación del aire, en la industria química, en la industria farmacéutica (Mohamad *et al.*, 2013), en la purificación de gases, en la decoloración de azúcares, vinos y licores, en la eliminación de cloro libre en agua potable, en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados (Sánchez y Rivera, 2002; Mohamad *et al.*, 2013), en el tratamiento de agua potable y renovación de aguas residuales (Abbas y Kawther, 2008), en la recuperación de oro (Muñoz, 2010) y en estudios de separación de níquel-cobalto (Salas *et al.*, 2012). El éxito del carbón activado en estas áreas se debe principalmente a su extensa área de superficie y a diversas funcionalidades químicas que pueden modificarse tanto durante como después del proceso de producción.

En las últimas décadas, la industria del carbono ha producido millones de toneladas de carbón activado, que consumen toneladas de precursores como el carbón mineral y la madera (Moldes *et al.*, 2002). Hoy en día se prefiere la producción de carbón activado a partir de biomasa residual como alternativa ambientalmente responsable para el tratamiento de desechos y la generación de productos de alto valor comercial. En la siguiente sección se presenta una breve reseña de los aspectos más importantes relacionados con la producción, caracterización y modificación del carbón activado.

2. Antecedentes

2.1 Carbón activado

Carbón Activado es un término que se utiliza para describir materiales a base de carbón con una estructura porosa interna bien desarrollada. Es un material que se caracteriza por ser carbonoso, microcristalino y no grafitico el cual preparado por un proceso de carbonización teniendo como precursores materiales orgánicos, los cuales son sometidos a procesos de activación con el objetivo de aumentar su porosidad y desarrollar su superficie interna, potenciando así su capacidad como adsorbente (De Yuso, 2012; Bhatnagar *et al.*, 2013).

Son materiales que presentan propiedades específicas de gran interés (Mohamad *et al.*, 2013), tales como estabilidad térmica, resistencia al ataque ácido, carácter hidrófobo, bajo costo relativo y especialmente una estructura porosa (Ioannidou y Zabaniotou, 2007), propiedad que ha propiciado el aumento en el número de investigaciones destinadas a su producción y aplicación (Xiao *et al.*, 2012).

Una de las principales aplicaciones del carbón activado está en los procesos de adsorción tales como los utilizados en purificación de agua, recuperación de solventes e iones metálicos, eliminación de sabor y olor del agua, entre otros, siendo este material el adsorbente más utilizado en todo el mundo. En contraste, el carbón activado ha encontrado aplicaciones en áreas diferentes a la adsorción; así ha sido utilizado como catalizador, como biocatalizador, en almacenamiento de gases y recientemente en dispositivos electrónicos (Nieto-Delgado, 2010).

El uso de materiales carbonosos por la especie humana se remonta a tiempos cuyo origen es imposible de determinar exactamente. Antes del uso de carbón activado como se sabe, se empleaban como adsorbente carbón de leña, carbón o simplemente materiales carbonosos parcialmente desvolatilizados. Por ejemplo, Hipócrates (400 a.C.) recomendó que el agua se filtrara con leña antes del consumo, a fin de eliminar el mal sabor y el mal olor y prevenir varias enfermedades. Además, en los barcos fenicios (450 a.C.) el agua potable se

almacenaba en barriles de madera carbonizada para prolongar su suministro en los viajes transatlánticos (Bandosz, 2006).

Por otro lado, la primera aplicación informada de los carbones activados en el sector industrial fue en Inglaterra en 1794, cuando se utilizó como agente decolorante en la industria de producción de azúcar. La primera aplicación en fase gaseosa a gran escala tuvo lugar en 1854 cuando el alcalde de Londres ordenó la instalación de filtros de carbón en todos los sistemas de ventilación y de alcantarillado para eliminar olores desagradables; también en 1872 se usaron máscaras de gas con filtros de carbón en la industria química (Bandosz, 2006).

A pesar de las todas las aplicaciones anteriores, fue hasta el año 1901 cuando R. von Ostrejko descubrió el carbón activado como se lo conoce hoy en día, ya que patentó dos métodos para la producción de carbonos activados: carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros metálicos (la base de la activación química) y la gasificación de carbonizados con vapor o dióxido de carbono a altas temperaturas (activación térmica o física) (Bandosz, 2006).

Como se mencionó anteriormente, el carbón activado se empleó inicialmente en la industria azucarera para eliminar las impurezas y el color no deseado. Más tarde, durante la Primera Guerra Mundial el carbón activado fue utilizado como adsorbente en máscaras de gas contra los gases venenosos del ejército alemán. Después de eso, la producción y aplicación de carbón activado se estimuló principalmente en Estados Unidos de América gracias a un programa intensivo de investigación (Bandosz, 2006). Consecuentemente, el rápido desarrollo de la sociedad durante el siglo XX, promovido por la revolución industrial del siglo pasado, también aumentaron el uso de carbón activado.

2.2 Propiedades físicas y químicas del carbón activado

En relación a su estructura, el carbón activado consiste de arreglos distintos de átomos de carbono con hibridación sp^2 , los cuales pueden conformar dos tipos de estructuras: el grafito, que está compuesto por anillos hexagonales de carbono (Figura 1-a); y carbono no

grafitizante el cual tiene una estructura que consiste de fragmentos curvos que contienen pentágonos, hexágonos y otros anillos de carbono, como se ilustra en la Figura 1-b. Estas láminas de carbono grafitado (Figura 1-c) y/o no grafitado (Figura 1-d) están orientadas al azar, dejando espacios vacíos entre cada fragmento, la cual genera la estructura de poro en el carbón activado.

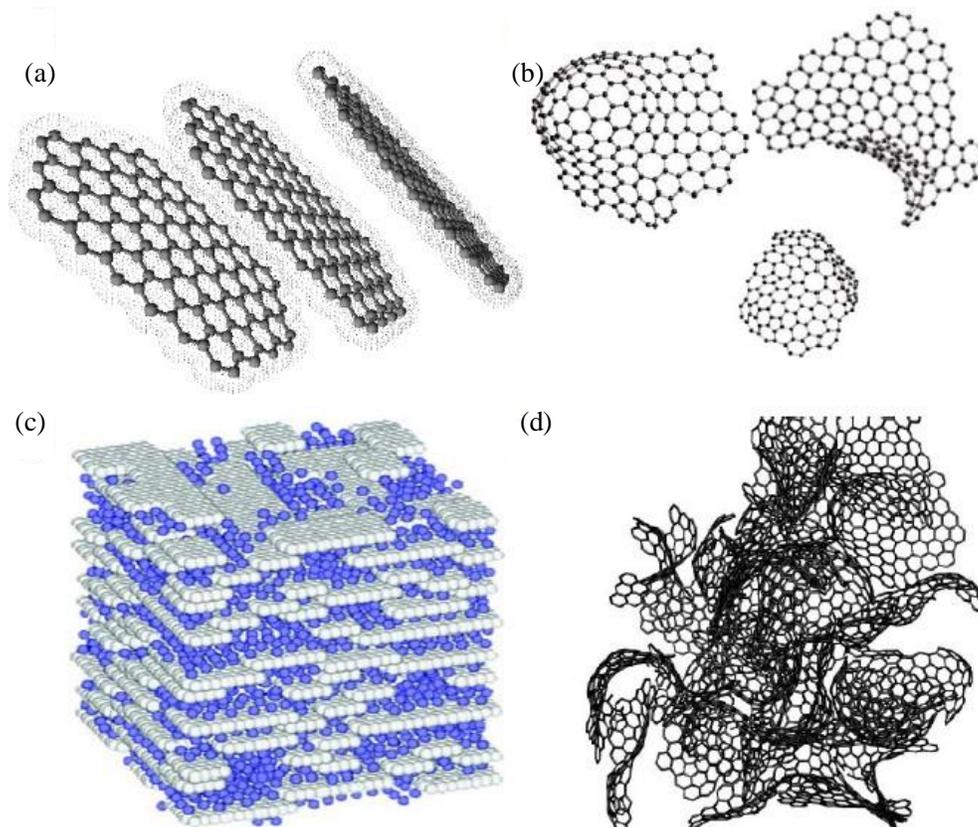


Figura 1. Fragmentos de carbono [(a) y (b)] y sus correspondientes estructuras de carbón activado que podrían conformar [(c) y (d)] (Nieto-Delgado, 2010).

Aunado a lo anterior, en los últimos años con el desarrollo de microscopios de alta resolución, fue posible identificar la estructura atómica de carbones activados que muestran las estructuras previamente descritas (Figura 2).

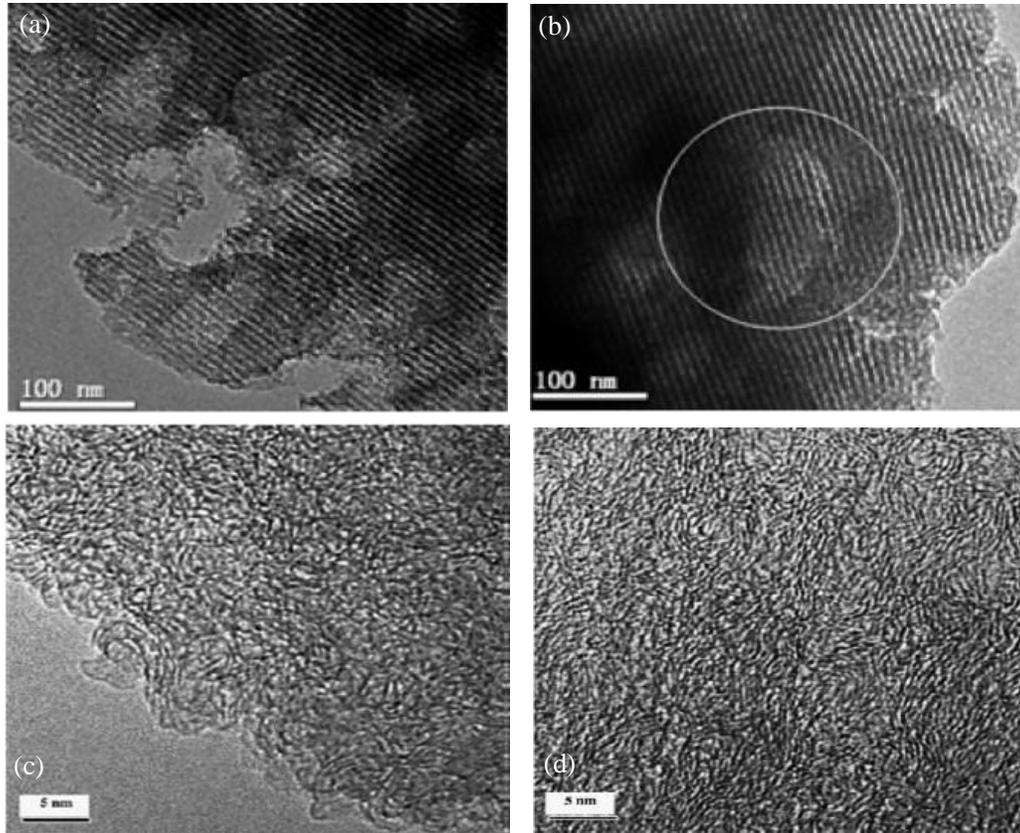


Figura 2. Imágenes de HRTEM de carbones activados. Carbono activado (a) y (b) formado por láminas de grafito ordenadas (Wu *et al.*, 2010). Carbón activado (c) y (d) formado por fragmentos de carbono dispuestos de manera aleatoria (Lillo-Ródenas *et al.*, 2004).

Los carbones activados son conocidos por ser materiales adsorbentes muy efectivos debido a su estructura porosa altamente desarrollada, la cual de acuerdo con la IUPAC consiste de *microporos* si el diámetro de poro < 2 nm, *mesoporos* si el diámetro de poro está entre 2 y 50 nm, y *macroporos* si el diámetro de poro > 50 nm como se muestra de manera esquemática en la Figura 3.

Dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, especialmente en el caso de algunas moléculas orgánicas de gran tamaño, los efectos del tamiz molecular pueden presentarse ya sea porque el ancho del poro es más estrecho que las moléculas del adsorbato o porque la forma de los poros no permite que las moléculas del adsorbato penetren en los microporos. En este sentido, los microporos en forma de hendidura no son accesibles para las moléculas de geometría esférica, ya que tienen un diámetro mayor que el ancho de poro. Esta es la razón

por la que diversas investigaciones indiquen que el área superficial específica de un carbón activado no sea necesariamente proporcional a su capacidad de adsorción. Por tanto, la distribución del tamaño de poro es un factor que no puede pasar desapercibido (Nieto-Delgado, 2010).

La idoneidad de un carbón activado para una aplicación determinada depende de que la proporción de poros desarrollada sea de un tamaño particular. Así, los carbones activados altamente microporosos son preferibles generalmente para la adsorción de gases y vapores, mientras que la meso y macroporosidad bien desarrollada es preferible para la adsorción de solutos a partir de soluciones (Nieto-Delgado, 2010).

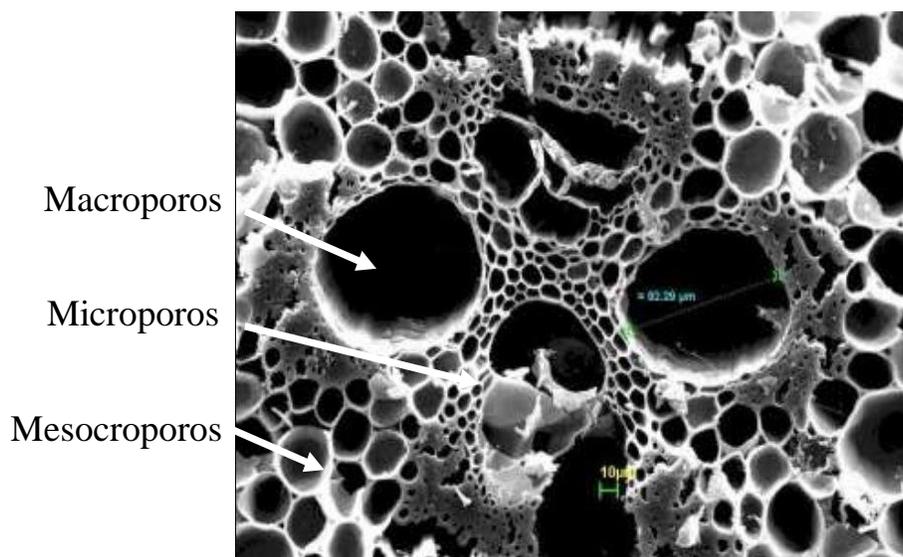


Figura 3. Poros que se forman en el carbón activado (Prías-Barragán *et al.*, 2011).

Asimismo, los carbones activados se caracterizan por tener grandes áreas de superficie las cuales pueden ser desde 500 hasta 3000 m²/g (Abdullah, 2011; Rivera *et al.*, 2011; Dias *et al.*, 2007), y también por tener características químicas en su superficie determinadas en gran parte por un cierto grado de heterogeneidad química relacionada con la presencia de heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y fósforo (Shafeeyan *et al.*, 2010). El tipo y la cantidad de estos elementos, depende de la naturaleza del precursor y del proceso de activación (Bhatnagar *et al.*, 2013; Ioanadotou y Zabanotou, 2007; Shafeeyan *et al.*, 2010).

Como se indicó anteriormente, para tener éxito en una aplicación particular es necesario que el carbón activado posea una elevada área superficial, así como una adecuada distribución de tamaño de poro. Sin embargo, el análisis de la calidad de un carbón activado basado únicamente en su área superficial es obviamente incompleto. Por ejemplo, si se compara la capacidad de adsorción de dos carbones obtenidos de diferentes materias primas, que fueron activados por métodos distintos y que poseen un área superficial similar, al final su desempeño como adsorbentes podría ser diferente. Parte de tales diferencias se explicaría por la distinta distribución de tamaño de poros de cada carbón activado; por ejemplo, los poros estrechos pueden restringir la difusión de un determinado compuesto a toda la superficie del carbón. Otra parte de las diferencias se puede atribuir a la naturaleza y cantidad de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie del carbón. En este sentido, los átomos insaturados de carbono localizados principalmente en los bordes de las capas de grafito poseen electrones desapareados, los cuales pueden unirse fácilmente a heteroátomos como O, N, S o P, generando los denominados “grupos de superficie” (Nieto-Delgado, 2010).

La alta reactividad química de los carbones activados es debida a un amplio espectro de grupos funcionales y a electrones deslocalizados que determinan el carácter ácido a básico de la superficie del carbón activado (Bathnagar *et al.*, 2013; Dias *et al.*, 2007). En este sentido, el carácter ácido de las superficies de los carbones activados está estrechamente relacionado con grupos que contienen oxígeno tales como las funcionalidades carboxilo e hidroxilo fenólico; mientras que la basicidad puede estar asociada por un lado con la resonancia de los electrones π de los anillos aromáticos de carbono que atraen a los protones, y por otro lado a los grupos cromo, cetona, pirona y funcionalidades nitrogenadas como se muestra en la Figura 4 (Shafeeyan *et al.*, 2010).

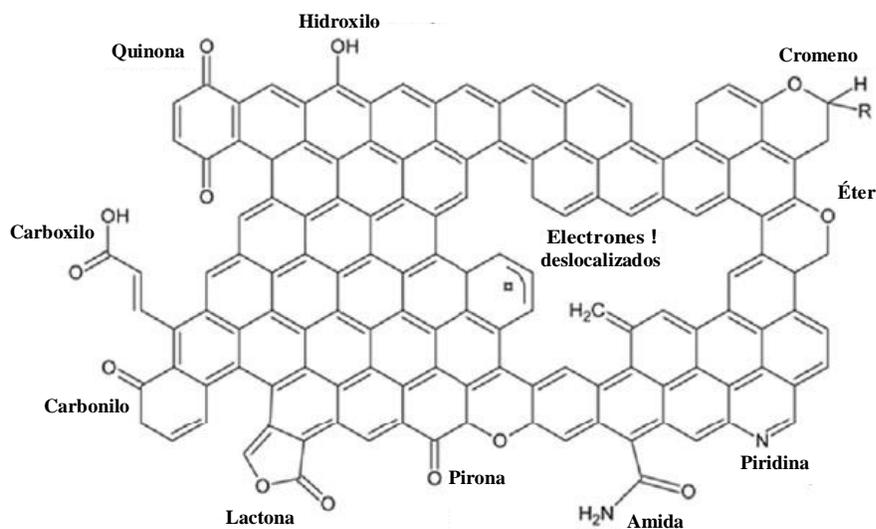


Figura 4. Representación esquemática de los grupos de superficie ácidos y básicos que pueden ser encontrados en la superficie de un carbono activado (Shafeeyan *et al.*, 2010).

Los grupos de superficie tienen dos efectos principales: la modificación del carácter hidrofóbico del carbono activado y la generación de cargas eléctricas localizadas donde posteriormente moléculas polares puedan ser retenidas mediante interacciones electrostáticas (Nieto-Delgado, 2010).

El carbono activado es en general de carácter hidrofóbico; sin embargo, la presencia de átomos polares como oxígeno, azufre y nitrógeno promueve un aumento de la hidrofiliidad, ya que las moléculas de agua pueden formar interacciones por puente de hidrógeno con los átomos polares de la superficie del carbono. Este efecto es de particular importancia para procesos de tratamiento en fase líquida, ya que una buena interacción entre el agua y el carbono permite que el contaminante a remover se adsorba en la mayor parte de la superficie del material. Por el contrario, para la adsorción de compuestos en fase gaseosa, la presencia de funcionalidades polares puede ser desfavorable ya que se promueve la adsorción de moléculas de agua, lo que puede bloquear el acceso del adsorbato gaseoso a algunos poros del carbono activado disminuyendo su eficiencia (Nieto-Delgado, 2010).

Como se mencionó anteriormente, el otro efecto importante de los grupos de superficie está relacionado con la generación de cargas eléctricas localizadas en toda la superficie de carbono

activado. La mayoría de los grupos oxigenados de superficie que se pueden encontrar en el carbón activado pueden establecer un equilibrio ácido-base cuando están en contacto con soluciones acuosas. Por un lado, los grupos funcionales pueden liberar un protón al medio, dejando en la superficie del carbón una carga eléctrica negativa que puede interactuar con algunos cationes en solución. Esta reactividad puede ser exhibida por grupos carboxilo, hidroxilo y lactonas como se muestra en la Figura 5-a. Por otro lado, los átomos con electrones desapareados como los grupos pirona, piridina y carbonilo pueden aceptar protones de los medios, generando de esta manera un grupo con carga eléctrica positiva en la superficie del carbón (Figura 5-b). Además, los grupos funcionales (por ejemplo, cromeno) estabilizan los carbocationes en la superficie del carbón (Figura 5-c) dejando una carga eléctrica positiva en la superficie del carbón activado. Es importante recalcar que la aparición de estos equilibrios ácido-base depende del pH de la solución y de la fuerza ácida del grupo de superficie, es decir, su pKa (Nieto-Delgado, 2010).

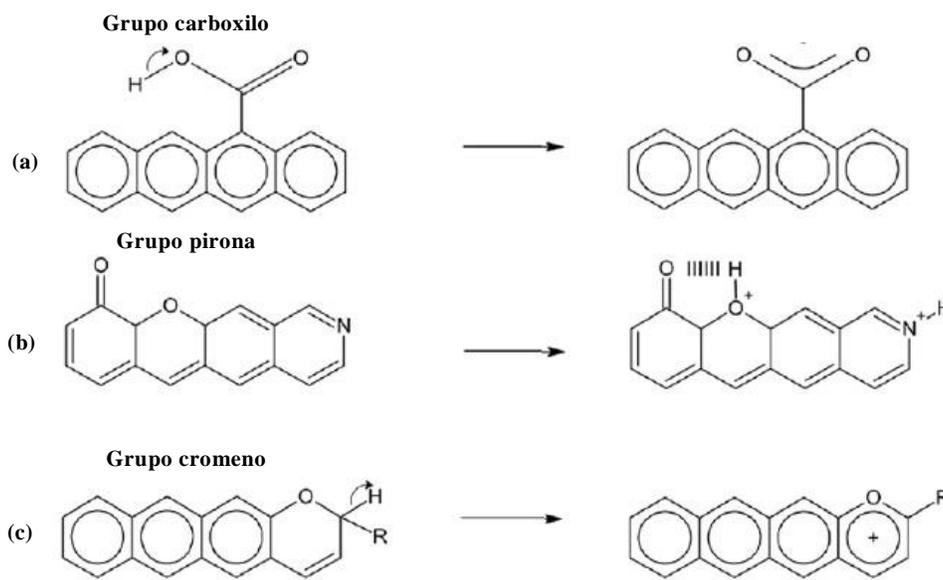


Figura 5. Equilibrios ácido-base de los grupos de superficie para generar cargas eléctricas localizadas en la superficie de un carbón activado (Nieto-Delgado, 2010).

Por tanto, todas las cargas eléctricas localizadas en la superficie del carbón influyen en gran medida en su capacidad de adsorción. En este sentido, las dos interacciones que dominan el proceso de adsorción son las que están relacionadas con las fuerzas de dispersión (fuerzas de London y Van der Waals) y las relacionadas con las fuerzas electrostáticas. Las fuerzas de

dispersión surgen de la rápida fluctuación en la densidad de electrones dentro de un átomo que induce un momento eléctrico en un átomo vecino cercano, lo cual da como resultado la atracción entre esos dos átomos; esta interacción es la responsable de la adsorción de un compuesto no polar en la superficie del adsorbente. Las fuerzas electrostáticas existen como resultado del dipolo eléctrico permanente o carga eléctrica en una molécula o grupo de superficie que promueve la adsorción de especies iónicas en los grupos funcionales de la superficie con carga eléctrica opuesta (Nieto-Delgado, 2010).

Como se mencionó anteriormente, el carbón activado tiene sitios ácidos y básicos que coexisten en su superficie. Estos grupos pueden estar protonados o desprotonados de acuerdo con el pH de la solución que está en contacto con ellos. El pH al que cada grupo de superficie establece este equilibrio ácido-base depende tanto de la fuerza ácida (pK_a) del grupo funcional como del entorno químico. Por ejemplo, a pH por debajo del pK_a de un grupo ácido, la especie protonada puede predominar y por lo tanto la superficie de carbono permanece eléctricamente neutra. Sin embargo, si el pH de la solución es mayor que su pK_a , el protón se libera al medio, generando una carga eléctrica negativa en la superficie del carbón. De forma similar, los grupos de superficie básicos pueden generar una carga eléctrica positiva si el pH de la solución es menor que su pK_a .

Debido a la gran diversidad de grupos funcionales que pueden coexistir con el carbón activado, es difícil establecer un equilibrio constante que describa en términos generales las reacciones ácido-base. En este sentido, el llamado punto de carga eléctrica cero (pH_{PZC}) que se define como el valor de pH al cual la carga eléctrica de la superficie neta del material es cero, es un parámetro útil que permite estimar la carga eléctrica total del carbón activado respecto al pH de la solución. Por lo tanto, a $pH > pH_{PZC}$, las funcionalidades ácidas se disocian, liberando protones en el medio y dejando una superficie cargada negativamente en el carbón. Por otro lado, a $pH < pH_{PZC}$, los sitios básicos se combinan con los protones del medio para dejar una superficie con carga eléctrica positiva. Este comportamiento se representa esquemáticamente en la Figura 6.

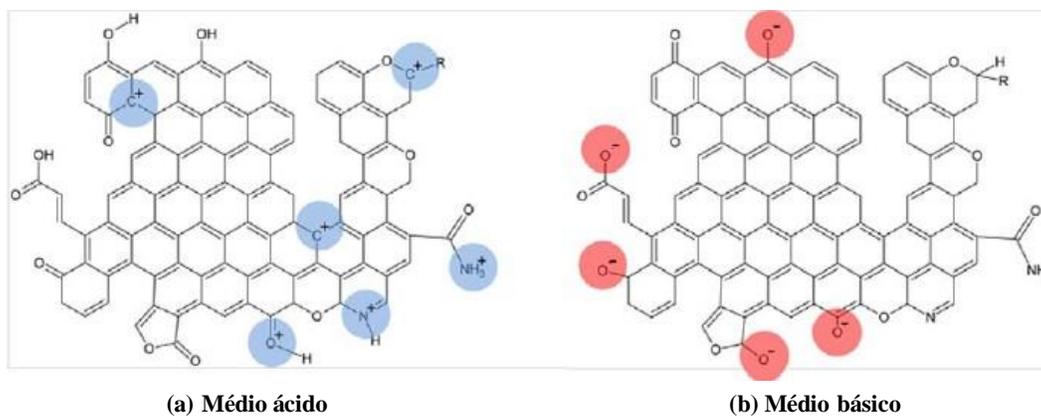


Figura 6. Representación esquemática del comportamiento en medio (a) ácido y (b) básico de los grupos de superficie y electrones π deslocalizados de los planos basales en el carbón activado (Nieto-Delgado, 2010).

Teniendo en cuenta que la carga eléctrica superficial del carbón activado depende del pH de la solución, las interacciones y la capacidad de adsorción de los carbones activados se pueden optimizar modificando la química superficial del carbón y/o el pH del medio cuando sea posible (Nieto-Delgado, 2010). Por lo tanto, los carbones básicos son preferibles para adsorber moléculas ácidas, mientras que los carbones ácidos son preferibles para la adsorción de compuestos básicos. Además, la adsorción de cationes se verá favorecida, por fuerzas electrostáticas, si la superficie del carbón tiene una carga eléctrica negativa, mientras que la adsorción de aniones se potenciará en una superficie con carga eléctrica positiva. En este sentido por mediciones del potencial Z (pZ) es posible determinar la carga de las partículas de carbón activado.

Las características químicas mencionadas hacen que los carbones activados sean materiales muy versátiles con numerosas aplicaciones en diversas áreas, pero principalmente en el ámbito del medio ambiente (Bhatnagar *et al.*, 2013); sin embargo, la amplia utilidad de estos materiales se ve restringida por los altos costos de sus procesos de regeneración y reactivación (Demirbas, 2009). Por tal motivo es que en la actualidad se ha destacado el uso de materiales carbonosos como los residuos agrícolas y forestales por su disponibilidad y bajo precio (Ioannidou y Zabaniotou, 2007), como alternativa para la obtención de carbones activados de bajo costo y potencial aplicación, dejando de lado a los precursores típicos como el carbón, la turba y el lignito.

2.3 Preparación de carbones activados

Como se expuso anteriormente, el carbón activado fue el primer material que se desarrolló con fines de separación y purificación. Es por ello que el desarrollo de materiales porosos constituye actualmente un área de gran impacto científico y tecnológico (Bandosz, 2006).

Durante el proceso de preparación de carbones activados, el precursor se "activa" por medio de un tratamiento térmico que gasifica los constituyentes volátiles de bajo peso molecular que forman parte del precursor generando nuevas estructuras de poro que proporcionan a estos materiales su gran área superficial. En este sentido, las características físicas y químicas del carbón activado que se obtenga dependerán de la composición química del precursor y de la metodología de activación empleada (Nieto-Delgado, 2010).

La Figura 7 muestra un diagrama de flujo del proceso para la preparación de carbones activados. Se observa dos son los pasos principales que están involucrados en la preparación de estos materiales: la carbonización del precursor a temperaturas inferiores a los 800 °C en ausencia de oxígeno, y la activación en la que se desarrolla su área superficial a través de la conformación de estructura porosas (Mohamad *et al.*, 2013).

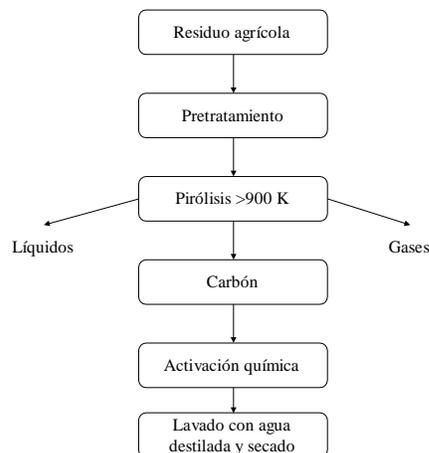


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso de preparación de carbones activados a partir de residuos agrícolas (Demirbas, 2009).

Aunado a lo anteriormente expuesto, el carbón activado puede producirse a partir de una gran variedad de materias primas, principalmente por dos métodos: la activación física y la activación química. La activación física implica la carbonización de la materia prima en bajo atmósfera inerte y la posterior activación a temperaturas elevadas en presencia de gases oxidantes. Por otro lado, en la activación química, la carbonización y la activación se llevan a cabo simultáneamente por medio de un catalizador (agente de activación) que promueve diversas reacciones que evitan la gasificación del carbono en el precursor (Nieto-Delgado, 2010). En la siguiente sección, se presentarán los detalles de la producción de carbón activado.

2.3.1 Biomasa como precursor de carbones activados

Según la literatura, la biomasa es un producto biológico complejo, orgánico o no orgánico que proviene de un organismo vivo o recientemente vivo y que está disponible de forma natural. Actualmente, la biomasa representa una de las fuentes alternativas de energía más prometedoras que puede resolver el problema de la crisis energética en el mundo hasta cierto punto debido a su potencial disponibilidad. Además, el uso de biomasa también puede reducir el problema del calentamiento global y la contaminación al representar una alternativa viable para la obtención de otros productos de valor agregado.

En un contexto químico, la biomasa es una composición compleja de carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno, cenizas y pequeñas cantidades de algunos otros elementos que incluyen metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales pesados. Dependiendo de la especie o tipo de biomasa, también pueden estar presentes en ella otros elementos tales como magnesio, cloro y potasio. La proporción de estos elementos en los materiales lignocelulósicos está una función de la especie de la biomasa, las condiciones de crecimiento y la situación geográfica de la región (Tripathi *et al.*, 2016).

Existen distintos tipos de residuos biomásicos generados en actividades industriales, agrícolas y urbanas. Dentro de la biomasa residual seca se encuentran los residuos lignocelulósicos. El material lignocelulósico está compuesto por tres polímeros: celulosa,

hemicelulosa y lignina, cuya interacción es compleja y varía según el residuo lignocelulósico del que se trate como se muestra en las Figuras 8a-d (De Yuso, 2012; Collard y Blin, 2014).

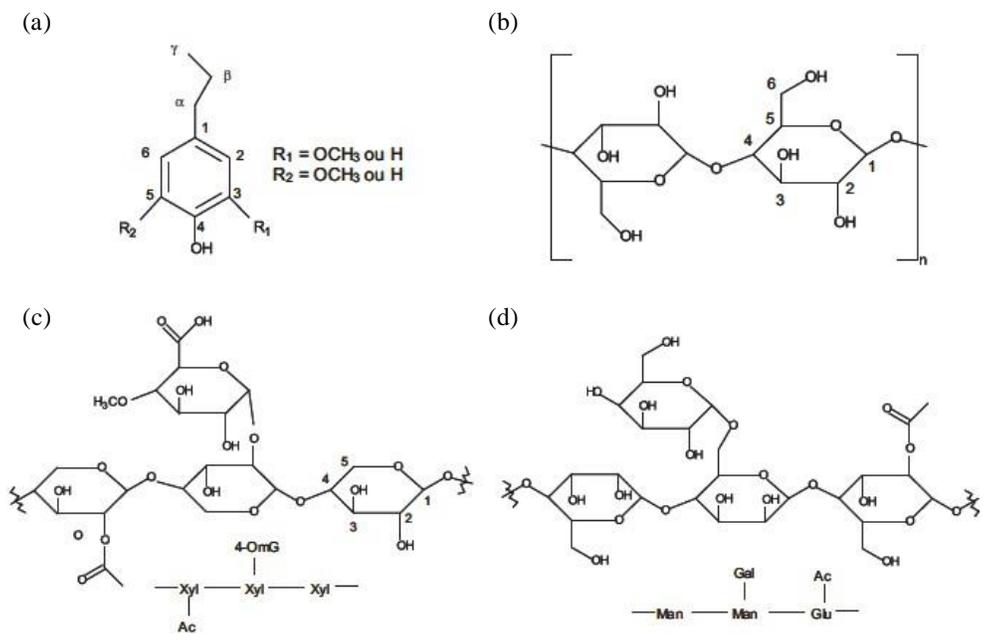


Figura 8. Estructuras químicas de los componentes de la biomasa. (a) Unidades estructurales de la lignina; (b) unidades estructurales de la celulosa; (c) estructura parcial del xilano y (d) estructura parcial de los glucomananos (Xyl: xilopiranososa, 4-OmG: ácido 4-O-metilglucurónico, Man: manopiranososa, Glu: glucopiranososa, Gal: galactopiranososa, Ac: acetil) (Collard y Blin, 2014).

La biomasa se puede clasificar de diferentes maneras dependiendo de diversos parámetros, tales como orgánicos, inorgánicos y líquidos, o en biomasa primaria, secundaria y terciaria (Tripathi *et al.*, 2016). Vassilev *et al.* (2012) clasifican a la biomasa en natural que es aquella cuyo origen es natural, y la biomasa antropogénica la cual proviene del procesamiento de la materia natural. En la misma literatura, los autores clasifican a la biomasa en cinco grupos diferentes según la fuente de donde se obtiene: *maderable*, *agrícola*, *acuática*, *animal* y *de desechos industriales*. La biomasa agrícola y la biomasa maderable son ampliamente utilizadas para la producción de energía y materiales en diferentes partes del mundo. Cabe señalar que la biomasa es la única fuente de energía renovable que se puede transformar en combustible sólido, combustible líquido y combustible gaseoso (Tripathi *et al.*, 2016).

2.3.2 Conversión de biomasa en carbón

Entre los procesos de valorización de la biomasa, su conversión por medios termoquímicos parece ser una alternativa prometedora para diversas aplicaciones energéticas y para la obtención de nuevos materiales. Los procesos termoquímicos más actuales (que consisten en una conversión de la biomasa por acción del calor) son *la gasificación, la pirólisis y la combustión* (Collard y Blin, 2014; Tripathi *et al.*, 2016).

La *combustión* es el proceso en el cual la energía química almacenada en la biomasa se obtiene en forma de calor por su quema directa en presencia de oxígeno/aire. A través de este proceso se asegura la oxidación completa de la biomasa ya que se lleva a cabo en el rango de temperaturas de 800-1000 °C. Es importante señalar que a pesar de que este proceso puede ser utilizado con la mayoría de las biomásas, sólo resulta conveniente si el contenido de humedad de la biomasa es menor al 50%. Aunado a ello, en la mayoría de las situaciones de combustión directa de biomasa el proceso no es eficiente por lo que es necesario un proceso pretratamiento lo que incrementa su costo. En contraste, la *gasificación* constituye un proceso termoquímico en el cual los componentes carbonosos de la biomasa se transforman en combustible gaseoso bajo atmósfera de oxígeno, aire, nitrógeno, dióxido de carbono, vapor o mezclas de estos gases a temperaturas elevadas que oscilan entre los 700 °C y 900 °C. A diferencia de la combustión, la gasificación es un proceso de oxidación parcial que extrae la energía presente en la biomasa y la almacenada en los enlaces químicos de sus constituyentes, en forma de productos gaseosos. Por otro lado, la *pirólisis* es uno de los procesos más eficientes y efectivos para obtener energía en forma de carbón a partir de la biomasa y se define propiamente como un proceso termoquímico en el cual la biomasa es térmicamente degradada en sus constituyentes químicos bajo atmósfera inerte o bajo condiciones estequiométricas muy bajas de oxígeno (Tripathi *et al.*, 2016).

La Figura 9 muestra de manera pictórica y resumida las fuentes de biomasa, sus técnicas de conversión térmica y los productos finales que se obtienen de tales conversiones. Se puede observar que es claro que la pirólisis es la técnica de conversión termoquímica que permite obtener una amplia variedad de productos líquidos (bioaceite), sólidos (carbón) y gaseosos

incremento de la velocidad de liberación de gases y líquidos presentes en el precursor. Por tanto, deben de emplearse bajas velocidades de calentamiento a fin de obtener baja volatilización y altos rendimientos de carbón, y también para que se promueva la deshidratación y se mejore la estabilidad de los componentes poliméricos del precursor durante el proceso (Ioannidou y Zabaniotou, 2007; Suhas *et al.*, 2007).

Dependiendo de las condiciones de operación se puede obtener una amplia variedad de productos durante la pirólisis. Varios autores han estudiado la influencia de las condiciones del proceso en el rendimiento de los productos. En este sentido, está ampliamente aceptado que velocidades de calentamiento elevadas favorecen la formación de compuestos volátiles mientras que velocidades bajas promueven la formación de carbón. Sin embargo, debido a la complejidad de la conversión de biomasa, pocos autores han tratado de explicar a escala molecular la influencia de las condiciones de pirólisis en las reacciones químicas involucradas. A partir de la literatura, la pirólisis de la biomasa se considera como la superposición de *mecanismos primarios* (Figura 10) y de *mecanismos secundarios* (Collard y Blin, 2014).

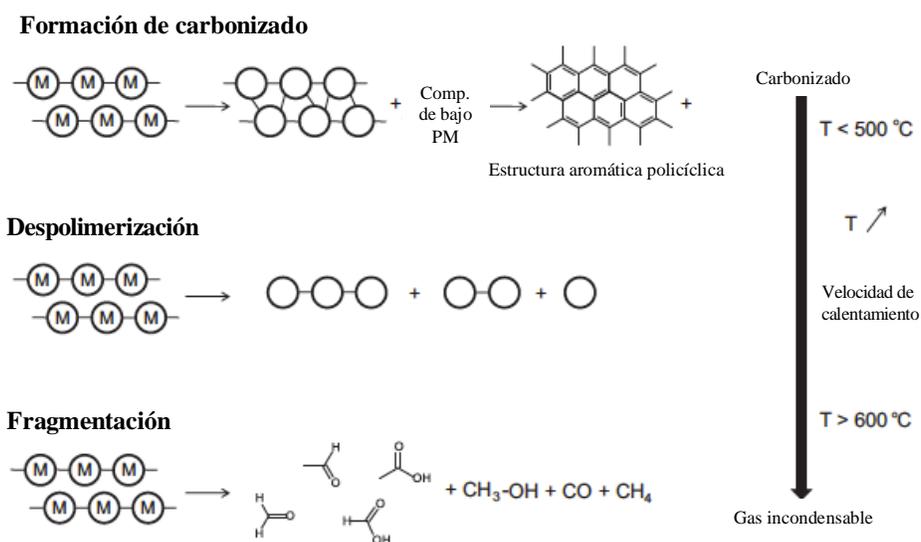


Figura 10. Rutas involucradas en los mecanismos primarios de la conversión de los constituyentes de la biomasa (M= monómero; PM= peso molecular) (Collard y Blin, 2014).

De acuerdo con la literatura, los componentes principales de la biomasa son biopolímeros. En relación a ello, Collard y Blin (2014) mencionan que su conversión primaria presenta características comunes y puede ser descrita por tres rutas principales dependiendo de los enlaces químicos que se rompan. Así, los autores indican que los *mecanismos primarios* para la conversión de los constituyentes de la biomasa mediante pirólisis son la *formación de carbonizado, despolimerización y fragmentación*, los cuales se describen a continuación.

La *formación de carbonizado* consiste en la conversión de la biomasa en un residuo sólido llamado carbonizado el cual presenta una estructura aromática policíclica. Generalmente, esta ruta se favorece por reacciones de reordenamiento intramoleculares e intermoleculares, las cuales dan como resultado un alto grado de reticulación y una elevada estabilidad térmica del residuo obtenido. Así, los principales pasos de esta ruta son la formación de anillos bencénicos y la combinación de estos anillos en una red policíclica. Cabe señalar que todas estas reacciones de reordenamiento generalmente van acompañadas por la liberación de agua o de gas no condensable (Collard y Blin, 2014).

La *despolimerización* consiste en la ruptura de los enlaces entre las unidades monoméricas de los polímeros. Después de cada ruptura, se llevan a cabo reacciones de estabilización entre los dos nuevos extremos de cadena que se generan. De esta manera, la despolimerización conduce a la disminución del grado de polimerización de las cadenas hasta que las moléculas producidas se vuelvan volátiles, las cuales se encuentran frecuentemente en la fracción líquida (condensable a temperatura ambiente) en forma de monómero derivado, dímero o trímero (Collar y Blin, 2014).

La *fragmentación* consiste en la unión de varios enlaces covalentes del polímero, incluso dentro de las unidades de monómero, que conduce a la formación de gas no condensable y a una diversidad de compuestos orgánicos de cadena corta que son condensables a temperatura ambiente (Collar y Blin, 2014).

Por otro lado, cuando los compuestos volátiles no son estables bajo las condiciones de temperatura del reactor donde se lleva el proceso, estos pueden experimentar *reacciones*

secundarias como el *craqueo térmico* y la *recombinación o recondensación*. Así, las reacciones de craqueo consisten en la ruptura de enlaces químicos dentro de los compuestos volátiles que conduce a la formación de moléculas de bajo peso molecular. En contraste, la recombinación o recondensación consiste en la combinación de compuestos volátiles para dar lugar a la formación de moléculas de peso molecular elevado, las cuales algunas veces ya no son volátiles bajo las condiciones de temperatura del reactor. Aunado a esto, Collar y Blin (2014) indican que cuando la recombinación se lleva a cabo dentro de los poros del polímero, esta reacción puede conducir a la formación de carbonizado secundario.

2.3.4 Proceso de activación

El objetivo del proceso de activación es mejorar el volumen de poro, agrandar el diámetro de poros y aumentar la porosidad desarrollada en la carbonización (Mohamad *et al.*, 2013). Durante este proceso, grupos funcionales oxigenados se incorporan a la estructura del carbón, generando un carbón más “activo” para aplicaciones específicas (Nieto-Delgado, 2010). El proceso de activación puede ser llevado a cabo por tres métodos diferentes: la activación física, la activación química y la activación fisicoquímica (una combinación de las activaciones física y química) (Ioannidou y Zabaniotou, 2007; Mohamed *et al.*, 2010). En este sentido, la Tabla 1 muestra las condiciones de activación empleadas en la preparación de carbones activados a partir de los métodos mencionados con diversos residuos agrícolas.

Tabla 1. Tipos de activación y materias primas en las que han sido utilizadas (Mohamed *et al.*, 2010).

Activación	Precursor	Agente de Activación
Química	Cáscara de coco, cáscara de nuez de macadamia, y huesos de durazno	ZnCl ₂
	Cáscara de palma	H ₂ SO ₄
	Cáscara de nuez	ZnCl ₂ /HCl/NaOH
	Madera, huesos de durazno, roble, cáscara de nuez, sorgo	H ₃ PO ₄
	Madera, huesos de durazno y nuez de macadamia.	
	Cáscaras de nuez, coco y palma	KOH K ₂ CO ₃
Física	Huesos de durazno, abeto, roble, madera de eucalipto, cáscaras de coco, nuez y plama, y lignina	Vapor
	Cáscara de palma, coco y nuez de macadamia, madera de eucalipto y lignina	CO ₂
Fisicoquímica	Madera	H ₃ PO ₄ /vapor
	Huesos de durazno	H ₃ PO ₄ /CO ₂
	Cáscara de coco	ZnCl ₂ /CO ₂
	Huesos de durazno	H ₂ SO ₄ /CO ₂

2.3.4.1 Activación física

Este tipo de activación se realiza en dos pasos, los cuales involucran la carbonización de un material carbonoso en el rango de 400-850 °C y algunas veces hasta 1000 °C, seguida por la activación del material resultante a temperaturas entre 600°C y 900 °C en presencia de gases tales como CO₂, vapor, aire o mezcla de gases (Ioannidou y Zabaniotou, 2007).

Cáscaras de pistache (Lua y Yang, 2004), cáscara de naranja (Rosas *et al.*, 2010), cáscara de cacahuete (Wu *et al.*, 2013), cáscaras de almendra (Omria *et al.*, 2013), cáscara de coco (Yanga *et al.*, 2010; Ahmad *et al.*, 2013; Ahmad *et al.*, 2013), hojas de palma (Hameed *et al.*, 2009) y tallos de maíz (Wang *et al.*, 2014), han sido algunas de las materias primas estudiadas por este método.

Tabla 2. Sumario de propiedades físicas de carbones activados producidos bajo condiciones óptimas mediante activación física.

Precursor	Agente de activación	Condiciones de carbonización (°C/h)	Condiciones de activación (°C/h)	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)	V _μ ^c (cm ³ /g)	Referencia
Cáscara de pistache	CO ₂	500/2	900/0.5	896	0.237	-	Lua y Yang (2004)
Cáscara de naranja	CO ₂	700/2	900	1185	0.41	-	Rosas <i>et al.</i> (2010)
Cáscara de cacahuete	CO ₂	500/1	900/5	1060	0.8021	0.415	Wu <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de almendra	CO ₂	450/1	800/2	1398	0.621	-	Omria <i>et al.</i> (2013)
Palma aceitera	CO ₂	700/2	814/1.9	1141	0.6	-	Hameed <i>et al.</i> (2009)
Cáscara de coco	CO ₂	-	900/2.3	1667	-	0.8949	Yanga <i>et al.</i> (2010)
Cáscara de coco	CO ₂	800/1	850	366	-	-	Ahmad <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de camellia oleifera	Vapor	450	820/1	1076	0.81	0.51	Kang <i>et al.</i> (2011)
Tallos de maíz	CO ₂	-	850/2	882	0.599	-	Wang <i>et al.</i> (2014)
Cáscara de coco	CO ₂	800	850	934	-	0.51	Ahmad <i>et al.</i> (2013)

^aS_{BET} = área superficial BET, ^bV_T = volumen total de poros, ^cV_μ = volumen de microporos.

Estudios realizados, indica que la temperatura de carbonización para la activación física está en el rango entre 450 y 800 °C, con temperaturas de activación en el rango de 800 y 900 °C, y tiempos de entre 1 y 2 h, obteniendo carbones activados con estructuras porosas bien definidas y con superficies superiores a los 1000 m²/g como se presenta en la Tabla 2. Puede observarse que el gas más utilizado en este método de activación es el CO₂ y ello se debe a que es limpio, fácil de manipular y facilita el control del proceso de activación debido a su baja velocidad de reacción a temperaturas alrededor de los 800 °C (Ioannidou y Zananiotou, 2007).

2.3.4.2 Activación química

Este método combina la carbonización y la activación en un solo paso. El proceso por esta vía se realiza de forma simultánea en dos pasos, ya que el precursor se mezcla con agentes de activación que cumplen la función de actuar como agentes deshidratantes y oxidantes a la vez, lo cual resulta en el desarrollo de mejores estructuras porosas en los carbones activados. Los agentes químicos comúnmente utilizados en este método de activación son ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, K₂CO₃ y H₂SO₄ (Ioannidou y Zananiotou, 2007).

De acuerdo con la literatura, el agente activante juega un papel muy importante en el rendimiento y capacidad adsorbente de los carbones activados obtenidos (Foo y Hameed, 2012). En este sentido, Foo y Hameed (2012) mencionan que la adición de ácido sulfúrico durante el proceso de activación puede retrasar la formación de alquitranes, promover la introducción de grupos funcionales con oxígeno en su estructura [Ecuación (1)] e inducir la formación de complejos estables C–O; sin embargo, mencionan que los rendimientos utilizando este activante pueden ser relativamente bajos ya que el vapor proveniente de la deshidratación puede incrementar el carbón quemado [Ecuación (2)].



De forma similar, la activación con H₃PO₄ puede mejorar las propiedades adsorbentes del carbono carbonizado. De acuerdo con los mismos autores (Foo y Hameed, 2012), el ácido

fosfórico puede actuar como un catalizador que promueve la hidrólisis, deshidratación y condensación, así como reacciones de entrecruzamiento que mejoran las características estructurales del carbón. Asimismo, durante el proceso de activación moléculas de H_3PO_4 pueden transformarse en ácidos polifosfóricos ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$) y agua, que aceleran la carbonización de los componentes volátiles, resultando en el aumento de la porosidad [Ecuaciones (3) y (4)].



Con base en la literatura consultada (Mohameed *et al.*, 2010; Mohamad *et al.*, 2013), la Tabla 3 muestra las condiciones de activación y las superficies BET de carbones activados obtenidos a partir de los precursores presentados.

Estudios indican el rango de las superficies desarrolladas por este método de activación es de 728 y 2027 m^2/g , las cuales son considerablemente mayores a las observadas en los procesos de activación física (Mohameed *et al.*, 2010; Mohamad *et al.*, 2013).

Agave, hojas de palma, madera, cáscara de coco, cascarilla de arroz, eucalipto, granos de café, cascarilla de semillas de girasol, residuos de té, tallos de tomate, cáscara de pomelo y caña de azúcar han sido algunas de las materias primas empleadas para obtener carbones activados químicamente como se muestra en la Tabla 3.

La utilidad de los carbones activados depende del área superficial BET que presenten después del tratamiento de activación (Hoseinzadeh *et al.*, 2013). En este sentido, Liou (2010) obtuvo carbones activados a partir de cascarilla de semillas de girasol con $ZnCl_2$, temperatura de activación de 500 °C con una duración de 1 h, logrando desarrollar superficies de 2240 m^2/g y estructuras porosas bien definidas con un volumen total de poros de 1.318 cm^3/g . En relación a la activación con KOH destacan los estudios de Peng *et al.* (2013) con hojas de té y Elmouwahidi *et al.* (2012) con cáscaras de semillas de argán, quienes obtuvieron carbones activados con áreas superficiales de 2841 y 2062 m^2/g , respectivamente, con temperaturas de activación entre 500 y 600 °C y temperaturas de 800 °C con duración de 1 h.

Tabla 3. Sumario de propiedades físicas de carbones activados producidos bajo condiciones óptimas mediante activación química.

Precursor	Agente de activación	Condiciones de carbonización (°C/h)	Condiciones de activación (°C/h)	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)	V _μ ^c (cm ³ /g)	Referencia
Tallo de uva	ZnCl ₂	700/2	700/36	1411	0.723	-	Ozdemir <i>et al.</i> (2014)
Agave	ZnCl ₂	-	400	1281	-	0.242	Nieto y Rangel (2013)
Cascarilla de semillas de girasol	ZnCl ₂	-	500/1	2240	1.318	0.292	Liou (2010)
Macroalgas	KOH	750	750	1982	0.914	-	ElShafei <i>et al.</i> (2014)
Hojas de té	KOH	600/2	800/1	2841	1.366	-	Peng <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de semilla de argán	KOH	500/3	800/3	2062	-	-	Elmouwahidi <i>et al.</i> (2012)
Vainas de flamboyán	NaOH	500/1	700/1.5	2463	1.352	1.312	Vargas <i>et al.</i> (2011)
Hojas de palma	H ₃ PO ₄	170/1	425/ 0.5	1109	0.903	-	Lim <i>et al.</i> (2010)
Hojas de palma	H ₃ PO ₄	550/2	-	1305	0.88	0.49	González <i>et al.</i> (2014)
Cáscara de arroz	H ₃ PO ₄	-	500/1	1803	3.20	-	Ding (2014)
Caña de azúcar	H ₃ PO ₄	-	500/1	1611	1.233	0.129	Liou (2010)
Residuos de té	H ₃ PO ₄	-	450	1387	-	0.305	Tiryakia <i>et al.</i> (2014)
Tallos de tomate	H ₃ PO ₄	-	450	1248	-	0.182	Tiryakia <i>et al.</i> (2014)
Hojas de palma	H ₃ PO ₄	800/1	971/1	725	1.26	0.31	Reddy <i>et al.</i> (2012)
Granos de café	H ₃ PO ₄	-	700/1	186	-	-	Lamine <i>et al.</i> (2014)
Madera	H ₃ PO ₄	-	500/0.5	968	0.70	0.18	Nunell <i>et al.</i> (2012)
Jacaranda	H ₃ PO ₄	800/1	-	326	0.152	-	Treviño <i>et al.</i> (2013)
Granos de café	H ₃ PO ₄	-	450	925	0.718	0.046	Reffas <i>et al.</i> (2010)
Cáscara de pomelo	H ₃ PO ₄	-	100/12	1380	-	-	Ma y Ouyang (2013)
Cascarilla de arroz	H ₃ PO ₄	-	450/1	1270	1.37	-	Liu <i>et al.</i> (2014)

^aS_{BET} = área superficial BET, ^bV_T = volumen total de poros, ^cV_μ = volumen de microporos.

Por otro lado, respecto de la utilización de H_3PO_4 se encuentran los estudios realizados por Elmouwahidi *et al.* (2012) con cáscara de arroz y Liou (2010) con caña de azúcar, quienes obtuvieron carbones activados con temperaturas de activación de 500 °C durante 1 h desarrollando áreas superficiales en el rango de los 1800 y 1600 cm^2/g , respectivamente. En el mismo orden de ideas, destacan los estudios de De Celis *et al.* (2009) quien obtuvo carbones activados a partir de madera bajo condiciones establecidas con áreas superficiales máximas de 2281 cm^2/g con estructuras porosas bien desarrolladas y volumen total de poro de 1.73 cm^3/g .

En cuanto al empleo de otros agentes activantes, Ribas *et al.* (2014) realiza una aportación novedosa al emplear una mezcla de componentes inorgánicos basada en 28.6% de barro rojo, 28.6% de cal, 14.3% de KOH, 13.3% de $Al(NO_3)_3$ y 14.2% de Na_2SO_4 para obtener carbones activados a partir de cáscara de cacao a 800 °C durante 30 minutos obteniendo carbones activados con capacidades máximas de adsorción de 603 mg/g para el reactivo colorante violeta 5. Como puede observarse, la activación química presenta las ventajas sobre la activación física de requerir tratamientos térmicos menores con tiempos más cortos. Asimismo, los carbones activados obtenidos por este método poseen mayores superficies y microporosidad bien controlada en rangos más pequeños.

2.3.4.3 Activación fisicoquímica

Este tipo de activación es una ruta de tratamiento adicional para obtener carbones activados y se realiza en un sólo paso. En este método el precursor es calentado a temperaturas en los rangos de 500-700 °C o 700-800 °C bajo un flujo de vapor constante (Ioannidou y Zabaniotou, 2007). Algunos de los precursores estudiados con este método han sido cáscaras de pistache, cáscaras de almendra y cáscaras de coco (Mohamad *et al.*, 2013) como se muestran en la Tabla 4 donde se observa que para este método el rango de área superficial BET es de 796 a 1077 m^2/g , el cual es mayor al obtenido en la activación física y similar al de la activación química.

Tabla 4. Condiciones de activación fisicoquímica y características físicas de carbones activados (Mohamad *et al.*, 2013).

Precursor	Condiciones de activación	S_{BET}^a (m^2/g)	V_T^b (cm^3/g)	V_μ^c (cm^3/g)
Cáscaras de pistache	Vapor, 900 °C a Activación con KOH	796	-	0.322
Cáscaras de almendra	Vapor, 800 °C Ca, 2.1-12.2% pp	1234	0.90	0.36
Cáscaras de coco	Vapor, 800 °C Cu, 3-10% pp	1077	-	0.1003
Cáscaras de coco	Vapor, 800 °C Cu, 3% pp	1054	0.517	0.092
Cáscaras de pistacho	CO ₂ Activación con NaOH	1064	0.51	0.16

^a S_{BET} = área superficial BET, ^b V_T = volumen total de poros, ^c V_μ = volumen de microporos.

2.4 Procesos novedosos: Activación asistida con microondas

2.4.1 Calentamiento convencional vs. calentamiento mediante microondas

El proceso de activación también tiene un efecto significativo en la estructura porosa y en la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados. Asimismo, las propiedades físicas y químicas de los carbones activados también dependen de las características del precursor y del proceso de activación empleado. Es importante mencionar que las condiciones de reacción son muy importantes en el proceso de activación. De igual modo, la producción de carbón activado depende de ciertos parámetros de proceso tales como la temperatura, tipo de activación, agente de activación, tiempo de reacción, tamaño de partícula, entre otros. Por lo tanto, es importante establecer que los parámetros de proceso son muy importantes tanto para el rendimiento como para las características estructurales y superficiales del carbón obtenido.

Como se ha presentado, el método de calentamiento térmico es uno de los más habituales y utilizados en la obtención de carbones activados; sin embargo, la literatura indica algunas desventajas tales como elevado costo por el proceso de calentamiento, tiempo de preparación prolongado y un gradiente térmico de la superficie al interior de una partícula. En relación a esto último, revisiones indican que su presencia impide la eliminación adecuada de los productos gaseosos de los alrededores en la estructura interna del carbón, y por lo tanto,

algunos componentes pueden permanecer dentro al no liberarse y pirolizar dando lugar a la deposición de carbono, lo que podría ocasionar obstrucciones en la red microporosa del carbón, dando como resultado valores bajos para volumen de poro y área superficial, además de una estructura microporosa distorsionada y no homogénea. En cambio, la radiación de microondas ofrece diversas ventajas con respecto a otros métodos de calentamiento convencionales, tales como transferencia de energía en vez de transferencia de calor, calentamiento selectivo, mejora en la eficiencia, puesta en marcha y apagado inmediato, pasos más pequeños, temperatura de activación inferior, mejora en la seguridad, simplicidad, tamaño pequeño del equipo y menos automatización (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013). A continuación, se explicarán de manera más detallada estos dos métodos.

2.4.1.1 Calentamiento convencional

De acuerdo con Hosenzadeh-Hesas *et al.* (2013) el método de preparación afecta significativamente la calidad, las propiedades y el costo de los carbones activados obtenidos. En relación a ello, el método de calentamiento convencional es una de las técnicas más empleadas y habituales para la preparación de estos materiales. En este método la fuente de calor está situada fuera del lecho de carbono y el calor generado por dicha fuente es transferido a las partículas de la muestra mediante mecanismos de convección, conducción y radiación, de tal manera que la superficie de la muestra se calienta antes que las partes internas, por lo que hay un gradiente de temperatura desde la superficie hasta el interior de cada partícula.

Como se mencionó anteriormente, en el método convencional de calentamiento, existe un gradiente de temperatura desde la superficie al interior de cada partícula que impide la liberación efectiva de los componentes gaseosos y además puede causar que algunos componentes de bajo peso molecular permanezcan dentro de las muestras por un tiempo excesivo y pirolicen dando lugar a la deposición de carbono que puede obstruir la red microporosa consolidada dando como resultado valores bajos para el volumen total de poro y área superficial (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

Para evitar el gradiente térmico en el interior del material durante el calentamiento convencional, se utiliza una velocidad más lenta de calentamiento en combinación con temperaturas intermedias para aumentar la duración del proceso de preparación, lo cual da como resultado un mayor consumo de energía y varias horas para alcanzar el nivel deseado de activación (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

2.4.1.2 Calentamiento asistido por microondas

La energía de microondas posee un bajo contenido energético en sus fotones (0.03 kcal/mol), la cual, al ser comparada con la energía de los enlaces químicos, que va de un intervalo de 20 a 80 kcal/mol se considera relativamente baja, en consecuencia, las microondas no podrían afectar directamente la estructura molecular. Por lo tanto, el efecto de la excitación de las moléculas por las microondas es puramente un incremento de la energía cinética como se mencionó anteriormente. Las microondas no contienen suficiente energía para provocar cambios químicos en los compuestos por ionización y se consideran como una radiación no ionizante (Correa-Cuevas y Hernández-Baltazar, 2011).

Para lograr el efecto de las microondas, estas deben acoplarse directamente con las moléculas de la sustancia en exposición, llegando así a un rápido incremento de la temperatura. El resultado de esto es un calentamiento instantáneo de cualquier material que presente *conducción iónica o rotación bipolar*, que son los dos mecanismos fundamentales para la transferencia de energía de microondas hacia la materia. La rotación bipolar hace referencia a una interacción en la cual las moléculas o especies polares intentan alinearse con la rapidez cambiante de dicho campo eléctrico, el movimiento y fricción entre las moléculas origina la transferencia de energía que se convierte en calor. La habilidad de acoplamiento está relacionada con la polaridad de las moléculas y su capacidad de alineamiento. La segunda forma de transferir esta energía es por *conducción iónica*, en la cual, si existen especies iónicas o iones libres presentes en la sustancia, el campo eléctrico generará movimiento iónico cuando las moléculas intenten orientarse con el campo, causando así un rápido calentamiento. Esta forma de transferir energía ofrece una marcada ventaja sobre el calentamiento convencional, cabe mencionar que la conductividad térmica no es

absolutamente necesaria para el calentamiento con microondas porque este es un proceso de tipo volumétrico. Se puede considerar que las microondas provocan un calentamiento dieléctrico sobre compuestos con momento dipolo diferente de cero (Correa-Cuevas y Hernández-Baltazar, 2011).

En el método de microondas, la irradiación de las microondas interactúa directamente con las partículas dentro del material dieléctrico a través de ondas electromagnéticas cambiando la energía electromagnética en transferencia de calor al interior de los materiales resultando en un calentamiento volumétrico rápido (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013). De esta manera, el método de radiación de microondas es tanto interno como volumétrico, donde el enorme gradiente térmico desde el interior de la muestra hasta la superficie permite que las reacciones inducidas por las microondas se realicen más rápida y eficazmente a una temperatura más baja, proporcionando un tiempo de procesamiento más corto y menor consumo de energía. Bajo estas condiciones, el gradiente térmico disminuye gradualmente desde el centro a la superficie de la muestra debido a temperaturas más altas en el interior que en la superficie de la muestra. Debido a este gradiente de temperatura, los componentes de bajo peso molecular se liberan fácilmente para formar más poros en el material (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

El calentamiento mediante microondas es una alternativa que permite resolver los problemas del gradiente térmico y el alto costo de la preparación de carbones activados. En este sentido, la radiación de microondas ofrece varias ventajas sobre los métodos convencionales de calentamiento. La Tabla 5 muestra una comparación entre los métodos de calentamiento convencional y microondas

Tabla 5. Comparación entre el calentamiento convencional y por microondas en la producción de carbones activados (Aislabi *et al.*, 2013).

Parámetro	Calentamiento convencional	Calentamiento con microondas
Tiempo de tratamiento	El proceso térmico puede tardar varias horas, incluso hasta una semana para alcanzar el nivel deseado de activación, de manera que el proceso entraña costes de procesamiento adicionales.	El tiempo de tratamiento se puede reducir considerablemente, lo que en muchos casos representa una reducción en el consumo de energía también.

Proceso de calentamiento	<ul style="list-style-type: none"> • Calentamiento de la superficie. • Un gradiente térmico se genera desde la superficie caliente de la partícula de carbón hasta su interior, lo que conduce a dificultades en el transporte calórico. • El calentamiento superficial de la pared del horno no asegura una temperatura uniforme para diferentes formas y tamaños de muestras. Esto genera un gradiente térmico desde la superficie caliente de la partícula de la muestra hasta su interior e impide la eliminación efectiva de los productos gaseosos a su entorno, dando por resultado un efecto perjudicial sobre la calidad de los carbones activados preparados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Calentamiento interno y volumétrico. • Un tremendo gradiente térmico desde el interior de la partícula de carbón hasta su superficie fría permite que la reacción inducida por microondas avance rápida y eficazmente a una baja temperatura global. • Las microondas absorbidas se transforman fácilmente en calor dentro de las partículas por rotación dipolar y conducción iónica, lo que proporciona las ventajas de un calentamiento uniforme, un aumento rápido de la temperatura y un ahorro de energía.
Consumo de gas de arrastre	Alto consumo de gases utilizados en el proceso de tratamiento.	El consumo de gases se puede reducir mediante el empleo de microondas debido al corto tiempo del tratamiento.
Tamaño del equipo	Gran tamaño de hornos convencionales.	Los hornos de microondas son normalmente más pequeños que los hornos convencionales. En comparación con el calentamiento convencional de tubos eléctricos.
Condiciones de preparación de carbones activados	400-800 °C de temperatura de activación, 1-3 h de tiempo de activación y 0.5-2 de proporción de agente activante/carbón.	350-700 W de potencia de radiación de microondas, 5-15 minutos de tiempo de radiación de microondas y 0.5-2 de proporción de agente activante/carbón.

2.4.2 Calentamiento de materiales carbonosos mediante microondas

El calentamiento dieléctrico es un calentamiento a través de radiación electromagnética de una longitud de onda de entre 0.001 y 1 nm (correspondiente a unas frecuencias entre 300 and 0.3 GHz), es decir, ondas de radio y microondas. La interacción de las partículas cargadas de ciertos materiales con el campo eléctrico que forma parte de la radiación electromagnética provoca que estos materiales se calienten. Por ejemplo, en el caso de moléculas polares, como el agua, el campo eléctrico de las microondas provoca que tanto los dipolos permanentes como los inducidos roten al intentar alinearse con el campo oscilante, si se están empleando microondas en la frecuencia de 2.45 GHz, la molécula rotaría 2450 millones de veces por segundo siguiendo el campo eléctrico. Este movimiento molecular genera fricción entre las moléculas en rotación y se disipa energía en forma de calor (Polarización Dipolar). En el caso de materiales dieléctricos sólidos con partículas cargadas que tienen libertad de movimiento en una región delimitada del material, como por ejemplo los electrones π en carbones, las microondas inducen una corriente en fase con el campo electromagnético en el material. Como los electrones encuentran resistencia al libre desplazamiento por el material, cierta cantidad de energía se disipará en forma de calor (Polarización de Maxwell-Wagner) (Menéndez *et al.*, 2010). Aunado a ello, la interacción entre los materiales inorgánicos y las microondas normalmente es muy débil. Los líquidos homopolares no interactúan con las microondas porque no tienen momento dipolar. La interacción entre los líquidos polares y microondas es particularmente fuerte (Correa-Cuevas y Hernández-Baltazar, 2011).

Los materiales que interactúan con las microondas para generar calor se denominan absorbentes de microondas. La capacidad de un material para calentarse en presencia de un campo de microondas está definida por su tangente de pérdidas dieléctricas: $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ (Menéndez *et al.*, 2010). Esta tangente es la relación entre el comportamiento disipativo y el capacitivo de los materiales.

El valor de $\tan \delta$ es fácilmente relacionado con la capacidad de calentamiento de los materiales, entre más alto mejor, mientras que materiales con factor de pérdida bajo se comportan como materiales reflejantes o transparentes (Correa-Cuevas y Hernández-

Baltazar, 2011). La aplicación inmediata es que cuando se lleva a cabo una reacción el calentamiento será más rápido en materiales con tangentes de pérdida altas, que en materiales no absorbentes.

La tangente de pérdidas dieléctricas está compuesta de dos parámetros, la constante dieléctrica (o permitividad real), ϵ' , y el factor de pérdidas dieléctricas (o permitividad imaginaria), ϵ'' ; es decir, $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, donde ϵ sería la permitividad compleja. La constante dieléctrica (ϵ') determina qué cantidad de la energía incidente es reflejada y qué cantidad absorbida, mientras que el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') mide la disipación, en forma de calor, de energía eléctrica en el interior del material. Así, mientras que algunos materiales poseen un factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') poco elevado para permitir el calentamiento dieléctrico (transparentes a las microondas), otros materiales, como algunos óxidos inorgánicos y la mayoría de los materiales de carbono, son excelentes absorbentes de microondas. Por otro lado, los materiales que son conductores eléctricos reflejan las microondas. Así, los grafitos y los carbones muy grafitizados pueden reflejar una fracción importante de la radiación de microondas (Menéndez *et al.*, 2010).

Entre los diversos tipos de materiales, los materiales de carbono son muy buenos absorbentes de microondas. Esta característica permite transformar materiales carbonosos mediante calentamiento por microondas, dando lugar a nuevos materiales carbonosos con propiedades modificadas (Menéndez *et al.*, 2010; Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013). La elevada capacidad de los materiales de carbono para absorber la energía de las microondas y convertirla en calor se ilustra en la Tabla 6, donde se muestran las tangentes de pérdidas dieléctricas de algunos de ellos. Como se puede observar, las tangentes de pérdidas dieléctricas de la mayoría de los carbones, excepto la hulla, son mayores que la del agua (0.118 a 2.45 GHz y 298 K) (Menéndez *et al.*, 2010). Basados en la tangente de pérdida los compuestos se pueden clasificar en tres grupos de materiales absorbentes de microondas: nivel alto $\tan > 0.5$, nivel medio ($0.1 < 0.5$) y nivel bajo $\tan < 0.1$ (Correa-Cuevas y Hernández-Baltazar, 2011). Los carbones activados se encuentran en el nivel medio y alto como absorbentes de microondas.

Tabla 6. Tangente de pérdidas dieléctricas de diferentes materiales de carbono a una frecuencia de 2.45 GHz y una temperatura de 298 K (Menéndez *et al.*, 2010).

Material de carbono	$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$
Hulla	0.02-0.08
Esponjas de carbono	0.05-0.20
Carbón vegetal	0.11-0.29
Negro de humo	0.35-0.83
Carbón activado	0.22-2.95
Nanotubo de carbono	0.25-1.14
Nanofibras de SiC	0.58-1.00

Las Tablas 7 y 8 muestran las superficies desarrolladas en carbones activados mediante el método de activación por microondas con activación química y física, respectivamente. Se observa que las superficies obtenidas con los métodos de activación convencionales son notablemente mejoradas alcanzando superficies máximas de 2557 m²/g para la activación química de tallos de tabaco con K₂CO₃ y de 2288 m²/g para la activación física de cáscara de coco con CO₂. En esta última se aprecia un incremento considerable en la superficie desarrollada.

Tabla 7. Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación química (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

Precursor	Agente de activación	S _{BET} ^a (m ² /g)
Cáscara de piña	KOH	1006
	K ₂ CO ₃	680
Cáscara de arroz	KOH	752
	K ₂ CO ₃	1165
Tallos de algodón	KOH	729
	K ₂ CO ₃	621
Cáscaras de naranja	K ₂ CO ₃	1104
Residuos de semillas de girasol	K ₂ CO ₃	1411
Tallos de tabaco	K ₂ CO ₃	2557
Cáscaras de pistache	KOH	700
Bambú	H ₃ PO ₄	1432
Tallos de loto	H ₃ PO ₄	1434
Tallos de algodón	H ₃ PO ₄	652
Residuos de té	H ₃ PO ₄	1157
Tallos de algodón	ZnCl ₂	794
Madera de pino	ZnCl ₂	1459
Desechos industriales de lignina	ZnCl ₂	1172
Cáscara de pomelo	NaOH	1355

^aS_{BET} = área superficial BET.

Tabla 8. Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación física (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

Precursor	Agente de activación	S _{BET} ^a (m ² /g)
Cáscara de coco	Vapor	2079
	CO ₂	2288
	Mezclados	2194
Cascarilla de jatrofa	Vapor	1350
	CO ₂	1284
Huesos de palma aceitera	CO ₂	412
Cáscara de coco	Vapor	891

^aS_{BET} = área superficial BET.

Aunado a lo anterior, la literatura indica que la activación física requiere de mayores niveles de potencia de microondas y mayor tiempo de radiación que la activación química, como se observa en las Tablas 9 y 10 (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013). Asimismo, en la Tabla 11 se compilan las características físicas de carbones activados obtenidos por el método de activación química asistido por microondas a partir de diversos residuos agrícolas.

Con base en los diversos estudios realizados, la literatura establece como potencia óptima de las microondas para la producción de carbones activados por activación física el rango de 750-3000 W, mientras que para la activación química este rango lo establece entre 200 y 900 W. En este mismo orden de ideas, también se agrega que el rango óptimo de tiempo de radiación de microondas para la activación física es de 19 a 210 minutos y para la activación química es desde 30 segundos hasta 30 minutos.

Tabla 9. Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación física (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

Precursor	Agente de activación	Potencia de microondas (W)	Tiempo de radiación (min)
Cascarilla de jatrofa	Vapor	3000	19
	CO ₂	3000	30
Cáscara de coco	Vapor	3000	75
	CO ₂	3000	210
	Mezclados	3000	75
Huesos de palma aceitera	CO ₂	750	60

Tabla 10. Carbones activados producidos por el método de microondas bajo condiciones óptimas con activación química (Hosenzadeh-Hesas *et al.*, 2013).

Precursor	Agente de activación	Potencia de microondas (W)	Tiempo de radiación (min)
Cáscara de piña	KOH	600	6
Cáscara de arroz	K ₂ CO ₃	600	7
	KOH		
Tallos de algodón	K ₂ CO ₃	660	10
	KOH		
Cáscaras de naranja	K ₂ CO ₃	600	6
Residuos de semillas de girasol	K ₂ CO ₃	600	8
Tallos de tabaco	K ₂ CO ₃	700	30
Cáscaras de pistacho	KOH	700	7
Residuos de palma aceitera	KOH	360	15
Residuos de fruta	KOH	600	7
Fibras de palma aceitera	KOH	360	5
Tallos de algodón	H ₃ PO ₄	400	8
Tallos de loto	H ₃ PO ₄	700	15
Cáscara de pomelo	NaOH	500	5
Tallos de algodón	ZnCl ₂	560	9
Madera de pino	ZnCl ₂	700	10

Tabla 11. Sumario de rendimientos y propiedades físicas de carbones activados producidos bajo condiciones óptimas con activación química con microondas.

Precursor	Agente de activación	Potencia de microondas (W)	Tiempo de radiación (min)	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _T ^b (cm ³ /g)	V _μ ^c (cm ³ /g)	Referencia
Bambú	H ₃ PO ₄	350	20	1432	0.696	0.503	Liu <i>et al.</i> (2010)
Cáscara de cacahuete	H ₃ PO ₄	500	10	953	0.881	0.278	Zhong <i>et al.</i> (2012)
Madera	H ₃ PO ₄	700	15	519	0.260	0.190	Gao <i>et al.</i> (2013)
Palma aceitera	KOH	360	15	807	0.450	-	Foo y Hameed (2011)
Endocarpio de nuez de Macadamia	ZnCl ₂	720	20	598	0.300	0.277	Junior <i>et al.</i> (2014)
Hojas de palma	ZnCl ₂	1050	15	1195	0.650	0.630	Hesas <i>et al.</i> (2013)
Albizia lebbbeck	KOH	620	8	1825	-	0.645	Ahmed y Theydan (2014)

Cáscara de mangostán	K ₂ CO ₃	600	5	1099	0.611	0.334	Foo y Hameed (2012)
Cáscara de jaca	NaOH	600	7	1287	0.764	0.356	Foo y Hameed (2012)
Cáscara de coco	KOH	600	6	1356	0.780	0.392	Foo y Hameed (2012)
Tallos de loto	H ₃ PO ₄	700	15	1220	1.191	0.2858	Huang <i>et al.</i> (2012)
Fibras de palma aceitera	NaOH	360	5	708	0.3805	-	Foo y Hameed (2011)
Cáscara de semilla de calabaza	KOH	600	12	734	0.370	0.301	Njoku <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de naranja	K ₂ CO ₃	600	6	1104	0.615	0.247	Foo y Hameed (2012)
Aserrín de madera	K ₂ CO ₃	600	6	1496	0.864	0.470	Foo y Hameed (2012)
Semillas de girasol	K ₂ CO ₃	600	8	1411	0.836	-	Foo y Hameed (2011)
Fibras de palma aceitera	KOH	600	6	1223	0.72	0.42	Foo y Hameed (2012)
Residuos de té	H ₃ PO ₄	900	.5	1417	1.1866	0.2946	Gokce y Aktas (2014)
Cáscara de rambután	KOH	600	12	972	0.642	0.162	Njoku <i>et al.</i> (2014)
Hojas de palma	ZnCl ₂	1200	15	1253	0.83	-	Hosseinzadeh-Hesas <i>et al.</i> (2013)

^a S_{BET} = área superficial BET, bVT = volumen total de poros, cV_{μ} = volumen de microporos.

3. Justificación

El gran desarrollo que ha experimentado el hombre en las últimas décadas ha supuesto un aumento en el consumo de los recursos naturales lo que conduce a una mayor producción de residuos de todo tipo. En los últimos años se ha producido una evolución en las políticas medioambientales que exigen una menor generación de residuos procedentes de producciones industriales y un mayor control de los residuos que se generen.

Hoy en día, la reducción de los residuos se ha convertido en una de las principales estrategias de las industrias ante el aumento de la demanda de productos respetuosos con el medio ambiente. Debido a esto, es que se ha impulsado el desarrollo de investigaciones sobre tecnologías que eviten la producción de residuos, así como la búsqueda de productos que no sean contaminantes o que generen pocos residuos. En este sentido se muestra en la Figura 11 de manera gráfica el número de documentos sobre investigaciones que involucren la valorización de biomasa.

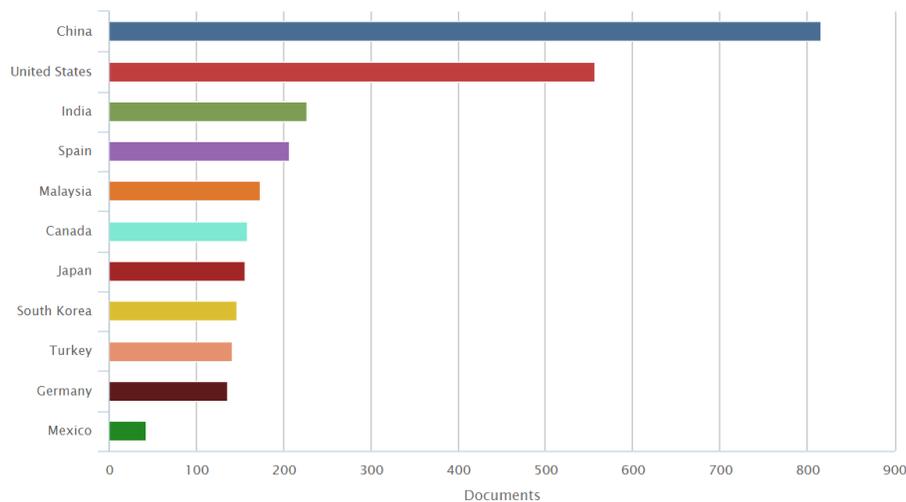


Figura 11. Investigaciones por país sobre la valorización de biomasa (Scopus, 2018).

Una de las formas que existen en la actualidad para reducir la cantidad de residuos generados que se deben eliminar es la valorización, ya sea siguiendo los principios de la química verde que promueve el uso de materias primas renovables procedentes de productos agrícolas o desechos de otras producciones, permitiendo la obtención de un nuevo producto (De Yuso,

2012). En este sentido, la biomasa es uno de los residuos que más fácilmente permiten una valorización.

A través de la historia de la humanidad, la biomasa ha sido utilizada como fuente de energía, pero con la llegada de los combustibles fósiles perdió importancia reduciéndose su utilidad y desechándose como residuos. Actualmente, se ha producido un aumento en el aprovechamiento de los residuos biomásicos para la producción de energía y obtención de nuevos productos, tales como los materiales carbonosos. En este sentido, la Figura 12 muestra que el mayor número de investigaciones a nivel mundial sobre la obtención de materiales carbonosos a partir de biomasa pertenece al área de las ciencias ambientales en primer lugar, seguida por la ingeniería química en segundo lugar y en tercer lugar el área química (Scopus, 2018).

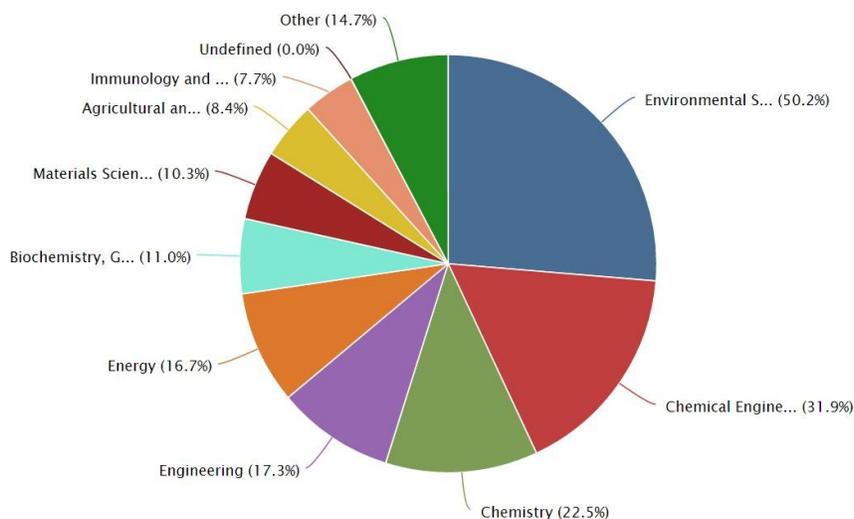


Figura 12. Investigaciones por área del conocimiento sobre la obtención de carbones activados a partir de biomasa (Scopus, 2018).

A pesar de que los residuos biomásicos han encontrado usos como materia prima en otras aplicaciones, hay una gran cantidad de tales residuos agrícolas y forestales que se producen cada año y que requieren su eliminación, lo cual conduce a un problema ambiental (Yang y Qiu, 2011). De aquí la importancia de realizar una valorización de este material como materia prima para otras aplicaciones tales como la elaboración de nuevos productos de potencial utilidad. Por tal motivo, una opción viable es la conversión de este tipo de residuos en carbón

activado, el cual puede ser utilizado o comercializado como materia prima para varias industrias y ser aplicado y evaluado en diversos problemas de contaminación ambiental.

El carbón activado es un material poroso, carbonoso y con gran área superficial. Es capaz de adsorber una gran diversidad de sustancias tanto gaseosas como líquidas, y es conocido por sus propiedades adsorbentes. En la actualidad, es ampliamente utilizado para remover color, olor, sabor y un sin número de impurezas orgánicas durante el tratamiento de agua para el uso doméstico e industrial.

Varios son los materiales que pueden ser utilizados como precursores para la obtención de carbones activados. La elección de un determinado precursor suele efectuarse considerando ciertos criterios tales como bajo contenido de materia inorgánica, alto contenido de materia volátil, facilidad en su manejo y bajo nivel de degradación durante el almacenaje. En este sentido, los residuos lignocelulósicos generados en actividades industriales y agrícolas han sido utilizados como precursores para la obtención de productos potencialmente útiles y con mayor valor agregado.

Por lo tanto, resulta de suma importancia la obtención de carbones activados a partir de residuos biomásicos derivados de la agroindustria tales como los de cebada, maíz y agave, que es lo que se propone en este trabajo. De esta manera, se da mayor valor agregado a la cantidad apreciable de los desechos lignocelulósicos que derivan de la obtención del pulque, elaboración de cerveza e industria del maíz en la región central de México, y se da pauta a su aprovechamiento económico y científico mediante su utilización como materias primas potenciales para la obtención de carbones activados para ser empleados en procesos de adsorción de colorantes catiónicos como el azul de metileno que es lo que se propone en este trabajo. De igual manera, el aporte científico sobre los precursores estudiados es sumamente importante, ya que son residuos lignocelulósicos poco estudiados en la obtención de materiales carbonosos como los carbones activados (Figura 13).

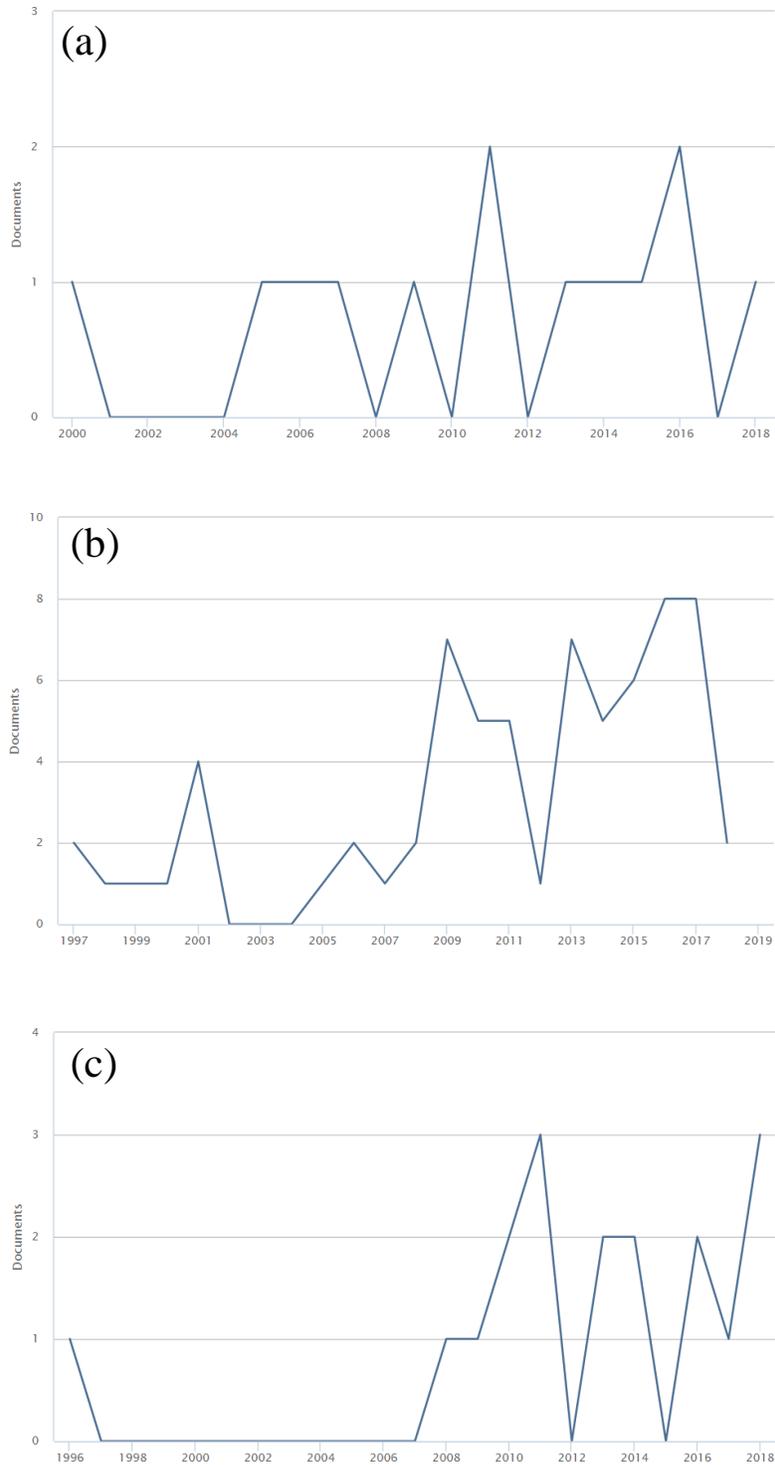


Figura 13. Número de investigaciones por año sobre la obtención de carbones activados a partir de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) agave (Scopus, 2018).

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Obtener carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos derivados de la agroindustria mediante métodos de activación química y asistida con microondas para evaluar su capacidad adsorbente con azul de metileno.

4.2 Objetivos específicos

- Seleccionar y caracterizar residuos agroindustriales de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de agaves para evaluar su potencialidad como precursores en la obtención de carbones activados.
- Obtener y caracterizar carbones a partir de residuos agroindustriales mediante su carbonización en mufla bajo condiciones determinadas de temperatura y tiempo para su posterior activación por métodos químicos.
- Identificar condiciones de operación óptima y reproducible mediante el método de activación química con H_3PO_4 para obtener y caracterizar carbones activados.
- Identificar condiciones de operación óptima y reproducible mediante el método de activación química asistida con microondas utilizando H_3PO_4 para obtener y caracterizar carbones activados.
- Evaluar la capacidad adsorbente de los carbones activados obtenidos mediante pruebas de adsorción con azul de metileno.
- Obtener y analizar las isotermas de adsorción con los carbones activados para evaluar la eficiencia de su capacidad adsorbente y realizar su ajuste a algún modelo teórico.

5. Metodología

5.1 Precursores de estudio

Los precursores utilizados en esta investigación fueron residuos agroindustriales de cascarilla de cebada (*Ordeum distichum*), olote de maíz (*Zea mays*) y hojas de agave (*Agave salmiana*). El muestreo de estos precursores se realizó en el estado de Hidalgo. Las muestras de cascarilla de cebada se obtuvieron de la Fundación de productores de cebada maltera en la localidad de Apan, municipio de igual nombre, como parte de los residuos que se obtienen durante el procesamiento de la cebada forrajera o maltera en grano utilizada para la elaboración de cerveza y como pienso en la alimentación de ganado. Los olotes de maíz fueron obtenidos de la Parcela Tío Chano, ubicada en la localidad de Almoloya, municipio de igual nombre. Las hojas de agaves, empleados para la elaboración de pulque, fueron obtenidas de la localidad de Santa Rosa en el municipio de Apan.

Una vez obtenidas las muestras, se trasladaron al laboratorio donde inicialmente fueron lavadas con agua destilada, luego secadas al sol durante 72 h y posteriormente molidas y tamizadas para obtener tamaños de partícula entre 0.3 y 1 mm (18/45 mesh) antes de realizar los análisis físicos y químicos.

5.2 Caracterización de precursores

5.2.1 Bloque físico

Las muestras de cada precursor fueron analizadas físicamente mediante análisis de distribución y tamaños de partículas empleando un Analizador por Difracción de Rayos Laser en equipo LS13-320 de la firma Beckman Coulter con módulos universal de líquido; análisis termogravimétrico (TGA) y derivativo (DTGA) en un analizador térmico de la firma METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTGA-851 en crisoles de aluminio de 40 μ L con un barrido de 25 °C a 600 °C y una velocidad de calentamiento 10 °C/min; espectroscopia de infrarrojo en pastillas con KBr en un equipo FTIR de la firma Perkin Elmer (Spectrum one),

entre 370-4000 cm^{-1} con 10 barridos y resolución de 4 cm^{-1} ; potencial Z en un equipo Zetasizer nanoseries de la firma Malvern y análisis morfológico utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la firma JEOL, modelo JSM-820, operando a 10 kV. Para la observación, partículas de los precursores fueron puestas en una cinta de carbón y cubiertas con oro.

5.2.2 Bloque químico

La composición química de los precursores fue analizada considerando las determinaciones en los contenidos de humedad (ASTM D3173, 1996), cenizas (ASTM D3174, 2000), materia volátil (ASTM D3175, 1997), carbono fijo mediante la suma de los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil sustraída de 100 como lo indica ASTM D3172 (1997), extraíbles (grasas y azúcares totales) (TAPPI T204, 1997), lignina Klason (TAPPI T 222, 1998) y holocelulosa mediante el método Método Wise *et al.* (1946). Los contenidos de α -, β - y γ -celulosa se determinaron de acuerdo con la norma TAPPI T203 (1999). Estas determinaciones se realizaron por triplicado. Finalmente, se realizó análisis elemental de C, H y N mediante un analizador de la firma Perkin Elmer modelo 2400 PECHN-SO, utilizando He como gas de arrastre, O_2 como gas de combustión y N_2 como gas neumático.

Para la determinación de Lignina, muestras de 0.5 g de cada precursor se colocaron en un vaso de precipitados adicionando lentamente 15 mL de ácido sulfúrico concentrado (72%) y frío. Al término de la adición, se homogenizó la mezcla resultante y se dejó en reposo durante 2 h a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se diluyó con agua destilada hasta completar un volumen de 575 mL y se puso en ebullición durante 4 h manteniendo el volumen constante con pequeñas porciones de agua destilada caliente. Culminado el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente para luego filtrar. El residuo resultante se dejó secar hasta peso constante para determinar el contenido de lignina (TAPPI T 222, 1998).

Para el contenido de holocelulosa (indica el total de carbohidratos, celulosa y hemicelulosas) se pesaron 5 g de cada muestra y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 500 mL.

Enseguida se adicionó una solución de clorito de sodio (NaClO_2), la cual se preparó disolviendo 1.5 g de este reactivo en 160 mL de agua destilada a la que previamente se le agregaron 10 gotas de ácido acético concentrado (CH_3COOH). La mezcla resultante se mantuvo a 75 °C en un baño María por 1 h. Después de este tiempo, se agregaron 1.5 g de clorito de sodio y 10 gotas más de ácido acético concentrado. La mezcla se agitó y se dejó en reposo. Este procedimiento se repitió hasta completar 4 h de reacción. Transcurrido el tiempo del proceso, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró realizando lavados con agua caliente y luego con acetona. El filtrado se dejó secar hasta peso constante en una estufa a 45 °C para finalmente determinar el contenido de holocelulosa (Wise *et al.*, 1946).

Las alfa, beta y gamma celulosas se determinaron colocando 1.5 gramos de holocelulosa de cada precursor en un vaso de precipitados de 250 mL al cual se le adicionaron 75 mL de una solución de NaOH al 17.5 %. La mezcla se agitó con una varilla de vidrio y enseguida se adicionaron 25 mL de la misma solución de NaOH para completar un volumen de 100 mL. La mezcla se colocó en un baño María y después de 30 minutos se agregaron 100 mL de agua destilada a 25 ± 2 °C agitando nuevamente con la varilla de vidrio. La mezcla se dejó en baño María por otros 30 minutos para que el tiempo total de extracción fuera de 60 ± 5 minutos. Al término del tiempo, la suspensión obtenida se agitó con una varilla de vidrio y se filtró. Se colectaron alrededor de 100 mL de filtrado (TAPPI T203, 1999).

Para la determinación de la α -celulosa se tomaron 10 mL del filtrado obtenido y se mezclaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con 20 mL de solución de dicromato de potasio 0.5 N. A continuación, se adicionaron lentamente 30 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla permaneció caliente por 15 minutos. Después de se le agregaron 50 mL de agua destilada y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez fría la mezcla, se le adicionaron de 2 a 4 gotas de indicador ferroína y se tituló con una solución de sulfato de amonio ferroso 0.1 N hasta observar una coloración púrpura en la mezcla. Se realizó la titulación de un blanco sustituyendo el volumen del filtrado con 5 mL de NaOH al 17.5% y 5 mL de agua destilada (TAPPI T203, 1999).

El cálculo del porcentaje de α -celulosa se realizó mediante la Ecuación (5):

$$\% \alpha -celulosa = 100 - \frac{6.85(V2-V1)*N*20}{A*W} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde:

V1 = volumen gastado en la titulación del filtrado de la pulpa (mL).

V2 = volumen gastado en la titulación del blanco (mL).

N = Normalidad exacta de la solución de sulfato de amonio ferroso.

A = Volumen del filtrado usado en la oxidación (mL).

W = Peso de la muestra seca (g).

6.85 = Factor. Teóricamente un miliequivalente de dicromato de potasio corresponde a 6.75 mg de celulosa y otras hexosas, y 6.6 mg de pentosanos. Bajo las condiciones de este método, se ha encontrado que 1 miliequivalente corresponde a 6.85 mg de celulosa y otros carbohidratos disueltos.

La determinación de la β -celulosa se realizó por la diferencia del 100 % (TAPPI T203, 1999) luego de calcular los porcentajes de α -celulosa y β -celulosa según la siguiente expresión [Ecuación (6)]:

$$\% \beta\text{-celulosa} = 100 - (\% \alpha\text{-celulosa} + \% \gamma\text{-celulosa}) \quad \text{Ec. (6)}$$

Se tomaron 50 mL de material filtrado y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL junto con 50 mL de H_2SO_4 3 N. La mezcla se calentó durante unos minutos en un baño de agua caliente a temperatura entre 70-90 °C para coagular la beta-celulosa. El precipitado obtenido se dejó sedimentar durante 15 h. Se realizó la valoración de un blanco sustituyendo el filtrado por 6.25 mL de NaOH al 17.5 % y 6.25 mL de agua destilada, seguidos por la adición de 20 mL de H_2SO_4 3 N, 10 mL de solución de dicromato de potasio 0.5 N y 50 mL de agua destilada (TAPPI T203, 1999). El porcentaje de γ -celulosa se determinó mediante la siguiente expresión [Ecuación (7)]:

$$\% \gamma\text{-celulosa} = \frac{85(V4-V3)*N*20}{25*W} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

V3 = volumen gastado en la titulación del filtrado después de precipitar la β -celulosa (mL).

V4 = volumen gastado en la titulación del blanco (mL).

N = Normalidad exacta de la solución de sulfato de amonio ferroso.

W = Peso de la muestra seca (g).

6.85 = Factor. Teóricamente un miliequivalente de dicromato de potasio corresponde a 6.75 mg de celulosa y otras hexosas, y 6.6 mg de pentosanos. Bajo las condiciones de este método, se ha encontrado que 1 miliequivalente corresponde a 6.85 mg de celulosa y otros carbohidratos disueltos.

5.3 Métodos de activación

5.3.1 Pirólisis

La carbonización de los tres precursores (diámetro de partícula entre 1.5 y 0.250 mm) se realizó en crisoles de porcelana los cuales fueron introducidos en un horno mufla bajo atmósfera de nitrógeno. El aire del entorno de reacción se purgó completamente con nitrógeno (pureza del 99.999%) durante 30 minutos para que el proceso de pirólisis se llevara a cabo en ausencia de oxígeno. Enseguida, se encendió el horno mufla y se elevó la temperatura considerando una velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min hasta que se alcanzó la temperatura de carbonización final. El sistema se mantuvo a esta temperatura durante un período específico de tiempo denominado tiempo de carbonización. Transcurrido el tiempo del proceso, el sistema se enfrió a temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno y los carbones activados obtenidos se retiraron del horno.

Las muestras de carbones obtenidos fueron equilibradas térmicamente con la temperatura ambiente en un desecador y posteriormente fueron pesadas para determinar rendimientos y almacenadas en recipientes de plástico para su caracterización y uso posterior. El rendimiento de la producción de carbón activado se calculó mediante la Ecuación (8).

$$\text{Rendimiento de carbón activado}(\%) = \frac{w_1}{w_2} \times 100 \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde W_1 es el peso inicial del precursor (g), y W_2 es el peso del carbón obtenido (g).

Para este proceso se definieron cuatro factores de control nombrados como temperatura de carbonización (Factor A), tiempo de carbonización (Factor B), masa del precursor (Factor C) y velocidad de flujo de nitrógeno (Factor D), cada uno evaluado a tres niveles diferentes como se muestra en la Tabla 12, así como el factor ruido que en este caso fue el precursor evaluado a tres niveles también.

Tabla 12. Matriz del diseño experimental para la obtención de carbones mediante Pirólisis.

Nivel	Factores de Control				Factor Ruido		
	A	B	C	D	R1	R2	R3
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Masa (g)	Flujo de N ₂ (cm ³ /min)			
1	300	30	10	100	Cascarilla de Cebada	Olotes de Maíz	Hojas de Agave
2	400	60	15	150			
3	500	90	20	200			

5.3.2 Activación química con H₃PO₄

Muestras de 2 g de cada precursor con tamaños de partícula en el rango de 1.5 y 0.250 mm, fueron impregnadas con 4 mL de solución de ácido fosfórico (relación constante 1:2 masa del precursor/volumen de ácido fosfórico) en concentraciones predeterminadas. Las muestras se dejaron impregnar en un desecador durante 24 h. Transcurrido el tiempo de impregnación, las muestras se introdujeron en una mufla en crisoles de porcelana para su activación química considerando una velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min y evaluando los factores de control de temperatura de activación, tiempo de activación, concentración de ácido fosfórico y velocidad de flujo de nitrógeno. Después del proceso, los carbones obtenidos se equilibraron térmicamente con la temperatura ambiente en un desecador y posteriormente fueron lavados con agua destilada caliente (70 °C) hasta que el pH de la solución estuvo en el rango de 6-7. Por último, los carbones activados se secaron en una estufa a 110 °C durante 24 h y se almacenaron para su caracterización posterior.

Para el proceso de activación química se definieron cuatro factores de control nombrados como concentración del agente de activación (Factor A), tiempo de activación (Factor B),

temperatura de activación (Factor C) y velocidad de flujo de nitrógeno (Factor D) cada uno de los cuales se evaluó a tres niveles como se muestra en la Tabla 13; como factor ruido se consideró al precursor evaluado a tres niveles también.

Tabla 13. Matriz del diseño experimental para la activación química con H_3PO_4 .

Nivel	Factores de Control				Factor Ruido		
	A [H_3PO_4] (%)	B Tiempo (min)	C Temperatura (°C)	D Flujo de N_2 (cm^3/min)	R1	R2	R3
1	30	30	300	100	Cascarilla de Cebada	Olotes de Maíz	Hojas de Agave
2	60	60	400	150			
3	85	90	500	200			

5.3.3 Activación química con H_3PO_4 asistida con microondas

Muestras de 2 g de cada precursor de estudio con tamaños de partícula entre 1.5 y 0.250 mm, fueron impregnadas con 4 mL de solución de ácido fosfórico (relación constante 1:2 masa de carbón/volumen de ácido fosfórico) en concentraciones predeterminadas. Las muestras se dejaron impregnar en un desecador durante 24 h. Transcurrido el tiempo de impregnación, las muestras se introdujeron en un microondas multimodal industrial modificado (1800 W, 2450 MHz) para su activación química. Se consideraron como factores de control la potencia de microondas, el tiempo de radiación, la concentración de ácido fosfórico y la velocidad de flujo de nitrógeno. Después del proceso, los carbones activados obtenidos se equilibraron térmicamente con la temperatura ambiente en un desecador y posteriormente fueron lavados con agua destilada caliente (70 °C) hasta que el pH de la solución estuvo en el rango de 6-7. Finalmente, los carbones activados se secaron en una estufa a 110 °C durante 24 h y se almacenaron para su caracterización y uso posterior.

Para el proceso de activación química asistida con microondas se definieron cuatro factores de control nombrados como concentración del agente de activación (Factor A), tiempo de radiación (Factor B), potencia de las microondas (Factor C) y velocidad de flujo de nitrógeno (Factor D) cada uno evaluado a tres niveles como se muestra en la Tabla 14; como factor ruido se consideró al precursor evaluado a tres niveles.

Tabla 14. Matriz del diseño experimental para la activación química con H₃PO₄ asistida con microondas.

Nivel	Factores de Control				Factor Ruido		
	A	B	C	D	R1	R2	R3
	[H ₃ PO ₄] (%)	Tiempo (min)	Potencia (W)	Flujo de N ₂ (cm ³ /min)			
1	30	30	200	100	Cascarilla de Cebada	Olotes de Maíz	Hojas de Agave
2	60	60	400	150			
3	85	90	600	200			

5.4 Diseño experimental

La producción de carbón activado a partir de biomasa requiere la consideración de varios factores. Por lo tanto, es esencial adoptar un diseño estadístico experimental que permita hacer diversas configuraciones experimentales y reducir el número de experimentos de manera eficiente (Syed-Hassan y Md Zaini, 2016). En este sentido, la metodología de Taguchi es una herramienta valiosa y ha sido implementada por varios investigadores en diversos procesos de optimización.

El diseño de Taguchi es un método de arreglos ortogonales que reduce significativamente el número de configuraciones experimentales y proporciona una evaluación independiente de los factores a través de un pequeño número de ensayos (Loloide et al., 2016). De acuerdo con la literatura, este diseño experimental utiliza matrices ortogonales para organizar los parámetros que afectan el proceso y el nivel en el que deben variarse. De esta manera, en vez de tener que probar todas las combinaciones posibles, el método de Taguchi prueba pares de combinaciones para determinar qué factores afectan más la calidad del producto con un mínimo de experimentaciones (Syed-Hassan y Md Zaini, 2016).

A diferencia de los métodos convencionales que usan sólo el valor medio de respuesta para determinar el nivel óptimo sin mostrar la variabilidad del conjunto de datos, el método de Taguchi tiene en cuenta tanto el valor medio como la varianza. En este sentido, Syed-Hassan y Md Zaini (2016) mencionan que un aspecto importante que debe tenerse en cuenta en la optimización es la relación señal/ruido (S/N), la cual es una herramienta analítica utilizada para determinar los mejores niveles que contribuyen al óptimo valor de respuesta.

En este trabajo de investigación, el diseño de matriz ortogonal de Taguchi se implementó como método sistemático para obtener las condiciones óptimas para la obtención de carbón activado a partir de los precursores y métodos de activación mencionados en párrafos anteriores. De manera particular, este diseño fue empleado con el objetivo de maximizar los rendimientos de carbón en todos los métodos de activación mediante el análisis del efecto de los parámetros de cada proceso.

En esta investigación, se empleó un arreglo ortogonal L9 con cuatro parámetros operacionales a los que se les llamó factores de control, con tres niveles para cada uno como se mostró en la matriz de diseño experimental de cada método de activación.

Aunado a lo anterior, en el método de Taguchi hay tres tipos principales de relación señal/ruido, los cuales son “menor mejor”, “nominal mejor” y “mayor mejor.” En este trabajo se utilizó la relación señal/ruido “mayor rendimiento de carbón activado mejor” ya que el objetivo en cada método de activación es obtener el valor de la respuesta lo más alto posible.

El factor de ruido en este estudio es la materia prima definido igualmente a tres niveles. En este sentido, la cascarilla de cebada se consideró como el factor de ruido 1 (R1), los olotes de maíz como factor de ruido 2 (R2) y las hojas de agave como factor de ruido 3 (R3). La Tabla 15 muestra la matriz del diseño ortogonal L9 con los factores de ruido mencionados. Es importante mencionar que la matriz de diseño mostrada fue proporcionada por ANTM 2.5, el cual es un software estadístico que incorpora el método del diseño ortogonal L9 de Taguchi.

Una vez realizados la totalidad de experimentos de la tabla anterior, se procedió a realizar un análisis regular de resultados y el cálculo del ANOVA con el software indicado para encontrar la combinación óptima de niveles por variables que correspondan a los resultados óptimos de la respuesta definida.

Tabla 15. Matriz de diseño experimental $L_9 (3)^4$.

Exp.	Factores de Control				Factor Ruido		
	A	B	C	D	R1	R2	R3
1	1	1	1	1	1	2	3
2	2	2	2	3	4	5	6
3	3	3	3	2	7	8	9
4	1	2	2	3	10	11	12
5	2	3	1	2	13	14	15
6	3	1	3	1	16	17	18
7	1	3	3	3	19	20	21
8	2	1	1	2	22	23	24
9	3	2	2	1	25	26	27

Encontradas las condiciones óptimas de operación, se realizaron experimentos confirmatorios para la optimización de los rendimientos. Finalmente, mediante la comparación de las características físicas y químicas de cada material carbonoso, se definió el mejor carbón activado.

5.5 Caracterización de carbones activados

Los carbones activados óptimos fueron caracterizados física y químicamente mediante las siguientes determinaciones y técnicas de análisis.

- Determinación de contenido de humedad de acuerdo con el método ASTM D3173 (1996).
- Cenizas de acuerdo con el método ASTM D3174 (2000).
- Materia volátil mediante el método ASTM D3175 (1997).
- Carbono fijo mediante el método ASTM D3172 (1997).
- Análisis elemental de C, H y N mediante un analizador de la firma Perkin Elmer modelo 2400 PECHN-SO, utilizando He como gas de arrastre, O₂ como gas de combustión y N₂ como gas neumático.
- Espectroscopia de infrarrojo en pastillas con KBr en un equipo FTIR de la firma Perkin Elmer (Spectrum one). El espectro se realizó en la región de 370 a 4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 10 barridos.

- Análisis termogravimétrico (TGA) y derivativo (DTGA) en un analizador de la firma METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTGA-851, en crisoles de aluminio y con un barrido de 25 °C a 600 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹.
- Difracción de rayos X de polvos en un equipo Bruker D2 Phaser 2nd Gen para valores de 2θ desde 5° a 70° utilizando radiación Cu K α con una longitud de onda de 1.54184 Å y detector Lynxeye (ID mode).
- Microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio de barrido electrónico JEOL modelo JSM 6300, operando a 10 kV. Para la observación, partículas de los precursores y carbones fueron puestas en una cinta de carbón y cubiertas con oro.
- Potencial Z en un equipo Zetasizer nanoseries de la firma Malvern.

5.6 Evaluación de la capacidad adsorbente

5.6.1 Experimentos de cinética

Para la determinación del tiempo óptimo de contacto muestras de 0.2 g de carbón activado con tamaño de partícula de 1.5-0.250 mm fueron adicionados a 50 mL de una solución de azul de metileno con concentración inicial de 50 mg/L contenida en un matraz Erlenmeyer a pH=8 y T=22 °C (la estructura química del azul de metileno en medio básico se muestra en la Figura 14). La mezcla se agitó a 200 rpm y se tomaron muestras a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 min, midiéndose la absorbancia en un espectrofotómetro (Perkin Elmer instruments Lamda 40 UV/VIS spectrometer) a una longitud de onda de 664 nm (Ramírez *et al.*, 2016; Pathania *et al.*, 2017). Este procedimiento se realizó por triplicado para cada adsorbente. Para determinar la concentración final de azul de metileno se realizó una curva de calibración obteniéndose la ecuación de la recta con un R² de 0.9992.

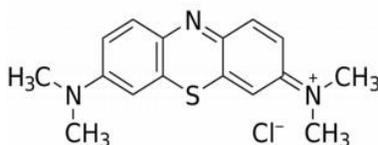


Figura 14. Estructura química (catiónica) del azul de metileno (AM) en medio básico.

La eficiencia de la adsorción de azul de metileno (%E) de los experimentos Batch fue calculada mediante la Ecuación (9):

$$\%E = [(C_0 - C_t) / C_0] \bullet 100 \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de AM (mg/L), y C_t es la concentración de AM (mg/L) en el tiempo t (min) de contacto.

La cantidad de AM adsorbido o capacidad de adsorción (q_t , mg/L) en el tiempo t (min) para cada experimento fue calculada mediante la Ecuación (10):

$$q_t = [(C_0 - C_t) / W] \bullet V \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde q_t es la cantidad de AM adsorbido (mg/L) en el carbón activado en el tiempo t (min), C_0 y C_t son las mismas que las anteriores, V es el volumen experimental de la solución (L) y W es el peso de carbón activado usado (g) (Ramírez *et al.*, 2016).

5.6.2 Pruebas de adsorción

Para los experimentos de adsorción, 0.2 g de adsorbente se adicionaron a 50 mL de soluciones de AM con concentraciones iniciales de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L contenidas en matraces Erlenmeyer. Las pruebas se realizaron en un montaje tipo Batch a 200 rpm, temperatura constante de 21 °C y tiempo óptimo de contacto determinado a partir de los experimentos de cinética. Para determinar la concentración se midió la absorbancia en un espectrofotómetro (Perkin Elmer instruments Lamda 40 UV/VIS spectrometer) a una longitud de onda de 664 nm.

La eficiencia de la adsorción de AM (%E) de los experimentos Batch de adsorción fue calculada mediante la Ecuación (11):

$$\%E = [(C_0 - C_e) / C_0] \bullet 100 \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de AM (mg/L), y C_e es la concentración de AM (mg/L) en el equilibrio.

La cantidad de AM adsorbido o capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e , mg/L) para cada experimento fue calculada mediante la Ecuación (12):

$$q_e = [(C_0 - C_e)/W] \bullet V \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde q_e es la cantidad de AM adsorbido (mg/L) en el carbón activado en el equilibrio, C_0 y C_e son las mismas que las anteriores, V es el volumen experimental de la solución (L) y W es el peso de carbón activado utilizado (g) (Pathania *et al.*, 2017).

5.7 Modelos cinéticos

5.7.1 Modelos cinéticos de Lagergren

Los datos cinéticos fueron investigados mediante los modelos lineales de pseudo primer orden y pseudo segundo orden que se muestran en las Ecuaciones (13) y (14), respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{ad1}}{2.303} t \quad \text{Ec. (13)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ad2} \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción (AM adsorbido en el material en mg/g) en el equilibrio y en cualquier tiempo t (min), respectivamente. K_{ad1} y K_{ad2} son las constantes de velocidad de los procesos de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}) y pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectivamente (Pathania *et al.*, 2017).

La velocidad de adsorción inicial para el modelo de Lagergren de pseudo segundo orden, h_0 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$), puede ser obtenida a partir de la Ecuación (15):

$$h_0 = k_{ad2} \times q_c^2 \quad \text{Ec. (15)}$$

5.7.2 Modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris

El enfoque lineal del modelo cinético de Weber-Morris se presenta en la Ecuación (16).

$$q_t = k_D \times t^{1/2} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde K_D es la constante de velocidad de difusión específica intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), q_t es la capacidad de adsorción en cualquier tiempo (mg/g) y t es el tiempo de contacto (min) (Pathania *et al.*, 2017).

5.8 Isotermas de adsorción

5.8.1 Isoterma de Langmuir

El modelo de la isoterma de Langmuir sugiere que la captación se produce en una superficie homogénea mediante sorción en monocapa sin interacción entre moléculas sorbidas. El modelo asume energías uniformes de adsorción en la superficie y no transmigración de adsorbato en el plano de la superficie (Hameed *et al.*, 2007).

Aunado a lo anterior, el modelo de Langmuir tiene varias suposiciones entre las que están: (i) una molécula de adsorbente ocupa un solo sitio de adsorción sobre una superficie homogénea; (ii) cuando todos los sitios de adsorción están ocupados el adsorbente se satura (con una capacidad de máxima) y no habrá más adsorción, donde el adsorbato forma una superficie de espesor de una sola molécula (mono-capa); (iii) la energía de adsorción no depende de las interacciones entre moléculas adyacentes de adsorbato, es decir no hay

interacción entre ellas (Ramírez *et al.*, 2016). La forma lineal de la ecuación de la isoterma de Langmuir está representada por la Ecuación (17):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} * K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Ec. (17)}$$

donde C_e (mg/L) es la concentración al equilibrio, q_e (mg/L) es capacidad de adsorción en el equilibrio, Q_{\max} es la cantidad máxima de adsorbato (mg/g) adsorbido en el equilibrio cuando el adsorbente está saturado K_L es la constante de la isoterma de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de unión y la energía libre de adsorción (Hameed *et al.*, 2007; Ramírez *et al.*, 2016; Pathania *et al.*, 2017).

Las características esenciales de la ecuación de Langmuir puede ser expresada en términos de un factor de separación adimensional, R_L , definido por la Ecuación (18).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde R_L es el factor de separación adimensional, K_L es la constante de la isoterma de Langmuir y C_0 es la concentración inicial de AM (mg/L). El valor de R_L implica que la adsorción es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$) (Hameed *et al.*, 2007; Pathania *et al.*, 2017).

5.8.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la relación conocida más antigua que describe la ecuación de sorción. Esta isoterma empírica se puede utilizar para la sorción no ideal que implica la sorción heterogénea. Aunado a lo anterior, el modelo de Freundlich maneja los siguientes supuestos: (i) la energía de adsorción disminuye logarítmicamente con el incremento lineal del número de sitios ocupados y (ii) no existe límite para la cantidad de adsorbato que pueda unirse a la superficie del adsorbente (Ramírez *et al.*, 2016). La forma lineal de la ecuación de Freundlich se muestra en la Ecuación (19) (Hameed *et al.*, 2007).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{N} \log C_e \quad \text{Ec. (19)}$$

Donde q_e (mg/L) es capacidad de adsorción en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración al equilibrio del adsorbato (AM), K_F es la constante de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción y $1/N$ es un parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción. $1/N$ es un parámetro de heterogeneidad. Cuanto menor es $1/N$, mayor es la heterogeneidad. Si n se encuentra entre uno y diez, el proceso de adsorción es favorable (Ponce-Lira *et al.*, 2017).

6. Resultados y Discusión

6.1 Caracterización física y química de precursores

6.1.1 Análisis proximal

La Tabla 16 muestra los porcentajes de humedad determinados en los tres precursores. Contenidos entre 6.50% y 7.38% fueron observados. La cascarilla de cebada presentó el valor más elevado con 7.38%, seguida por el olote de maíz con 6.91% y en último lugar el *Agave salmiana* con 6.50%. Estos resultados son similares a los reportados por otros autores (Ioannidou *et al.*, 2009; Loredó-Cancino *et al.*, 2013). No obstante, estas similitudes, las ligeras variaciones en los resultados obtenidos pueden estar influenciadas por las condiciones ambientales, los estados de maduración y las condiciones de almacenamiento de los precursores estudiados.

Tabla 16. Análisis de carbono fijo, materia volátil, cenizas y humedad en precursores.

Precursor	Carbono fijo (% p/p)	Materia volátil (% p/p)	Cenizas (% p/p)	Humedad (% p/p)
Cascarilla de cebada	4.86	79.84±0.10	7.91±0.07	7.38±0.05
Olote	6.09	84.46±0.34	2.54±0.02	6.91±0.07
<i>Agave salmiana</i>	10.65	79.30±0.17	9.92±0.05	6.50±0.13

^aDeterminado por la diferencia de 100 – materia volátil – cenizas – humedad.

De acuerdo con Nieto-Delgado *et al.* (2011) para considerar una materia prima como un precursor para producir carbón activado debe poseer ciertas características tales como bajo costo, disponibilidad, alto contenido de carbono, bajos contenidos de compuestos inorgánicos y la existencia de una porosidad natural. La Tabla 16 muestra los resultados de análisis de carbono fijo, material volátil y cenizas.

La literatura enfatiza que el contenido de cenizas es un parámetro importante ya que, por un lado, está relacionado con la disolución de estas sales cuando se utiliza el carbón activado generando de este modo problemas de contaminantes en la corriente a tratar; y por otro lado, define la calidad del precursor en la combustión al determinar el contenido de materia

incombustible presente (Nieto-Delgado *et al.*, 2011). Por lo tanto, se desea un bajo contenido de cenizas. Los análisis indicaron que el olote de maíz tuvo 2.54 % de contenido inorgánico, seguido por la cascarilla de cebada con 7.91%, y en última instancia el *Agave salmiana* con 9.92%, siendo este último el que presentó el valor más elevado. El contenido de cenizas de los tres precursores está dentro de la gama de porcentajes reportados por otros estudios (Cao *et al.*, 2006; Loredó-Cancino *et al.*, 2013; Nieto-Delgado *et al.*, 2011).

En relación la materia volátil, la literatura menciona que son compuestos liberados durante la fase inicial de un proceso de combustión y están constituidos por distintas cantidades de hidrógeno, óxidos de carbono, metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular. La materia volátil es responsable en parte de los huecos existentes en las estructuras de materiales carbonosos, ya que, tras ser sometidos a elevadas temperaturas, el material volátil se desprende dejando un poro en donde se encontraba. Por tanto, el contenido de materia volátil es otro parámetro importante ya que proporciona una indicación de la reactividad y facilidad de ignición de un material orgánico. Así, contenidos de materia volátil desde 75.02% a 79.84% fueron encontrados para los precursores de estudio. Los valores determinados están dentro del rango reportado para otros precursores similares utilizados en la preparación de carbones activados: 69.3-84.2% (Ioannidou y Zabaniotou, 2007).

6.1.2 Análisis elemental

Por otro lado, investigadores reportan que el contenido de carbono de los precursores de carbón activado se encuentra en el rango de 40-90% (Loredó-Cancino *et al.*, 2013). En este sentido, la Tabla 17 muestra que la cascarilla de cebada tuvo 42.08%, olote 43.93% y *Agave salmiana* 44.63%, los cuales son valores aceptables y semejantes a los reportados en otros estudios (Loredó-Cancino *et al.*, 2013; Nieto-Delgado *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2014).

El mismo comportamiento se presentó en el contenido de H, N y O. Valores entre 5.83-32% de H, 0.02-0.65% de N, y 49.37-50.95% de O fueron observados en el análisis de los precursores. Por tanto, las materias primas analizadas en el presente estudio son buenos candidatos como precursores para la obtención de carbones activados.

Tabla 17. Análisis elemental de los precursores de estudio.

Precursor	% C	%H	%N	%O
Cascarilla de cebada	42.08	6.32	0.65	50.95
Olote de maíz	43.93	6.12	0.58	49.37
<i>Agave salmiana</i>	44.63	5.83	0.02	49.52

6.1.3 Lignina, holocelulosa y celulosa

Como se mencionó anteriormente, las propiedades microporosas de carbones activados no sólo dependen de las condiciones experimentales de carbonización y activación sino también de la naturaleza original del precursor involucrado (Cagnon *et al.*, 2009). La Tabla 18 muestra los porcentajes de holocelulosa, celulosa (α -, β - y γ -) y lignina obtenidos en este estudio para los tres precursores. Contenidos en los intervalos de 15.58-26.46% en lignina, 82.07-83.05% en holocelulosa, 52.60-79.45% en α -celulosa, 13.18-44.52% en β -celulosa, y 2.89-10.92% en γ -celulosa fueron obtenidos.

Los análisis indicaron que el contenido de lignina en cascarilla de cebada fue 26.46%, el cual es superior a 14.9% y 22% (Kohli *et al.*, 2013; Espino *et al.*, 2014). Olote de maíz tuvo 15.24%, el cual está dentro del intervalo 5.8-18.8% según Kaliyan *et al.* (2010) e Ioannidou *et al.* (2009). En *Agave salmiana* se observó un contenido de 15.58%, el cual es ligeramente mayor a 10.1%, valor reportado por García-Reyes y Rangel-Méndez (2009).

Por otro lado, los porcentajes de α -celulosa estuvieron en el rango de 52.60-79.45%. Se observó que *Agave salmiana* tuvo el porcentaje más alto con 79.45%, seguido por cascarilla de cebada con 66.69%, y en última instancia olote de maíz con 52.60%. Estos resultados fueron superiores a los reportados en otras investigaciones (García-Reyes y Rangel-Mendez, 2009; Ioannidou *et al.*, 2009; Kaliyan, N., Morey, R. V., 2010; Kohli *et al.*, 2013; Espino *et al.*, 2014). Estas diferencias se pueden atribuir, por un lado, al genotipo de los materiales lignocelulósicos (es decir, pueden ser especies genéticamente modificadas o híbridas) y por otro lado, al método de extracción empleado, lo cual es consistente con lo mencionado por Espino *et al.* (2014) quienes realizaron estudios de caracterización química de materiales lignocelulósicos como parte de su investigación.

En contraste, contenidos de β -celulosa (fracción componente de las hemicelulosas) de 13.18% en *Agave samiana*, 22.38% en cascarilla de cebada, y 44.52% en olote como valor superior fueron obtenidos. Por su parte, porcentajes de γ -celulosa (fracción componente de las hemicelulosas) de 2.89% en olote, 7.37% en *Agave salmiana*, y 10.92% en cascarilla de cebada fueron determinados. En adición, porcentajes similares de holocelulosa (fracción constituida por α -celulosa y hemicelulosas) fueron obtenidos en los tres precursores. De esta manera, 82.7% en cascarilla de cebada, 82.38% en olote de maíz y 83.05% en *Agave salmiana* fueron los valores determinados en este estudio. Es importante mencionar que después de realizar una revisión en la literatura, no se encontraron valores reportados de estos tres componentes para los mismos precursores. Por tanto, en este estudio se hace esta contribución.

Tabla 18. Análisis de celulosa, holocelulosa y lignina de precursores de estudio.

Precursor	Lignina (%p/p)	Holocelulosa (%p/p)	α -celulosa (%p/p)	β -celulosa (%p/p)	γ -celulosa (%p/p)
Cascarilla de cebada	26.46±0.10	82.07±4.81	66.69±0.04	22.38±0.02	10.92±0.03
Olote	15.24±0.03	82.38±3.27	52.60±0.11	44.52±0.13	2.89±0.03
<i>Agave salmiana</i>	15.58±0.15	83.05±3.34	79.45±0.11	13.18±0.15	7.37±0.03

6.1.4 Azúcares totales y grasas

La Tabla 19 muestra los porcentajes de azúcares totales y grasas de los tres precursores. Se determinaron contenidos de azúcares totales en el rango de 19.34-42.29%, siendo la especie más rica *Agave salmiana* con 42.29%, seguida de cascarilla de cebada con 27.44% y olote con 19.34%. La tendencia en estos resultados es congruente con los porcentajes de celulosa del apartado anterior: *Agave salmiana* > cascarilla de cebada > olote de maíz. Estas tendencias son de esperarse ya que es bien conocido que tanto la celulosa como las hemicelulosas son polisacáridos estructurales (presentes en los tejidos de sostén de los materiales lignocelulósicos) compuestos por la unión de moléculas de β -glucopiranosas (para celulosa) y monosacáridos como xilosa, arabinosa, manosa y glucosa (para hemicelulosa) unidas por enlaces característicos β (1-4) cuya presencia se corroboró en los espectros de FT-IR al observarse una banda angosta alrededor de 900 cm^{-1} .

Tabla 19. Resultados sobre contenidos de azúcares totales y grasas de los precursores de estudio.

Precursor	Azúcares totales (%p/p)	Grasas (%p/p)
Cascarilla de cebada	27.44±0.05	2.06±0.03
Olote	19.34±0.17	0.82±0.01
<i>Agave salmiana</i>	42.29±0.16	1.68±0.01

En contraste, los porcentajes de grasas (fracción principalmente constituida por terpenos y ácidos grasos) se encontraron en menor proporción en relación a los otros constituyentes de los precursores de estudio como se muestra en la Tabla 19. Se observó que los porcentajes variaron entre 0.82 y 2.06%. En este sentido, la cascarilla de cebada tuvo el contenido más elevado con 2.06%, seguido por *Agave salmiana* con 1.68% y finalmente olote de maíz con 0.82%. Los resultados de cascarilla de cebada y olote fueron ligeramente menores y superiores a los reportados en otros estudios (Kaliyan y Morey, 2010; Li *et al.*, 2010; Kohli *et al.*, 2013).

Las variaciones obtenidas en la composición química de los precursores en este estudio, se pueden atribuir en primer lugar a su origen biológico y edad; en segundo lugar, a las condiciones geográficas, climatológicas y nutricionales del suelo durante el desarrollo de la planta; y en tercer lugar al método de extracción utilizado, lo cual coincide con lo mencionado por otros autores en estudios de composición química de materiales lignocelulósicos (Espino *et al.*, 2014).

6.1.5 Tamaño de partícula

Ioannidou y Zabaniotou (2007) mencionan que, dentro de los parámetros de proceso, los cuales tienen una gran influencia en la obtención de productos de pirólisis, son la temperatura, la velocidad de calentamiento y especialmente el tamaño de partícula. En este sentido, los resultados del análisis de diámetro y distribución de partículas de olote, cascarilla de cebada y agave son mostrados en las Figuras 15a-c, respectivamente. Se aprecia que los diámetros promedio de partícula para los tres precursores varían entre 390.9 y 517.2 μm . Se observa que el olote presentó los diámetros de partícula más pequeños al presentar una moda

predominante de 390.9 μm (Figura 15-b). Por otro lado, el *Agave salmiana* es el que tuvo los diámetros de partícula más grandes al prevalecer en su análisis una moda de 517.2 μm (Figura 15-c). En contraste con lo anterior, la curva de distribución de tamaños de partícula de la cascarilla de cebada mostró un comportamiento bimodal al presentar valores de 390.9 μm y 610.7 μm , de los cuales el primero fue el más abundante (Figura 15-a).

En relación a la importancia del tamaño de partícula en la obtención de carbones activados, Alslaibi *et al.* (2013) señala que este parámetro es de suma importancia en procesos posteriores, tales como la mezcla con un catalizador o impregnación, y la activación del material. Por tanto, el tamaño de partícula es un parámetro que puede afectar de manera directa las propiedades de los carbones activados obtenidos en términos de porosidad y superficie.

Muller (2010), examinó el efecto del tamaño de partícula y área superficial en la adsorción en carbones activados de bilirrubina enlazada a albúmina. En este estudio, se examinaron tres rangos de tamaños de partículas: 63 μm a 100 μm , 100 μm a 250 μm , y 250 μm a 500 μm . Los resultados mostraron que la velocidad de adsorción de bilirrubina incrementa con la disminución del tamaño de partícula. De esta manera, los mejores resultados de adsorción fueron obtenidos con el uso de carbones activados de elevada superficie (superficie BET de 1413 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y tamaños de partícula promedio de 82 μm . Los mismos resultados fueron obtenidos por Sentorun–Shalaby *et al.* (2006) quienes examinaron el efecto del tamaño de partícula de huesos de durazno sobre las propiedades de los carbones activados obtenidos. Tres tamaños de partícula fueron examinados: 0.85 mm a 1.7 mm, 1.7 mm a 3.35 mm, y 3.35 mm a 4.00 mm. Los resultados revelaron que las partículas más finas resultaron en el desarrollo de las mayores áreas superficiales e incrementaron el porcentaje de microporosidad resultante en los carbones activados.

Por lo anterior, los diámetros de partícula de los tres precursores del presente proyecto son adecuados para la obtención de carbones activados y además están dentro del rango reportado en la literatura para diversos precursores lignocelulósicos de carbones activados: 0.250 mm a 2 mm (Ioannidou y Zabaniotou, 2007; Aislabi *et al.*, 2013).

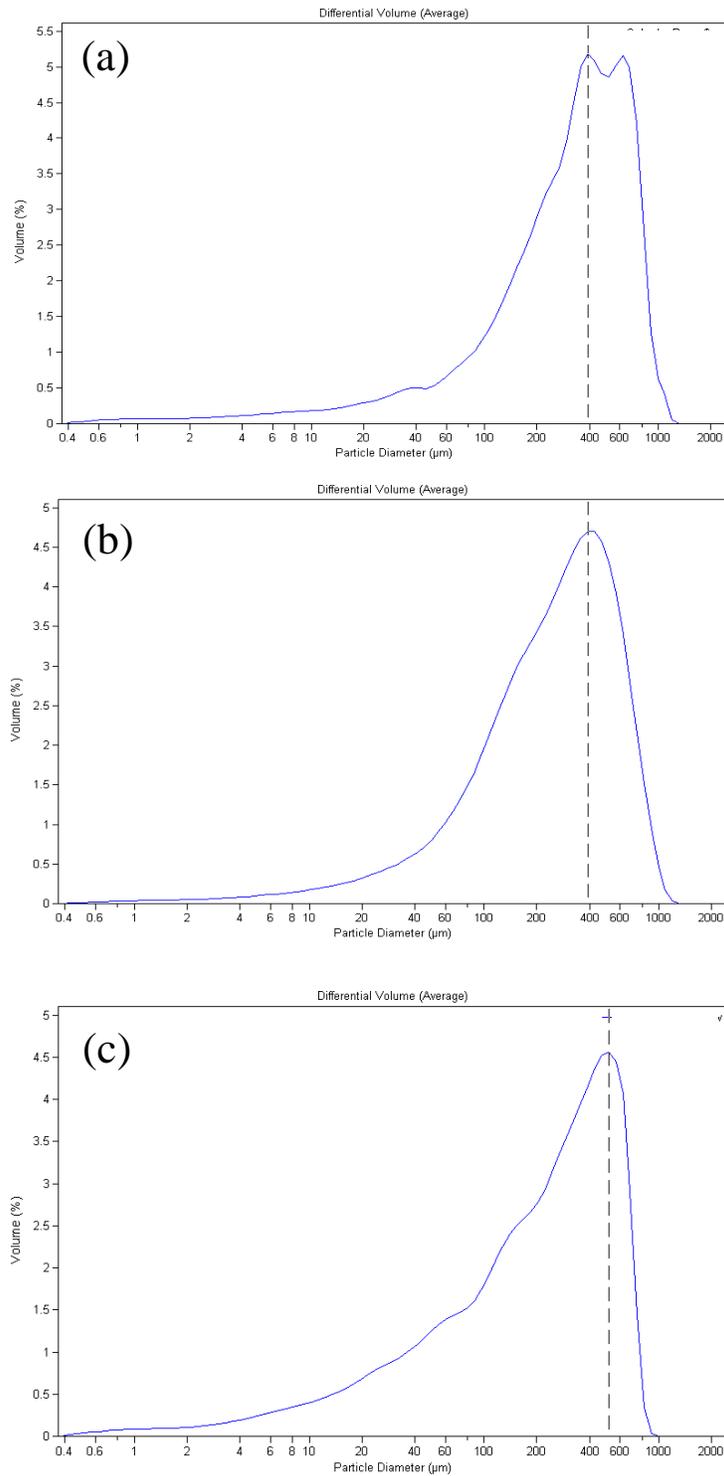


Figura 15. Diámetro y distribución de partícula de (a) cascarilla de cebada, (b) olote de maíz y (c) hojas de agave.

6.1.6 Análisis termogravimétrico

De acuerdo con Cagnon *et al.* (2009) las propiedades microporosas de carbones activados no sólo dependen de las condiciones experimentales de carbonización y activación sino también de la naturaleza original de la estructura del precursor involucrado. En términos de peso, las fracciones principales que constituyen a los materiales lignocelulósicos son la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, las cuales se descomponen a un ritmo diferente y dentro de rangos de temperatura distintos. En este sentido, se sabe que la degradación de celulosa ocurre entre 240 y 350 °C, dando dos productos principales: carbón y volátiles. Por otro lado, las hemicelulosas son las más lábiles de los tres biopolímeros de los materiales lignocelulósicos. Este carbohidrato se descompone a temperaturas entre 180 y 260 °C, generando grandes cantidades de volátiles y menos carbón que la celulosa. La lignina es la fracción de biomasa con la temperatura de descomposición más alta ya que ésta se descompone entre 280 a 500 °C. La lignina es más difícil de deshidratar que la celulosa o las hemicelulosas; por ello, es la fracción con mayor contribución de carbono (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

Las Figura 16a-c muestran las curvas experimentales de DTGA para cascarilla de cebada, olote y hojas de agave. En términos generales, se observa que las formas de las curvas para los tres precursores son semejantes ya que representan procesos reactivos de degradación de materia lignocelulósica, los cuales están constituidos por cinco etapas representadas por el mismo número de picos y son similares a las reportadas por otros autores para los mismos precursores (Bagheri *et al.*, 2009; Bledzki *et al.*, 2010; Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

En las figuras se observa un primer cambio en el rango de temperatura de 70 °C a 150 °C aproximadamente, el cual está atribuido a la humedad liberada y a la evaporación de algunos compuestos volátiles. Estas pérdidas representaron entre 3.24% y 3.26% en masa para los tres precursores (Tabla 20).

Tabla 20. Caracterización termogravimétrica de los precursores de estudio.

Precursor	Humedad (%p/p)	Hemicelulosa (%p/p)	Celulosa (%p/p)	Lignina (%p/p)	Cenizas (%p/p)
Cascarilla de cebada	3.24	<0.003	27.18	2.71	0.09
Olote	3.26	<0.003	51.79	<0.003	0.05
<i>Agave salmiana</i>	3.25	0.55	31.66	1.60	0.45

El segundo cambio observado y menos pronunciado que el anterior, se encontró desde 180 °C hasta 230 °C aproximadamente, y se atribuyó a la degradación de hemicelulosa con una pérdida de masa del 0.55% para *Agave salmiana* y <0.003% para cascarilla de cebada y olote (Tabla 18).

El tercer y principal cambio observado para los tres precursores es el que representa la degradación de la celulosa con una pérdida de masa entre 31.66-51.79% (Tabla 20) para un rango de temperaturas de 250 °C a 350 °C aproximadamente. Específicamente se aprecia que los picos máximos se encuentran para cascarilla de cebada en 299 °C, para olote en 300 °C, en 326 °C para *Agave salmiana* y de modo comparativo a 340 °C para celulosa pura. Tendencias similares son reportadas en la literatura para materiales lignocelulósicos. Por ejemplo, el perfil DTGA de cascarilla de cebada muestra un pico máximo a 245 °C (Bledzki *et al.*, 2010) y 357 °C (Espino *et al.*, 2014); olote a 310 °C (Bledzki *et al.*, 2001) y 340 °C (Bagheri y Abedi, 2009); *Agave salmiana* a 300 °C (Nieto-Delgado *et al.*, 2011), todos ellos obtenidos con velocidades de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y bajo atmósfera de nitrógeno.

En contraste con lo anterior, en las figuras también se muestra que alrededor de los 350 °C la pérdida de masa disminuye lentamente para los tres precursores observándose dos momentos más. En este sentido, se observa un cuarto cambio entre 380 °C y 550 °C que se atribuyó a la degradación de lignina y donde se apreció una pérdida de masa de 1.60% para *Agave salmiana*, 2.71% para cascarilla de cebada y <0.003% para olote (Tabla 20). Esto demuestra que la celulosa es el componente principal de los precursores de estudio. Este resultado se debe a que las materias primas mostraron un alto contenido de celulosa y un bajo contenido de lignina como se describió en su análisis proximal. En este sentido, Gani y Naruse (2007), mencionan que la celulosa se descompone en el rango de temperatura de 240-350 °C (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). En contraste, la lignina es la fracción de biomasa con la

temperatura de descomposición más alta (280-500 ° C), ya que parte de la lignina consiste en anillos de benceno y es la fracción con mayor contenido de carbono (Gani y Naruse, 2007; Nieto-Delgado y Rangel -Méndez, 2013).

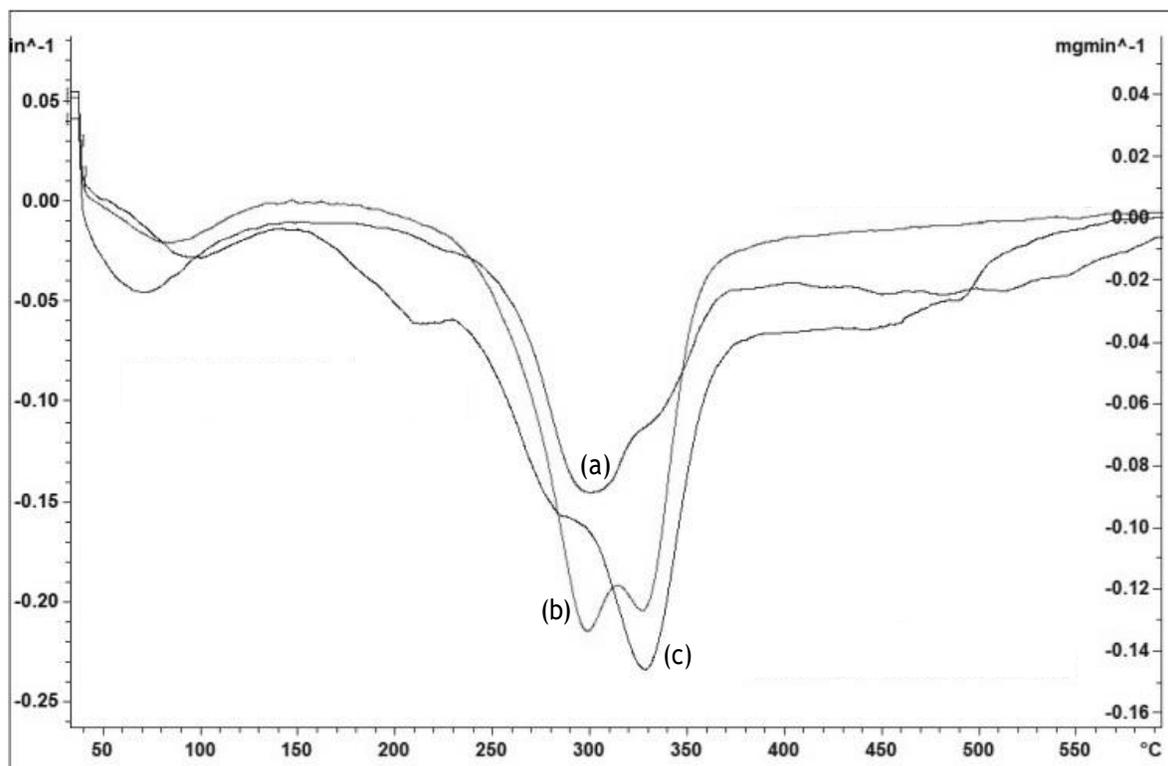


Figura 16. Análisis termogravimétrico de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave.

La quinta etapa se atribuyó a las cenizas derivadas de la degradación de polímeros complejos y sales inorgánicas presentes en los precursores, principalmente en la cascarilla de cebada y agave. Estos resultados son consistentes con los reportados por Gani y Naruse (2007) que sugieren que el comportamiento térmico de la biomasa depende de sus componentes, como el contenido de celulosa y lignina.

6.1.7 Espectroscopia de IR

El espectro FT-IR de los tres precursores comparado con el de celulosa es mostrado en la Figura 17. Se observa un gran número de bandas, donde se superponen las absorciones

características de la celulosa, hemicelulosas y la lignina, con preponderancia de las bandas de la celulosa, la cual es el componente mayoritario. La asignación de bandas está dada en la Tabla 21. Las bandas a 3425 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} para cascarilla de cebada, a 3425 cm^{-1} y 2918 cm^{-1} para olote de maíz, a 3424 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} para *Agave salmiana*, y a 3435 cm^{-1} y 2923 cm^{-1} para celulosa fueron observadas. La banda alrededor de 3400 cm^{-1} está debida a la tensión de enlace de hidrógeno enlazado a oxígeno O-H. La tendencia hidrofílica de los tres precursores estuvo reflejada en la banda de absorción ancha, la cual está relacionada a los grupos -OH presentes en los grupos de alcoholes alifáticos o aromáticos y presentes en sus principales componentes. La banda alrededor de 2900 cm^{-1} a la tensión simétrica y asimétrica de C-H de compuestos alifáticos saturados. Estas dos bandas de tensión son correspondientes a los fragmentos alifáticos en la celulosa y hemicelulosa. La banda a 2346 cm^{-1} fue observada para los tres precursores y a 2353 para celulosa. Por otro lado, la banda a 2106 cm^{-1} para cascarilla de cebada, a 2108 cm^{-1} para olote maíz, a 2102 cm^{-1} par *Agave salmiana*, y a 2111 cm^{-1} para celulosa fueron observadas.

En la región de enlace doble, una banda (hombro) a 1733 cm^{-1} para cascarilla de cebada, una a 1737 cm^{-1} para olote de maíz, a 1731 cm^{-1} para *Agave salmiana* y otra a 1722 cm^{-1} para celulosa están asignadas a la tensión de C=O de grupos acetilo y éster urónico de la hemicelulosa, o al enlace éster del grupo carboxílico de los ácidos ferúlico y *p*-cumárico de la lignina. La banda angosta en 1656 cm^{-1} para cascarilla de cebada, en 1643 cm^{-1} para olote de maíz y en 1635 cm^{-1} para *Agave salmiana* y celulosa son correspondientes a las aminas primarias. En este sentido, Bledzki *et al.* (2010) menciona que la frecuencia exacta de esta vibración depende de la naturaleza de los enlaces de hidrógeno implicados en el grupo C=O. Las bandas en el rango de $1375\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a las deformaciones simétrica y asimétrica de C-H en metilo y alcohol fenólico.

En la región de bandas de $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ representa las bandas de deformación y tensión de C-C más las de C-O más las de C=O en la celulosa y la lignina. Cascarilla de cebada, olote de maíz, *Agave salmiana* y celulosa mostraron la banda de absorción en 1053 cm^{-1} , 1063 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} y 1055 cm^{-1} , respectivamente. Esta banda ubicada en el rango de $1086\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ se asignó a la deformación del enlace C-O en alcoholes secundarios y éteres alifáticos. Una

banda angosta alrededor de 900 cm^{-1} (908 cm^{-1} para cascarilla de cebada, 899 cm^{-1} para olote de maíz, 917 cm^{-1} para *Agave salmiana*, a 873 cm^{-1} para celulosa) es indicativa de la frecuencia del grupo C-1 o de la frecuencia de anillo, y es característica de los enlaces β -glicosídicos entre las unidades de azúcares que componen a la estructura de la celulosa.

Como se observa, el contenido de constituyentes químicos de los tres precursores comparados con celulosa fue más o menos similar, pero con diferentes áreas de las bandas, que se asocia con diferentes cantidades. Asimismo, los espectros de FT-IR fueron difusos, con un fuerte solapamiento de las bandas, de modo que las diferencias espectrales entre ellos no estuvieron bien definidas, lo cual se puede atribuir a la gran complejidad de los diversos tipos de interacciones intermoleculares e intramoleculares presentes en los tres residuos lignocelulósicos.

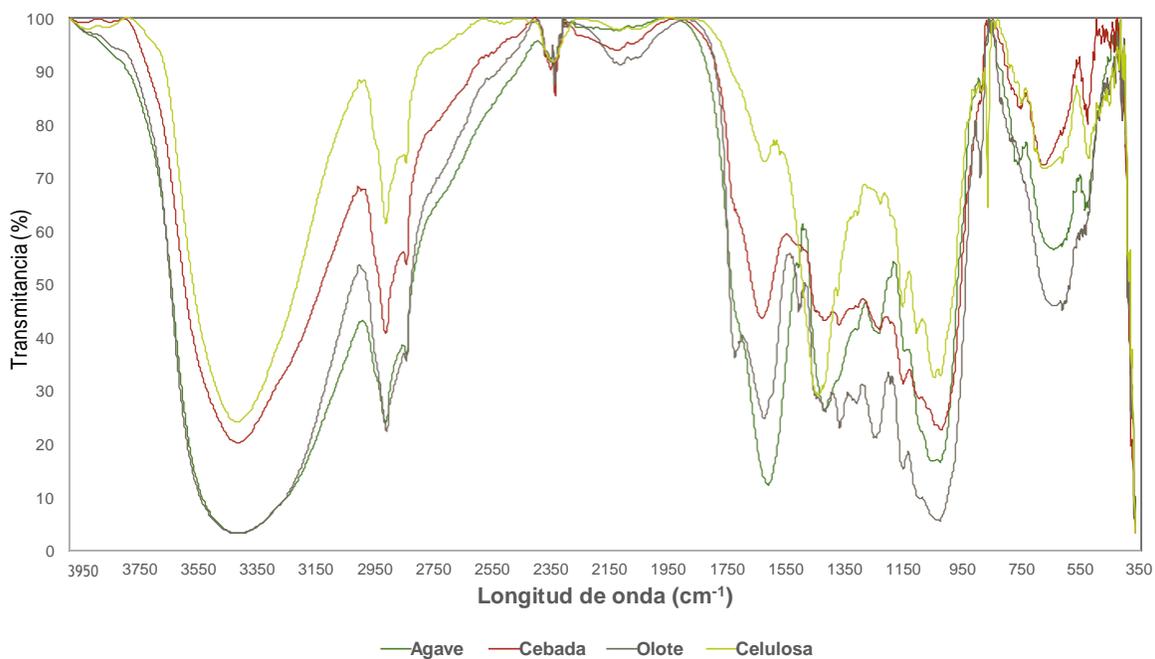


Figura 17. Espectro de FT-IR para los precursores, comparados con celulosa pura.

Tabla 21. FT-IR de cascarilla de cebada, olote de maíz, hojas de agave y celulosa pura.

Rango de bandas (cm ⁻¹)	Asignación	Cascarilla de cebada	Olote de maíz	Agave <i>salmiana</i>	Celulosa
3460-3400	Tensión de O-H	3425	3425	3424	3435
3000-2850	Tensión simétrica y asimétrica de C-H en grupos metilo y metileno	2919	2918	2919	2923
1738-1700	Tensión de C=O en acetilo y grupos éster urónicos o en el grupo carboxílico de los ácidos ferúlico y cumárico	1733	1737	1731	1722
1375-1350	Tensión de C-H de alcohol metílico y fenólico	1386	1383	1396	1344
1250-1200	Tensión de C-C más C-O más C=O	1251	1266	1265	1241
1086-1030	Deformación de C-O en alcohol secundario y éter alifático o aromático	1053	1063	1062	1055
	Deformación en el plano de C-H más la deformación de C-O en alcohol primario				
900-875	Frecuencia del grupo C-1 o frecuencia de anillo	908	899	917	873

6.1.8 Microscopía electrónica de barrido

Las Figuras 18a-c muestran la morfología de la superficie de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de agave, respectivamente. Se puede observar que los tres residuos lignocelulósicos tienen una estructura fibrosa y porosa, características que son adecuadas para obtener materiales carbonosos tales como carbones activados, ya que la biomasa se puede descomponer y quemar fácilmente (Ioannidou y Zabaniotou, 2007).

De acuerdo con la literatura, un buen precursor de carbón activado debe tener una estructura porosa y fibrosa, ya que, bajo esta condición, el oxígeno puede difundirse fácilmente dentro de la partícula durante el proceso de combustión, lo que ocasiona que el material volátil pueda liberarse gradualmente. Aunado a ello, la reactividad de los componentes químicos de los residuos lignocelulósicos durante la combustión se relaciona profundamente con la morfología del carbón activado que se obtenga (Gani y Naruse, 2007). A partir de esta observación, se establece que los tres residuos pueden ser potenciales precursores de carbones activados.

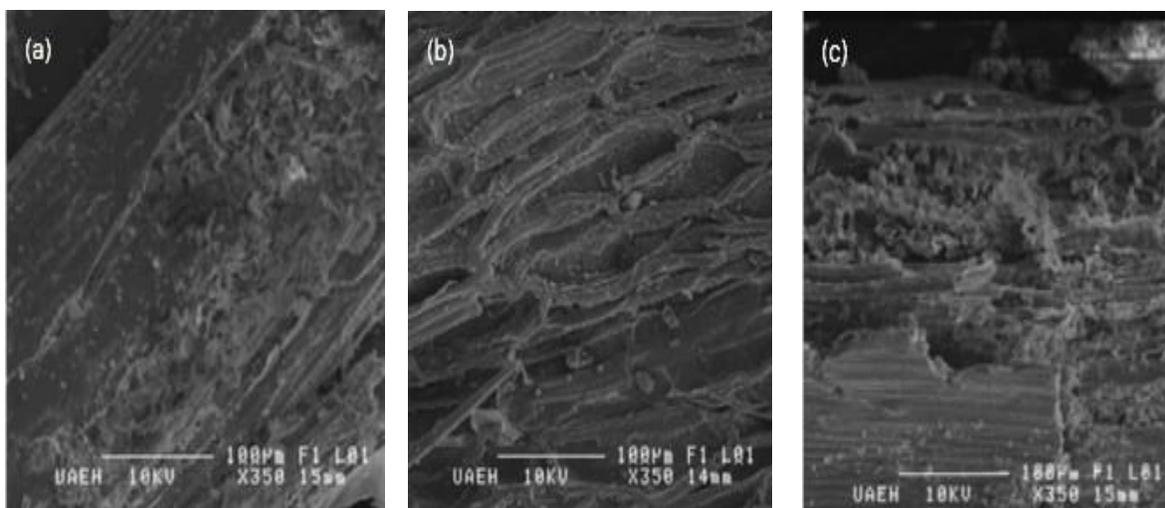


Figura 18. Morfología de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave.

6.1.9 Potencial zeta

El potencial zeta es un parámetro físico que puede ser utilizado para cuantificar el potencial eléctrico de la superficie de una partícula sólida (Li *et al.*, 2003). Los resultados de potencial zeta para los tres precursores de estudio se muestran en la Tabla 22. En este sentido, por mediciones del potencial zeta se determinó que la carga superficial de los tres precursores y sus carbones es aniónica debido a la presencia de grupos funcionales discutidos en sus respectivos espectros de infrarrojo. Se obtuvieron valores de -27.6 mV para cascarilla de cebada, de -30.92 mV para olote de maíz y de -22.0 mV para las hojas de agave. Puede observarse que el olote de maíz fue el que presentó el valor más alto de carga superficial aniónica, seguido por la cascarilla de cebada y en último lugar las hojas de agave. La variación explicación de estos valores se estudió tras llevar a cabo cada uno de los procesos de activación subsecuentes ya que se pretende que los materiales carbonosos obtenidos desarrollen cargas superficiales aniónicas para que sean efectivos en la adsorción de azul de metileno el cual es un colorante catiónico.

Tabla 22. Valores de potencial zeta de los precursores de estudio.

Precursor	Potencial Zeta (mV)
Cascarilla de cebada	-27.60±2.13
Olote de maíz	-30.92±1.68
Agave	-22.00±1.10

6.2 Pirólisis

6.2.1 Análisis de varianza (ANOVA) de la relación señal/ruido (S/R)

De acuerdo con el diseño ortogonal de Taguchi, se prepararon veintisiete carbones activados diferentes mediante pirólisis. En este sentido, la Tabla 23 muestra los resultados de rendimiento de carbón para cada experimento que se utilizaron para predecir las condiciones óptimas del proceso de pirólisis. Los resultados de rendimiento de carbón fueron del 16 al 34% para el carbón de cascarilla de cebada, del 3 al 18% para el carbón de olote y del 15 al 39% para el carbón de agave.

La relación S/R fue examinada mediante un ANOVA para determinar la significancia relativa de los datos de S/R obtenidos para los parámetros del proceso de pirólisis. De acuerdo con Kundu *et al.* (2014) el ANOVA permite determinar el impacto de las variables independientes en las variables dependientes en un análisis de regresión. En este sentido, los resultados del ANOVA para la relación S/R se muestran en la Tabla 24. Los efectos de los factores de control en la relación S/R de los rendimientos de carbón se pueden observar en la Figura 19.

Tabla 23. Diseño experimental de Taguchi del arreglo ortogonal L9 con los factores de ruido y el valor medio de rendimiento de carbón obtenido mediante pirólisis.

Arreglo de los Factores de Control					Arreglo del Factor Ruido		
Exp.	Factores de control				Rendimiento de carbón (%p/p)		
	Factor A (°C)	Factor B (min)	Factor C (g)	Factor D (cm ³ /min)	Cascarilla de cebada	Olotes de maíz	Hojas de agave
1	300	30	2	100	34.49	18.36	39.30
2	400	60	3	200	19.10	5.16	15.43
3	500	90	5	150	16.21	3.20	33.04
4	300	60	3	200	33.87	9.87	34.15
5	400	90	2	150	19.71	3.46	18.73
6	500	30	5	100	26.02	13.7	21.99
7	300	90	5	200	25.61	9.15	26.47
8	400	30	2	150	26.67	4.76	29.48
9	500	60	3	100	17.04	3.94	17.71

Tabla 24. ANOVA de la relación S/R para los rendimientos de carbón activado obtenidos mediante pirólisis.

Fuente	GL ^a	S ^b	V ^c	F	S ^d	P ^e (%)	Nivel promedio		
							Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Factor A (°C)	2	8.60	4.30				20.41	21.52	19.12
Factor B (min)	2	105.01	52.50	12.21	96.40	50.23	25.10	17.22	18.74
Factor C (g)	2	61.26	30.63	7.12	52.65	27.43	23.88	19.51	17.66
Factor D (cm ³ /min)	2	17.07	8.53	1.98	8.46	4.41	19.94	22.21	18.91
Error residual	2	8.60	4.30		34.40	17.93			

^a GL: grados de libertad.

^b S: desviación estándar.

^c V: varianza (S²).

^d S^d: desviación estándar recalculada al despreciar la varianza más pequeña.

^e P: porcentaje de contribución de cada factor.

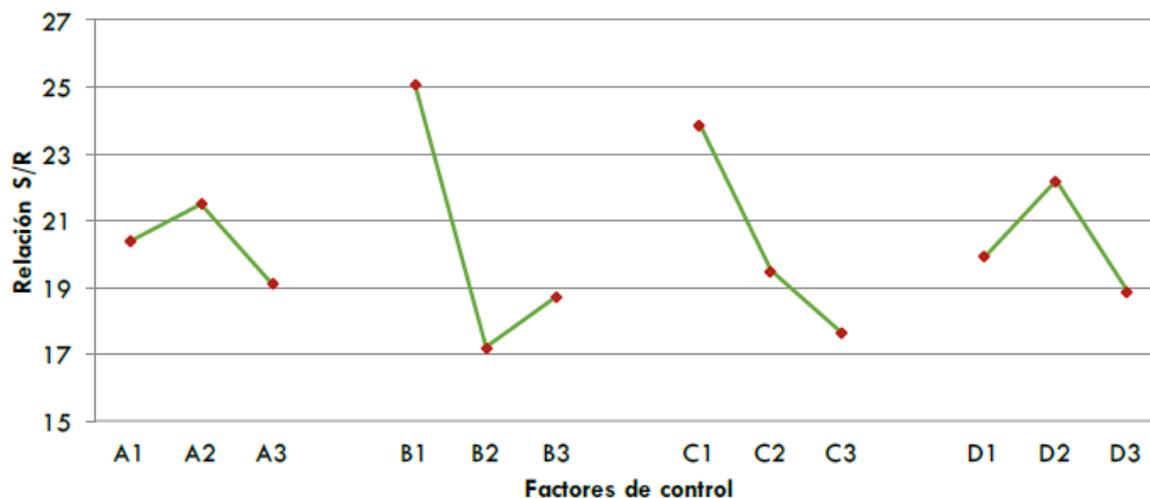


Figura 19. Efecto de los factores de control sobre la relación S/R del rendimiento de carbón activado obtenido mediante pirólisis.

El valor F indica el cálculo estadístico de los efectos del factor de control en la respuesta. En este sentido, el valor F mostrado se obtuvo comparando la varianza asociada con la varianza residual. Por tanto, el factor con el mayor valor de F es el factor de mayor importancia que afecta el rendimiento de carbón activado en el proceso de pirólisis. De acuerdo con Kirby (2006), una relación de F inferior a uno sugiere un efecto insignificante, un valor cercano a dos sugiere un efecto moderado y si la relación F es superior a cuatro los factores de control tienen un efecto fuerte y significativo en la respuesta. En este sentido, la Tabla 24 muestra que el tiempo de carbonización y la masa del precursor tienen un efecto significativo en la

preparación de carbón, mientras que la velocidad de flujo de N₂ y la temperatura de carbonización tienen un efecto moderado.

6.2.2 Optimización de los parámetros de proceso

En este estudio, el tipo de relación S/R "mayor mejor" se seleccionó como respuesta, ya que el rendimiento más alto de carbón activado siempre es deseable. Por tanto, la mayor relación S/R corresponde a las condiciones óptimas del proceso. La Tabla 24 muestra la relación S/R media para cada nivel de los factores de control, la cual se resumió como respuesta S/R. Como se puede observar en la Figura 19, la condición óptima para el proceso de pirólisis fue la siguiente:

- **Factor A: Temperatura de carbonización de 400 °C (nivel 2)**
- **Factor B: Tiempo de carbonización de 30 min (nivel 1)**
- **Factor C: Masa del precursor de 2 g (nivel 1)**
- **Factor D: Velocidad de flujo de nitrógeno de 150 cm³/min (nivel 2)**

Para el estudio adicional, se prepararon muestras de carbón activado mediante experimentos confirmatorios utilizando los niveles indicados para los factores de control obteniéndose los siguientes rendimientos de carbón en condiciones óptimas:

- **32.88±1.06% para carbón de cascarilla de cebada**
- **19.75±0.99% para carbón de olote de maíz**
- **31.14±1.72% para carbón de hojas de agave.**

6.2.3 Efecto de los factores de control en la obtención de carbón

De acuerdo con la literatura (Tripathi *et al.*, 2016) el proceso de pirólisis es uno de los más efectivos y eficientes para obtener energía en forma de carbón a partir de biomasa. Asimismo, se indica que es un proceso termoquímico en el cual la biomasa es térmicamente degradada en sus constituyentes químicos bajo condiciones de atmósfera inerte o bajo condiciones

estequiométricas muy bajas de oxígeno. Por tanto, las condiciones de operación son muy importantes en este proceso. Así, parámetros de proceso tales como la temperatura, presión, tiempo de reacción, tamaño de partícula, entre otros, son de suma importancia tanto para el rendimiento del carbón obtenido como para calidad de los productos de pirólisis. Por ello es importante discutir el efecto de los factores de control óptimos en la producción de carbón mediante pirólisis.

6.2.3.1 Efecto del tiempo de carbonización

La literatura menciona (Tripathi *et al.*, 2016) que bajas temperaturas con tiempos de carbonización prolongados son necesarias para mejorar la producción de carbón. También se indica que al incrementar los tiempos de carbonización se contribuye a la repolimerización de los constituyentes de la biomasa al proporcionarles tiempo suficiente para reaccionar. Por otro lado, si los tiempos de residencia son muy cortos la repolimerización de los constituyentes de la biomasa no se completa y por lo tanto los rendimientos de carbón serán disminuidos. En este sentido, el análisis de la relación S/R de los datos indicó que el nivel óptimo del tiempo de carbonización fue el nivel 1 correspondiente a 30 min (nivel más bajo).

Tras la experimentación se observó que un incremento en el tiempo de carbonización en combinación con temperaturas elevadas resultó en la disminución del rendimiento. Por tanto, resultó conveniente el menor tiempo de residencia en combinación con temperaturas moderadas para que la liberación de los componentes volátiles de los precursores sea gradual al mismo tiempo que las reacciones de repolimerización tienen lugar. En este sentido, la literatura menciona que el efecto del tiempo de residencia a menudo está dominado por la temperatura y la velocidad de calentamiento. Por lo tanto, para el proceso de pirólisis la condición del menor tiempo de carbonización queda justificada ya que está dominado por el efecto de la temperatura.

6.2.3.2 Efecto de la temperatura de carbonización

De acuerdo con lo reportado en la literatura (Tripathi *et al.*, 2016) respecto a este parámetro, un incremento de la temperatura en el proceso de pirólisis afecta el rendimiento de carbón de manera negativa, ya que con ello se promueve el craqueo térmico de los hidrocarburos pesados presentes en el precursor dando lugar al aumento de productos líquidos y gaseosos, y a la disminución del rendimiento de carbón. Así, el incremento de temperatura de 400 °C a 700 °C causó una reducción del 10% en el rendimiento de carbón para cáscara de avellanas (Pütün *et al.*, 1999) y una disminución del 17% para tallos de sésamo (Ateş *et al.*, 2004). Choi *et al.* (2012) recientemente también ha reportado la reducción en el rendimiento de carbón con el aumento de la temperatura de carbonización.

Aunado a lo anterior, a elevadas temperaturas el carbón formado, durante las reacciones primarias de la pirólisis, experimenta reacciones secundarias e incrementa la formación de productos gaseosos y líquidos. Por ello, las bajas temperaturas son adecuadas para obtener mayores rendimientos de carbón ya que a elevadas temperaturas la energía dada a la biomasa puede exceder la energía de cesación de enlace lo cual promueve la liberación de los componentes volátiles de la biomasa en forma de gases resultando en la obtención de menores rendimientos de carbón. Para efectos del proceso de pirólisis realizado en este estudio, la temperatura de 400 °C (nivel 2) queda justificada como la óptima ya que con ésta se logró obtener el mayor rendimiento de carbón en los tres precursores.

Investigaciones demuestran que la temperatura para la producción de carbón resulta una tarea difícil ya que la temperatura óptima para la alta producción de carbón depende de la naturaleza, composición y tipo de biomasa (Tripathi *et al.*, 2016). En este sentido, en los estudios de caracterización, se encontró que los tres precursores presentaron contenidos altos de celulosa con valores de 52.6% a 79.45%, así como contenidos bajos de lignina con valores entre el 15.58-26.46%.

Como se mencionó anteriormente, a bajas temperaturas de carbonización la descomposición gradual de los componentes del precursor tiene lugar mientras que a altas temperaturas la

ocurre una rápida volatilización. En este sentido, la literatura indica que a elevadas temperaturas la celulosa se conduce a la formación de productos volátiles mientras que a bajas temperaturas (450-600 °C) se conduce a la formación de carbón ya que la celulosa se degrada a anhidrocelulosa, la cual es bastante estable, resultando en la alta producción de carbón. Por lo anterior, la temperatura de 400 °C resultó óptima para el proceso de pirólisis.

6.2.3.3 Efecto de la velocidad de flujo de nitrógeno

La velocidad del flujo de gas de arrastre es otro parámetro que influye en el proceso de pirólisis. Así, cantidades de moderadas a altas de vapores son formadas durante este proceso y si estos vapores no son purgados del sistema, ellos pueden involucrar en sí mismos reacciones secundarias que pueden cambiar la naturaleza y composición de los productos obtenidos.

De acuerdo con la revisión de Tripathi *et al.* (2016), gran número de estudios mencionan el efecto de la velocidad de flujo de gas de arrastre en la distribución de los productos de pirólisis. Así Zhang *et al.* (2009) observaron una pequeña disminución en el rendimiento de carbón del 24.4% al 22.6% con el incremento de la velocidad de flujo de nitrógeno de 1.2 a 4.5 L/min. Del mismo modo, Erts y Alma (2010) observaron que el aumento del flujo de nitrógeno de 50 a 400 mL/min redujo el rendimiento de carbón de 28.48% a 27.21%. Resultados similares han sido mencionados por Pütün *et al.* (1999), Demiral y Ayan (2011) y Choi *et al.* (2012).

Los estudios anteriores muestran que el aumento en la velocidad del flujo de nitrógeno reduce el rendimiento de carbón durante la pirólisis; sin embargo, también se ha observado que el efecto no es muy marcado. Así, un aumento en la velocidad de flujo de gas expulsa los vapores fuera de la zona de reacción resultando en el acortamiento del tiempo de residencia de los vapores liberados. En este sentido, la literatura indica que la reducción del tiempo de residencia de los vapores liberados, no permite que los componentes volátiles de la biomasa inicien el proceso de repolimerización por lo que son expulsados rápidamente ocasionando que el rendimiento de carbón disminuya.

Para efectos de este estudio, el análisis de la relación S/R de los datos indicó que la condición óptima para la velocidad de flujo de nitrógeno es 150 cm³/min (nivel 2). Esta condición resulta adecuada para el proceso de pirólisis, ya que de acuerdo con los estudios de Sensoz y Angin (2008), durante la pirólisis de semillas de cártamo se observó que el rendimiento de carbón disminuyó inicialmente con el aumento de la velocidad del flujo de nitrógeno; no obstante, una vez que el flujo de nitrógeno excedió los 100 cm³/min el rendimiento de carbón permaneció casi constante. Aunado a esto, Zhang *et al.* (2009) encontró que no hay un cambio notable en el rendimiento de carbón al aumentar la velocidad de flujo de nitrógeno por encima de 2.3 L/min. Así, los estudios de Beis y Koc (2001) y Pütün *et al.* (2002) también encontraron que no hay un cambio significativo en el rendimiento al incrementar la velocidad de flujo de nitrógeno por encima de los 50 cm³/min. Estos resultados indican que una velocidad baja de flujo de nitrógeno es suficiente para expulsar la mayor parte de los vapores fuera de la zona de reacción resultando en altos rendimientos de carbón. Con esto se justifica que la velocidad óptima de flujo de nitrógeno encontrada es la adecuada y es posible establecer que no son necesarias velocidades altas del flujo de nitrógeno para obtener altos rendimientos de carbón.

6.2.3.4 Efecto de la masa del precursor

En relación al efecto de la masa, en este estudio se encontró que 2 g resultaron como condición óptima para obtener el mayor rendimiento de carbón. Esta condición, considerando lo mencionado en párrafos anteriores, es el nivel más bajo de este factor de control. Puede justificarse que, con esta cantidad de precursor, la liberación de los componentes volátiles es adecuada en combinación con un tiempo de carbonización corto (30 minutos). Por tanto, se puede establecer esta conjetura para la justificación de esta condición. Asimismo, es importante mencionar que la cantidad de precursor no es un factor de gran importancia como los tres anteriores.

6.2.3.5 Efecto de la velocidad de calentamiento

La velocidad de calentamiento juega un papel importante en la pirólisis de biomasa, ya que influye en la naturaleza y composición del producto final (Triphati *et al.*, 2016). De acuerdo con esto, a bajas velocidades de calentamiento la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones secundarias de pirólisis puede ser descartada o reducida. Bajas velocidades de calentamiento también aseguran que ningún craqueo térmico de biomasa tenga lugar, lo que resulta en el aumento del rendimiento de carbón.

En contraste con lo anterior, altas velocidades de calentamiento promueven la fragmentación de biomasa incrementando el rendimiento de productos gaseosos y líquidos, limitando así la posibilidad de formación de carbón. En este estudio se utilizó una velocidad constante de calentamiento de 20 °C/min, la cual de acuerdo a los estudios realizados por Aysu y Kacuhk (2013), Angin (2013) y Sensoz y Angin (2008), quienes reportaron la disminución en el rendimiento de carbón durante la pirólisis de biomasa con el incremento de la velocidad de calentamiento de 30 a 50 °C/min para diferentes rangos de temperatura ubicados entre 400 y 600 °C. Por tanto, la velocidad de calentamiento utilizada en este estudio es adecuado ya que es relativamente baja, según los estudios mencionados, ya que altas velocidades de calentamiento causan una rápida transferencia de calor a la biomasa, lo cual resulta en una rápida fragmentación de los componentes de la biomasa que se traduce en productos volátiles.

6.2.4 Caracterización de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas

6.2.4.1 Análisis proximal

De acuerdo con Nieto-Delgado *et al.* (2011) para considerar una materia prima como un precursor para producir carbón debe poseer ciertas características tales como bajo costo, disponibilidad, alto contenido de carbono, bajos contenidos de compuestos inorgánicos y la existencia de una porosidad natural.

La Tabla 25 muestra los resultados de análisis proximal comparados con los precursores. Como se muestra, el contenido de humedad de los precursores fue prácticamente el mismo, alrededor del 7%, y para los carbones fue menor al 4%. Tripathi *et al.* (2016) mencionan que bajos contenidos de humedad son recomendables para la producción de carbón activado ya que no sólo reduce la energía térmica, sino que también reduce el tiempo requerido para el proceso. Específicamente, los precursores lignocelulósicos con más del 30% de humedad no son adecuados para la pirólisis ya que la mayor cantidad de energía suministrada a la biomasa se usaría en la eliminación de la humedad presente en ella y el resto se usaría para aumentar su temperatura. También indican que una cantidad significativa de humedad (más del 40%) reduce la velocidad de calentamiento, lo que resulta en más tiempo para alcanzar la temperatura del proceso. Demirbas (2004) y Xiong *et al.* (2013) observaron que el aumento en el contenido de humedad en la pirólisis de madera y lodo de aguas residuales, respectivamente, disminuye el rendimiento del carbón. Por lo tanto, el contenido de humedad de los tres precursores de este estudio fue adecuado para la producción de carbón en condiciones óptimas.

El contenido de ceniza es otro parámetro importante en la producción de carbón activado ya que define la calidad del precursor en la combustión determinando el contenido de materia incombustible y está relacionado con la disolución de sales que generan problemas de contaminantes en medios acuosos cuando se utiliza el carbón activado. (Nieto-Delgado *et al.*, 2011). Por lo tanto, es preferible un bajo contenido de cenizas ya que podría afectar negativamente los rendimientos de carbón (Pereira *et al.*, 2014). En esta investigación, el contenido de cenizas de los precursores es inferior al 10% y es aceptable para la producción de carbones activados. Por el contrario, el contenido de cenizas de los carbones de cascarilla de cebada y de agave fue el mismo, alrededor del 33%. Sin embargo, el contenido de ceniza del carbón de cascarilla de cebada fue mayor, alrededor del 45%. En este caso, se estableció que el rendimiento del carbón de cascarilla de cebada está enmascarado por el alto contenido de compuestos inorgánicos. Esto se atribuye al hecho de que la cebada al pertenecer a la familia de las gramíneas tiene una tendencia natural a absorber una gran cantidad de silicio, el cual se concentra después del tratamiento térmico (Espino *et al.*, 2014).

Tabla 25. Análisis proximal de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de pirólisis y precursores.

Materia prima	Carbono Fijo (%p/p)		Materia Volátil (%p/p)		Cenizas (%p/p)		Humedad (%p/p)	
	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón
Cebada	4.86	29.27	79.84	22.84	7.91	45.63	7.38	2.26
Olote	6.09	48.96	84.46	32.98	2.54	14.54	6.91	3.52
Agave	10.65	38.72	79.30	33.60	9.92	24.79	7.38	2.89

En cuanto al contenido de materia volátil, este es otro parámetro importante porque proporciona una indicación de la reactividad y la facilidad de ignición de un material orgánico (Canales-Flores y Prieto-García, 2016). En este estudio, se encontraron contenidos altos de volátiles en los precursores con valores del 79% al 84%. Estos valores son muy adecuados para la pirólisis del proceso ya que la liberación gradual y controlada de materia volátil resulta en el enriquecimiento de carbono (Canales-Flores y Prieto-García, 2016). Por el contrario, contenidos de materia volátil de 22% a 33% se determinaron para los carbones. Puede observarse que estos resultados son más bajos que los de las materias primas. Esta tendencia era de esperarse ya que la pérdida gradual y controlada de materia volátil en condiciones óptimas, produjo el enriquecimiento de carbono en el carbón obtenido, principalmente en los carbones de olotes de maíz (48.96%) y de hojas de agave (38.72) como se muestra en la Tabla 25. El carbón de cascarilla de cebada mostró el menor enriquecimiento de carbono debido a su alto contenido de material inorgánico.

6.2.4.2 Análisis elemental

Investigadores reportan que el contenido de carbono de los precursores de carbón activado se encuentra en el rango de 40-90% (Nieto-Delgado *et al.*, 2011). En este sentido, la Tabla 26 muestra que el carbón de cascarilla de cebada tuvo 44.07, el de olote 68.21% y el de hojas de agave 56.18%. Como puede observarse estos valores al ser comparados con los obtenidos para las materias primas son superiores, principalmente para olote y agave, y en menor medida para cascarilla de cebada. El mismo comportamiento se presentó en el contenido de H, N y O. Valores entre 1.92-3.12% para H, 0.02-2.07% de N, y 28.31-51.94% de O fueron observados en el análisis de los carbones resultantes de pirólisis. Por tanto, los carbones

obtenidos en el presente estudio son buenos candidatos para el subsecuente proceso de activación.

Tabla 26. Análisis elemental de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de pirólisis y precursores.

Materia prima	%C		%H		%N		%O	
	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón
Cebada	42.08	44.07	6.32	1.92	0.65	2.07	50.95	51.94
Olote	43.93	68.21	6.12	3.12	0.58	0.36	49.37	28.31
Agave	44.63	56.18	5.83	3.0	0.02	0.20	49.52	40.62

6.2.4.3 Espectroscopía de IR

Los espectros FT-IR de carbón de cascarilla de cebada, carbón de olote y carbón de hojas de agave, son mostrados en la Figura 20. Las bandas a 3460 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} para carbón de cascarilla de cebada, a 3432 cm^{-1} y 2923 cm^{-1} para carbón de olote de maíz, a 3434 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} para carbón de hojas de agave fueron observadas. La banda alrededor de 3400 cm^{-1} se asignó a la tensión de enlace de hidrógeno enlazado a oxígeno O-H. La banda alrededor de 2900 cm^{-1} fue asignada a la tensión simétrica y asimétrica de C-H de compuestos alifáticos saturados. Estas dos bandas de tensión son correspondientes a los fragmentos alifáticos presentes en los materiales carbonosos obtenidos.

Las bandas en el rango de $1375\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a las deformaciones simétrica y asimétrica de C-H en metilo. Las bandas ubicadas a 1458 cm^{-1} para carbón de cebada, de $1379\text{ a }1053\text{ cm}^{-1}$ para el carbón de olote, y de $1418\text{ a }1059\text{ cm}^{-1}$ para el carbón de agave, son representativa de las vibraciones de deformación y tensión de C-C en anillos aromáticos, más las de C-O y C-H. Esta región de bandas es indicativa del enriquecimiento en carbono de los tres precursores tras el tratamiento térmico bajo condiciones óptimas, lo cual es consistente con lo reportando por Bohli *et al.* (2015). Particularmente, en el espectro de carbón cascarilla de cebada se observa que esta señal es poco intensa. Esto explica el poco enriquecimiento de carbono en este precursor, el cual fue de 42.08% a 4.07%. En contraste, los espectros de carbón de olote y agave presentaron un gran número de bandas en la región descrita, lo cual

se corrobora con el incremento en el porcentaje de carbono de 43.93% a 68.21% para el olote y de 44.63 a 56.18% para el agave.

La banda angosta alrededor de 900 cm^{-1} (908 cm^{-1} para cascarilla de cebada, 899 cm^{-1} para olote de maíz, 917 cm^{-1} para agave), la cual es indicativa de la frecuencia del grupo C-1 y característica de los enlaces β -glicosídicos entre las unidades de azúcares que componen a la estructura de la celulosa, desapareció para los tres materiales carbonosos obtenidos como resultado de la pirólisis.

Las bandas a 792 , 689 y 536 cm^{-1} para carbón de olote, y a 873 y 689 cm^{-1} para carbón de agave son indicativas de la deformación del enlace C-H. Adicionalmente, se observa que esta región de bandas, característica de la celulosa, presentó cambios evidentes en los tres materiales carbonosos. Es importante señalar que el espectro del carbón de cebada difiere de los otros dos, observándose tres bandas intensas, una a 1091 cm^{-1} , otra a 796 cm^{-1} y una a 450 cm^{-1} , de las cuales las dos primeras son indicativas de la vibración del enlace Si-O-Si, y la tercera de la flexión de los enlaces O-Si-O (Shen *et al.*, 2014). Estas bandas son consistentes con las reportadas por Azizi *et al.* (2013), quienes mencionan que en el espectro FTIR para la cascarilla de cebada, las bandas de vibración y tensión de Si-O-Si aparecen en las regiones de $420\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ y de $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. La presencia de estas bandas en el carbón de cascarilla de cebada se debe a que tras el proceso de pirólisis, el contenido de cenizas se concentró, específicamente de 7.91% en el precursor a 45.63% en el carbón. Este hallazgo es consistente con los hallazgos de Azizi *et al.* (2013) y Shen *et al.* (2014), quienes reportan contenidos de sílice del 80% para cascarilla de cebada y del 60% para cascarilla de arroz como componente principal, respectivamente.

Como pudo notarse, el contenido de constituyentes químicos de los tres precursores comparados con sus respectivos carbones fue modificado en el proceso de pirólisis, observándose la desaparición de las bandas características de la celulosa y hemicelulosas. Los espectros de los carbones de olote y agave fueron similares, mostrando bandas de tensión y deformación de enlaces C-C, C=C y C-H, mismas que corroboran el enriquecimiento de carbono tras el tratamiento térmico. Esto es indicativo del rompimiento de enlaces de las

moléculas de celulosa y hemicelulosa de los precursores durante la pirólisis y de la conversión del material vegetal en carbono fijo. Por el contrario, el espectro para el carbón de cascarilla de cebada mostró como señales principales a las bandas de deformación y tensión del enlace Si-O-Si, las cuales corroboran el alto contenido de material inorgánico determinado en su análisis proximal.

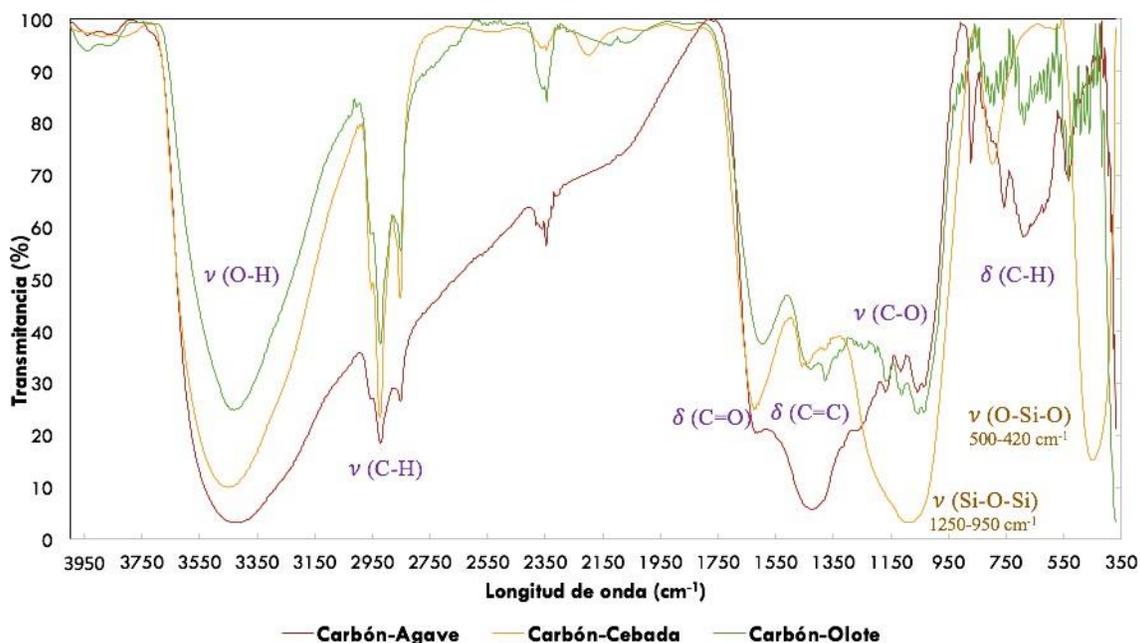


Figura 20. Espectro de FTIR de carbones activados obtenidos mediante pirólisis.

6.2.4.4 Microscopía electrónica de barrido

Los cambios morfológicos de las muestras de biomasa después de la pirólisis fueron observados por microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 21a-c muestran la morfología de superficie de los carbones de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de agave. Se observó que el carbón preparado a partir de cebada (Figura 21-a) muestra partículas erosionadas compuestas por una gran cantidad de canales en su sección longitudinal y algunas partículas más pequeñas adheridas a su superficie. Para el carbón de olote, la Figura 21-b muestra canales en la sección longitudinal de las fibras de formas irregulares con pequeños orificios de tamaño irregular y la presencia de partículas más pequeñas adheridas a su superficie que se produjeron como resultado de la combustión del precursor. En la Figura 21-c, se puede apreciar que en el carbón de agave se obtuvieron canales en la sección

longitudinal de formas regulares y tamaños irregulares. A partir de los resultados de observación de las microfotografías de los tres carbones, se establece que, aunque fueron obtenidos bajo las mismas condiciones, su morfología depende fuertemente de la composición química del precursor. Así, los tres materiales mostraron la formación de estructuras megaporosas significativas (diámetro de poro $>10\ \mu\text{m}$) en la sección transversal de las fibras.

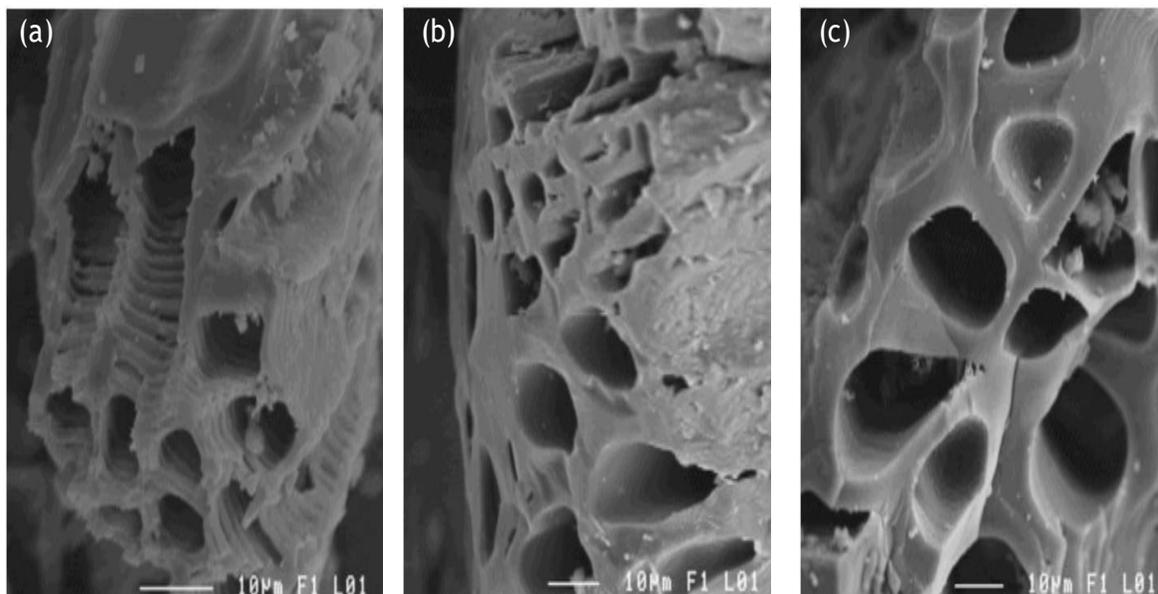


Figura 21. Microfotografías de los carbones activados de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante pirólisis.

Los cambios físicos observados durante la degradación térmica de las tres fibras se pueden relacionar con la estructura y disposición de sus constituyentes tales como celulosa, hemicelulosas y lignina. En este sentido, el análisis de los precursores mostró que la cascarilla de cebada está compuesta de 67% de celulosa, 82% de holocelulosa (total de carbohidratos poliméricos entendida como la suma de celulosa y hemicelulosas) y 26% de lignina; los olotes de maíz de 53% de celulosa, 82% de holocelulosa y 15% de lignina; y las hojas de agave de 83% de celulosa, 79% de holocelulosa y 16% de lignina. De acuerdo con Nieto-Delgado y Rangel-Méndez (2013), estos componentes se distribuyen en distintas capas de biopolímeros como se muestra en la Figura 22. Así, la lamela media está constituida principalmente por lignina y las paredes celulares están formadas por cadenas de celulosa y hemicelulosas que forman agregados filiformes conocidos como microfibrillas.

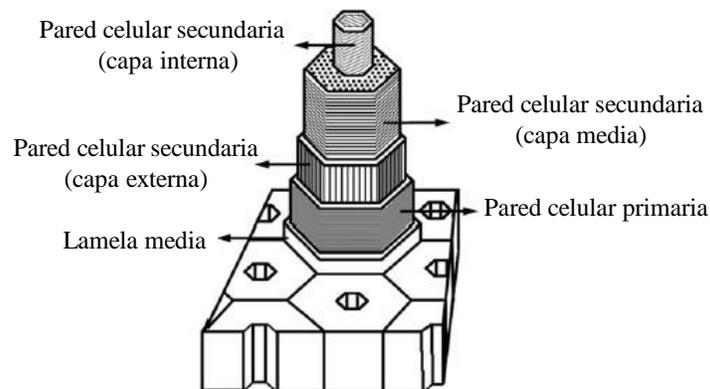


Figura 22. Estructura morfológica de una fibra vegetal, conformada por diversas estructuras de pared celular (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

Investigaciones relacionadas a la degradación térmica de los biopolímeros han encontrado que la lignina tiene una temperatura de degradación elevada (280-500 °C) en comparación con la celulosa (240-350 °C) y las hemicelulosas (200-260 °C) (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). En este sentido, el análisis de las muestras carbonizadas revela una estructura de panal en los tres materiales formada por la capa de lamela media restante y por la celulosa y hemicelulosa carbonizadas (Figura 21).

6.2.4.5 Difracción de rayos X

En las Figuras 23a-c se muestran los patrones de difracción de rayos X de los tres materiales carbonosos obtenidos. En los patrones de difracción de los tres carbones se observa la respuesta amorfa a partir de $2\theta=10^\circ$ como resultado del tratamiento térmico formando un pico ancho que puede ser atribuido a la formación de estructuras gráficas entrecruzadas que forman la estructura porosa del carbón activado. Este hallazgo indica la presencia de interfaces carbón-poro en los carbones, lo cual es consistente con lo reportado por Prías-Barragán *et al.* (2011). Los picos para 2θ alrededor de 28° y 41° se observaron en los carbones de cascarilla de cebada y olotes de maíz, lo cuales corresponden al pico (002) y al pico (100) de la estructura de grafito, respectivamente. De acuerdo con Duen *et al.* (2016), la presencia de estos picos es indicativa de procesos de grafitación ocurridos durante la pirólisis. Por lo tanto, se puede establecer que la grafitización fue moderada ya que los picos no están bien definidos. Los mismos autores también explican que el pico ancho en (002) podría ser el resultado del desarrollo incompleto de estructuras microcristalinas, y el pico

pequeño ubicado en (100) puede atribuirse a las capas de grafito desordenadas que se formaron durante el tratamiento térmico. Este segundo pico fue más intenso en el carbón de olote (Figura 23-b), seguido por el carbón de agave (Figura 23-c) y prácticamente nulo en el carbón de cascarilla de cebada (Figura 23-a). Por lo tanto, los picos obtenidos en los difractogramas son indicativos de la formación de capas de grafito como microcristales en los materiales carbonosos, principalmente en los de olote y agave.

Por otro lado, el patrón de difracción del carbón de cascarilla de cebada muestra picos el rededor de 21° de 2θ que se asocian con la presencia de SiO_2 amorfo (Music *et al.*, 2011; Shen *et al.*, 2014). Aunado a lo anterior, picos en 24.5° correspondiente a aluminosilicatos, 29° para silicato cálcico hidratado, 30° para óxidos de hierro y potasio, y en 35° y 42° para óxidos de hierro también fueron observados principalmente en el carbón de cascarilla de cebada. Esto representa un hallazgo claro y consistente de que en este último material predominan constituyentes inorgánicos como parte de sus componentes químicos.

6.2.4.6 Análisis termogravimétrico

Como resultado representativo del análisis termogravimétrico DTGA, las Figuras 24a-c muestran los perfiles de descomposición térmica para los carbones obtenidos. El eje vertical representa la fracción de disminución de masa. En dichos perfiles se observó un pico endotérmico muy discreto a temperaturas inferiores a 100°C , que se atribuyó a la evaporación de agua. Cabe señalar que no se observó el pico correspondiente a la degradación de celulosa y hemicelulosa en los tres materiales obtenidos. Esta es una diferencia importante en relación con el perfil de descomposición térmica de los precursores. Finalmente, se observaron fluctuaciones que entre 450 y 550°C en las tres curvas de descomposición térmica que pueden atribuirse a la descomposición de lignina remanente de los precursores ya que este compuesto tiene alta estabilidad térmica. Este pico fue más intenso en el carbón de agave ya que su precursor presentó el mayor contenido de lignina como se muestra en su análisis proximal. Por lo tanto, la temperatura seleccionada para llevar a cabo el proceso de carbonización de las muestras para producción de carbón, 400°C , está de acuerdo con el perfil de transformación térmica de los materiales lignocelulósicos empleados.

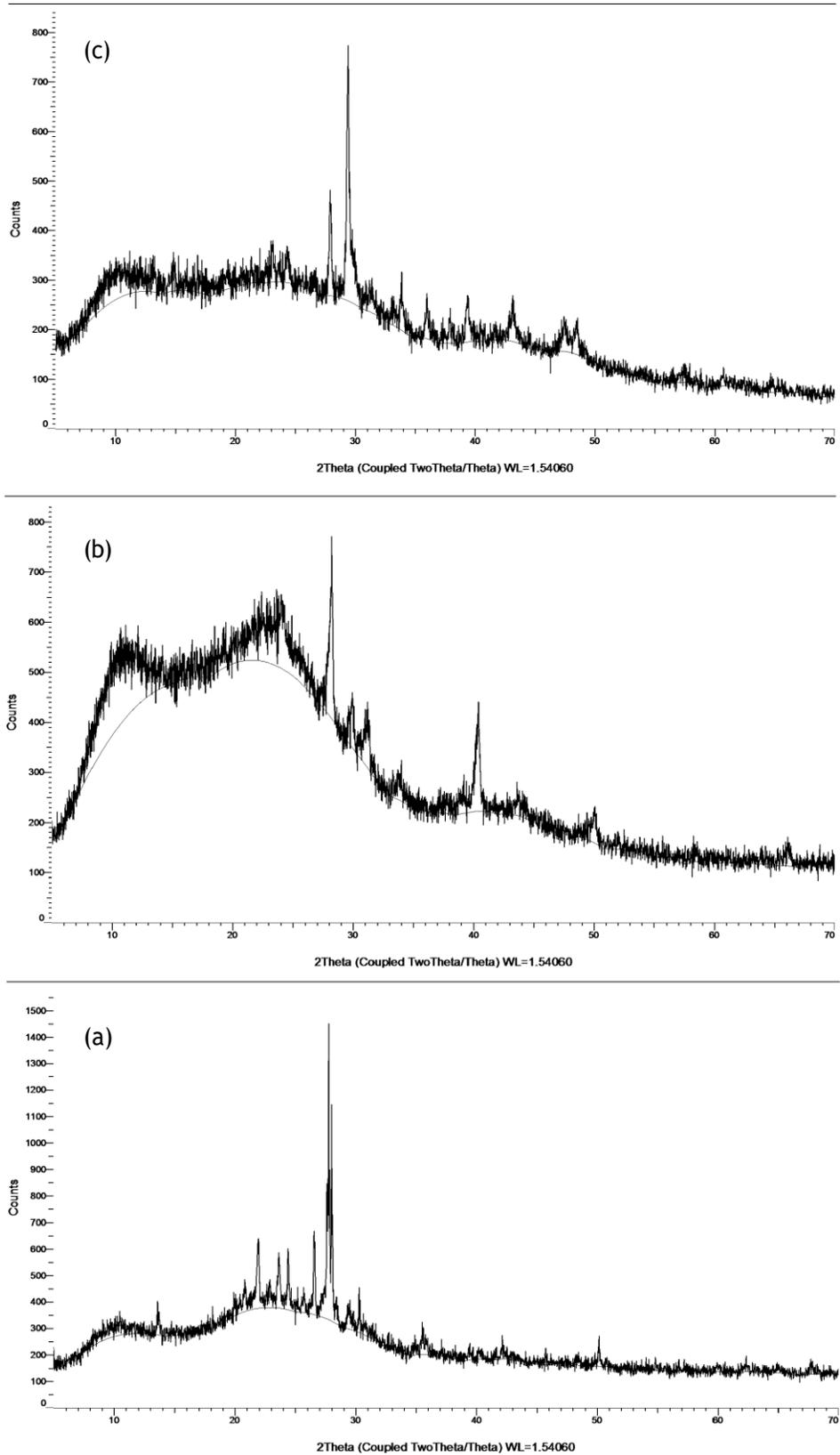


Figura 23. Patr3n de DRX de carb3n de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de ma3z y (c) hojas de agave obtenidos mediante pir3lisis.

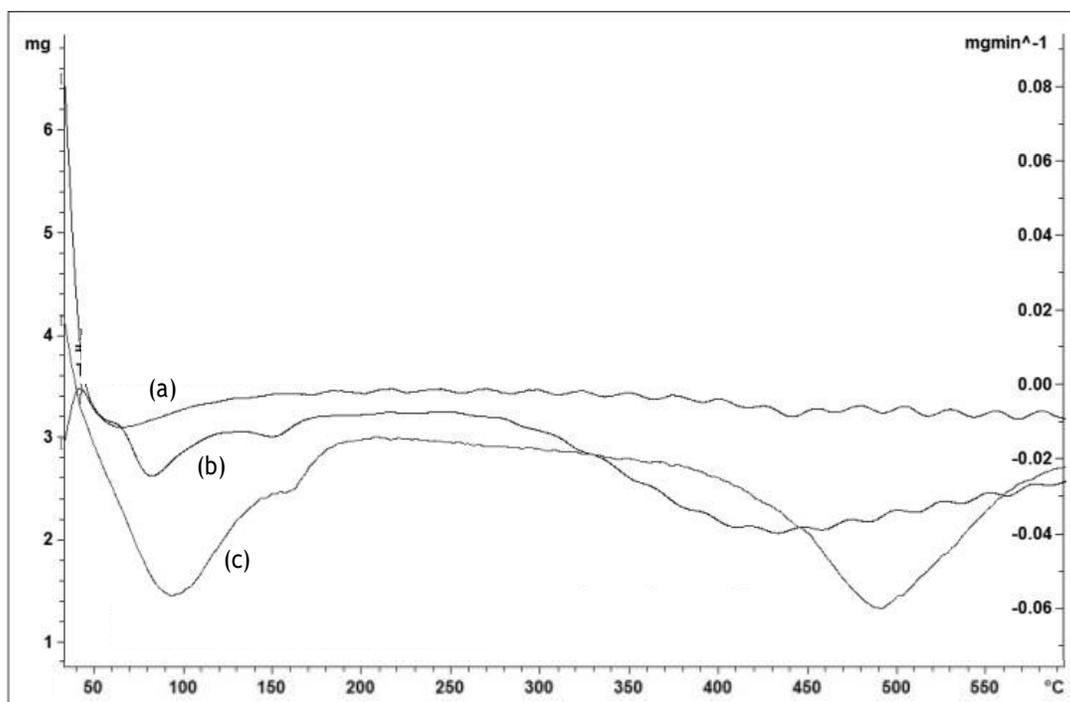


Figura 24. Análisis termogravimétrico de carbón de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante pirólisis.

6.2.4.7 Potencial zeta

Por mediciones del potencial zeta se determinó que la carga superficial de los tres precursores y sus carbones es aniónica, obteniéndose valores de -27.6 mV para cascarilla de cebada y de -34.4 mV para su carbón, de -30.92 mV para olote y de -48.02 mV para su carbón, y valores de -22.0 mV para agave y -29.0 para su carbón. Puede observarse que el carbón de olote fue el que presentó el valor más alto de carga superficial aniónica tras el proceso de pirólisis, seguido por el carbón de agave y en último lugar el de cascarilla de cebada.

La variación obtenida en los valores de potencial zeta se puede correlacionar con la relación carbono/oxígeno. Así, la Tabla 27 muestra que la relación C/O se incrementó en los carbones de olote y agave y fue prácticamente nula en el carbón de cascarilla de cebada. El aumento en la relación C/O en los carbones de olote y agave se atribuye al enriquecimiento en carbono observado después del tratamiento térmico, el cual que se relaciona directamente con la presencia estructuras aromáticas policíclicas (sistema de electrones π deslocalizados) que contribuyen a la presencia de cargas superficiales aniónicas en estos materiales.

Asimismo, el aumento del potencial zeta aniónico obtenido en los materiales también se atribuye a la eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno ácido presentes en la celulosa, hemicelulosas y lignina (expuestos anteriormente) de sus precursores, y a la consolidación de estructuras grafíticas ricas en electrones π deslocalizados, lo cual en conjunto da como resultado carbones mayoritariamente básicos y con cargas superficiales aniónicas. Cabe señalar que, este comportamiento no se observó en el carbón de cebada debido alto contenido de material inorgánico constituido principalmente por óxidos amorfos de silicio los cuales son ligeramente ácidos.

A partir de estos resultados se establece que para el proceso de pirólisis se obtuvieron carbones con cargas superficiales aniónicas y por lo tanto pueden ser efectivos para procesos de adsorción de moléculas o iones cargados positivamente.

Tabla 27. Valores de potencial zeta y relación C/O de los carbones activados obtenidos mediante pirólisis comparados con los precursores de estudio.

Materia prima	Potencial Zeta (mV)		Relación Carbono/Oxígeno	
	Precursor	Pirólisis	Precursor	Pirólisis
Cascarilla de cebada	-27.60±2.13	-34.40±1.28	0.82	0.84
Olote de maíz	-30.92±1.68	-48.02±1.43	0.89	2.41
<i>Agave</i>	-22.00±1.10	-29.00±1.62	0.90	1.38

6.3 Activación química con H₃PO₄

6.3.1 Análisis de varianza (ANOVA) de la relación señal/ruido (S/R)

De acuerdo con el diseño ortogonal de Taguchi, se prepararon veintisiete carbones activados diferentes mediante activación química. En este sentido, la Tabla 28 muestra los resultados de rendimiento de carbón para cada experimento que se utilizaron para predecir las condiciones óptimas del proceso de activación química. Los resultados de rendimiento de carbón fueron del 70 al 82% para el carbón de cascarilla de cebada, del 47 al 62% para el carbón de olote y del 43 al 81% para el carbón de agave.

La relación S/R fue examinada mediante un ANOVA para determinar la significancia relativa de los datos de S/R obtenidos para los parámetros del proceso de activación química. De acuerdo con Kundu *et al.* (2014) el ANOVA permite determinar el impacto de las variables independientes en las variables dependientes en un análisis de regresión. En este sentido, los resultados del ANOVA para la relación S/R se muestran en la Tabla 29. Los efectos de los factores de control en la relación S/R de los rendimientos de carbón se pueden observar en la Figura 25.

Tabla 28. Diseño experimental de Taguchi del arreglo ortogonal L9 con los factores de ruido y el valor medio de rendimiento de carbón obtenido mediante activación química.

Arreglo de los Factores de Control					Arreglo del Factor Ruido		
Exp.	Factores de control				Rendimiento de carbón (%p/p)		
	Factor A (%)	Factor B (min)	Factor C (°C)	Factor D (cm ³ /min)	Cascarilla de cebada	Olotes de maíz	Hojas de agave
1	30	30	300	100	81.99	62.05	57.89
2	60	60	400	200	81.99	62.38	43.48
3	85	90	500	150	78.35	49.79	55.51
4	30	60	400	200	73.27	47.72	54.75
5	60	90	300	150	77.08	61.33	50.10
6	85	30	500	100	70.63	51.73	56.08
7	30	90	500	200	74.18	21.71	81.30
8	60	30	300	150	76.21	61.67	53.28
9	85	60	400	100	73.44	50.67	44.97

Tabla 29. ANOVA de la relación S/R para los rendimientos de carbón activado obtenidos mediante activación química.

Fuente	GL ^a	S ^b	V ^c	F	S ^d	P ^e (%)	Nivel promedio		
							Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Factor A (%)	2	5.76	2.88	1.77	2.5	12.59	35.54	35.26	33.72
Factor B (min)	2	3.26	1.63				34.03	35.48	35.01
Factor C (°C)	2	5.31	2.65	1.63	2.04	10.3	35.78	34.83	33.90
Factor D (cm ³ /min)	2	5.52	2.76	1.69	2.26	11.37	35.44	33.73	35.35
Error residual	2	3.26	1.63						

^a GL: grados de libertad.

^b S: desviación estándar.

^c V: varianza (S²).

^d S': desviación estándar recalculada al despreciar la varianza más pequeña.

^e P: porcentaje de contribución de cada factor.

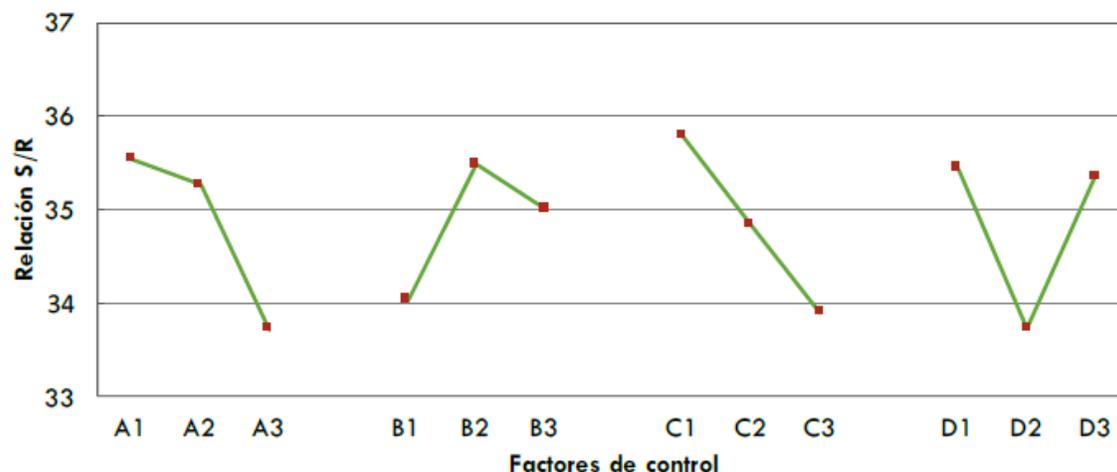


Figura 25. Efecto de los factores de control sobre la relación S/R del rendimiento de carbón activado obtenido mediante activación química.

El valor F indica el cálculo estadístico de los efectos del factor de control en la respuesta. En este sentido, el valor F mostrado se obtuvo comparando la varianza asociada con la varianza residual. Por tanto, el factor con el mayor valor de F es el factor de mayor importancia que afecta el rendimiento de carbón activado en el proceso de activación química. De acuerdo con Kirby (2006), una relación de F inferior a uno sugiere un efecto insignificante, un valor cercano a dos sugiere un efecto moderado y si la relación F es superior a cuatro los factores de control tienen un efecto fuerte y significativo en la respuesta. En este sentido, la Tabla 29 muestra que la concentración del agente de activación, la velocidad de flujo de N₂ y la temperatura de activación tienen un efecto moderado, principalmente el primero. Por otro lado, se observa que el tiempo de activación tiene un efecto insignificante en el proceso.

6.3.2 Optimización de los parámetros de proceso

En este estudio, el tipo de relación S/R "mayor mejor" se seleccionó como respuesta, ya que el rendimiento más alto de carbón activado siempre es deseable. Por tanto, la mayor relación S/R corresponde a las condiciones óptimas del proceso. La Tabla 29 muestra la relación S/R media para cada nivel de los factores de control, la cual se resumió como respuesta S/R. Como se puede observar en la Figura 25, la condición óptima para el proceso de activación química con H_3PO_4 fue la siguiente:

- **Factor A: $[H_3PO_4]$ del 30% (nivel 1)**
- **Factor B: Tiempo de 60 min (nivel 2)**
- **Factor C: Temperatura de 300 °C (nivel 1)**
- **Factor D: Velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm^3/min (nivel 1)**

Para el estudio adicional, se prepararon muestras de carbón activado mediante experimentos confirmatorios utilizando los niveles indicados para los factores de control obteniéndose los siguientes rendimientos de carbón activado en condiciones óptimas:

- **$87.15 \pm 1.72\%$ para carbón activado de cascarilla de cebada**
- **$66.27 \pm 0.39\%$ para carbón activado de olote de maíz**
- **$68.24 \pm 1.28\%$ para carbón activado de hojas de agave.**

6.3.3 Efecto de los factores de control en la obtención de carbón

De acuerdo con la literatura (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013) las propiedades físicas y químicas de un carbón activado dependen de las características del precursor y del proceso de activación empleado. Particularmente, la producción de carbones activados mediante el método de activación química tiene como finalidad llevar a cabo de manera simultánea la carbonización y activación por medio de un reactivo denominado agente de activación como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH o $NaOH$, que cataliza reacciones que evitan la gasificación de carbono y promueve la formación de estructuras porosas al eliminar elementos diferentes del carbono.

Por tanto, la química detrás del proceso de activación química depende del reactivo que se emplee y de las condiciones del proceso. Estas dos premisas son muy importantes tanto para el rendimiento como para las características estructurales y superficiales del carbón activado obtenido. Por ello es importante discutir estas condiciones.

6.3.3.1 Efecto del H_3PO_4 como agente de activación

De acuerdo con la literatura (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013), el ácido fosfórico ha sido utilizado como agente de activación de materiales lignocelulósicos con altos contenidos de material volátil y contenidos de carbono menores al 90%, así como los precursores empleados en este estudio.

En adición a lo anterior, investigaciones enfatizan que la estructura porosa y el área superficial de los carbones activados obtenidos mediante ácido fosfórico están altamente influenciados por los efectos del ácido fosfórico en los materiales lignocelulósicos, así como por su concentración en la que se emplee.

En relación a ello, Marit Jagtoyen, Frank Derbyshire y colaboradores (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013) han propuesto un mecanismo de activación que puede ser resumido de la siguiente manera: “el ácido fosfórico promueve una hidrólisis ácida de los biopolímeros que componen al precursor de carbón durante el paso de la impregnación. Este paso se caracteriza por un decremento en la resistencia mecánica del precursor, por lo que éste se vuelve elástico debido a la separación de las fibras de celulosa promovida por el ácido fosfórico y también por la despolimerización parcial de las hemicelulosas y la lignina. Este efecto permite una mejor interacción entre el precursor y el ácido fosfórico y genera carbones con mejores propiedades físicas. Después de esto, durante el tratamiento térmico, el medio ácido conduce a la protonación de los diferentes grupos oxigenados en los polisacáridos (Figura 26-a). Una vez que el oxígeno es protonado, diversas reacciones pueden ocurrir.” De acuerdo con los autores, las principales reacciones que ocurren son: deshidratación (Figura 26-b), hidrólisis de los enlaces glicosídicos de los polisacáridos (Figura 26-c), y degradación

de los monómeros de azúcar (Figura 26-d). También durante esta etapa, el ácido ataca a la lignina provocando la ruptura de los de los enlaces aril éter.

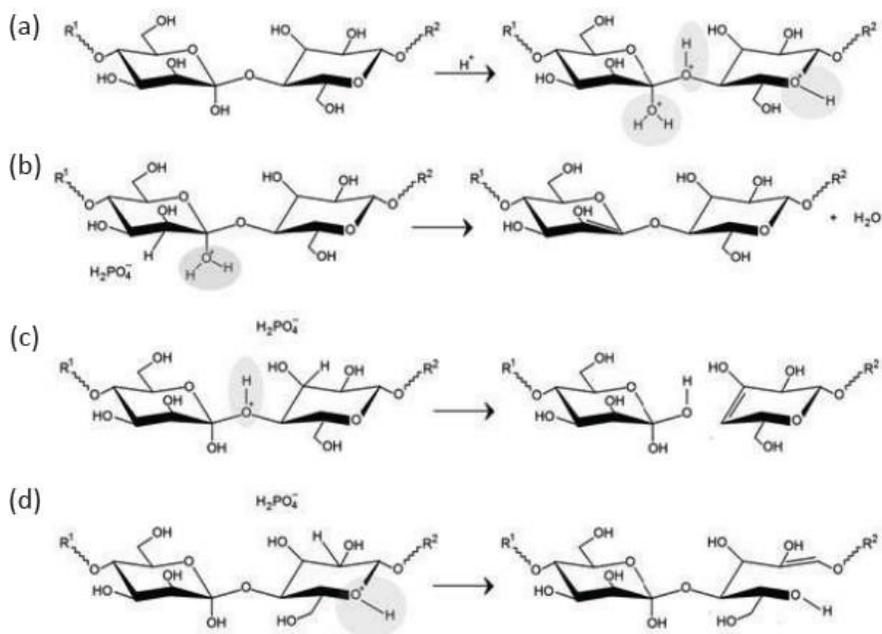


Figura 26. Reacciones químicas catalizadas por H_3PO_4 : (a) protonación de los diferentes grupos oxigenados de los monómeros de azúcar, (b) deshidratación, (c) hidrólisis de los enlaces glicosídicos de los polisacáridos, (d) degradación de los monómeros de azúcar (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

En esta investigación el análisis de la relación S/R de los datos indicó que el nivel óptimo para la concentración del agente de activación es el nivel 1 correspondiente a 30% (nivel más bajo). En relación a ello, la literatura también indica que cuando las concentraciones de ácido fosfórico son demasiado altas, el efecto de dilatación en el precursor anteriormente descrito podría ser muy intenso causando el colapso de la estructura porosa y la disminución del área superficial. Por tanto, la concentración de H_3PO_4 al 30% queda justificada como óptima para esta investigación ya que con ella se consigue el mayor rendimiento a través de la dilatación y formación estable de entrecruzamientos en forma de ésteres de fosfato que evitan la formación de especies volátiles permitiendo su liberación lenta y gradual durante el proceso de activación lo cual se traduce en el enriquecimiento de carbono como se explicará en el siguiente apartado.

6.3.3.2 Efecto de la temperatura de activación

Respecto de este parámetro, estudios indican que un incremento de la temperatura en el proceso de activación del precursor afecta el rendimiento de carbón de una manera negativa, ya que se promueven reacciones secundarias como el craqueo térmico de hidrocarburos de peso molecular elevado en el precursor, dando lugar al aumento de productos líquidos y gaseosos, y a la consecutiva disminución del rendimiento de carbón (Tripathi *et al.*, 2016). Es aquí donde se destaca el papel del ácido fosfórico como inhibidor de la formación de tales constituyentes volátiles (Figuras 27a-b).

Estudios de investigación indican que durante los procesos de activación con H_3PO_4 a bajas temperaturas (100-200 °C) se ha observado una pérdida de peso acelerada y una contracción volumétrica del precursor, lo cual se ha atribuido principalmente a la eliminación de productos volátiles de bajo peso molecular que se forman durante las reacciones de despolimerización y deshidratación descritas anteriormente. En contraste, en los procesos de activación con temperaturas más altas, la velocidad de pérdida de peso disminuye considerablemente, ya que el H_3PO_4 inhibe la formación de productos de celulosa volátiles como se presenta en la Figura 27-a. También se ha observado que a temperaturas de activación alrededor de los 400 °C el precursor empieza a dilatarse, lo cual, de acuerdo con los mismos autores está relacionado con las reacciones de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas por la formación de enlaces éster entre el ácido fosfórico y los grupos OH de los biopolímeros como se observa en la Figura 27-b. Por tanto, a medida que aumenta la temperatura, las reacciones de ciclización y condensación conducen a un aumento de la aromaticidad y del tamaño de las unidades poliaromáticas, promovidas por la escisión de enlaces P-O-C. Después de la eliminación del ácido en la etapa de lavado, la matriz permanece dilatada por los puentes de polifosfatos formados por el agente de activación, dejando una estructura de poro accesible.

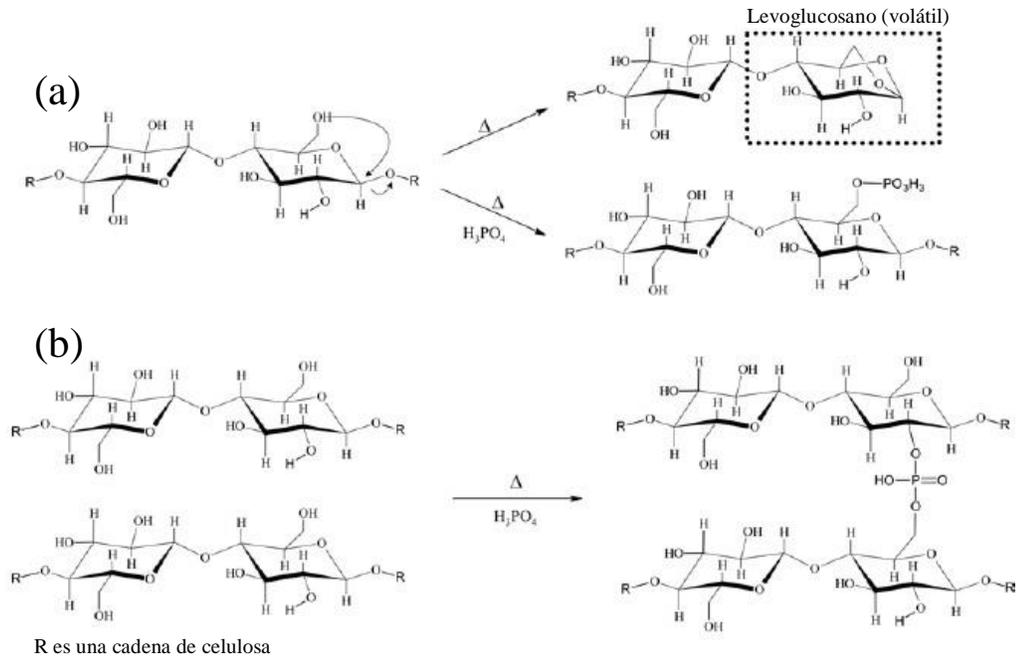


Figura 27. Reacciones entre monómero de celulosa y H_3PO_4 . (a) Mecanismo de reacción mediante el cual la esterificación del ácido fosfórico bloquea la formación de levoglucosano cíclico a través de la formación de enlaces fosfato entre las cadenas del biopolímero, los cuales son estables a temperaturas menores a $450\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Formación de enlaces éster entre ácido fosfórico y grupos OH de los biopolímeros que evitan la formación de especies volátiles produciendo una pérdida de peso lenta y gradual durante la activación (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

Como se mencionó anteriormente, a bajas temperaturas la descomposición gradual tiene lugar mientras que a altas temperaturas la rápida volatilización ocurre. En los estudios de caracterización de los precursores se encontró que presentan altos contenidos de celulosa con valores del 52% a 79% así como bajos contenidos de lignina con valores en el rango de 15-26%. En relación a estos constituyentes determinados en los precursores, la literatura indica que a elevadas temperaturas la celulosa se conduce a la formación de productos volátiles mientras que a bajas temperaturas ($240\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$) se conduce a la formación de carbón ya que la celulosa se degrada a anhidrocelulosa, la cual es bastante estable resultando en la alta producción de carbón (Tripathi *et al.*, 2016). En esta investigación el análisis de la relación S/R de los datos indicó que el nivel óptimo para la temperatura de activación fue el nivel 1 correspondiente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (nivel más bajo).

De acuerdo con las reacciones que se llevan a cabo entre el ácido fosfórico y los materiales lignocelulósicos, estudios indican que el proceso de activación con este reactivo requiere un tratamiento térmico de aproximadamente 200 °C para deshidratar el precursor y luego un tratamiento adicional por encima de 300 °C para promover la expansión del precursor y la consolidación de la estructura porosa. Por tanto, se ha establecido que las temperaturas de activación habituales empleadas con este reactivo están entre 300 y 550 °C (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

Por lo anterior, la temperatura de activación de 300 °C (nivel 1) queda justificada como la óptima ya que con ésta se favorecen las reacciones mencionadas entre el ácido fosfórico y los materiales lignocelulósicos, las cuales permitieron obtener los mayores rendimientos y promover la expansión de los precursores de estudio y consolidar estructuras porosas en los materiales carbonosos obtenidos. Asimismo, es importante mencionar que la determinación de la temperatura óptima de activación para la alta producción de carbón resulta una tarea difícil ya que depende de la naturaleza, composición y tipo de biomasa.

6.3.3.3 Efecto del tiempo de activación

En relación a este parámetro, Tripathi *et al.* (2016) mencionan que bajas temperaturas con tiempos de activación prolongados son necesarias durante el proceso de activación para mejorar la producción de carbón activado. Así, al incrementar los tiempos de activación se favorece la repolimerización de los constituyentes de la biomasa al proporcionarles tiempo suficiente para reaccionar. Por otro lado, si los tiempos de activación son muy cortos la repolimerización de los constituyentes de la biomasa no será completada y por lo tanto los rendimientos de carbón serán disminuidos. En este sentido, el análisis de la relación S/R de los datos indicó que el nivel óptimo para el tiempo de activación es el nivel 2 que corresponde a 60 min.

Tras la experimentación se percató que un incremento en el tiempo de reacción en combinación con temperaturas elevadas resultó en la disminución de los rendimientos. Por

tanto, resultó conveniente el tiempo de activación en un nivel medio en combinación con temperaturas de activación moderadas para que la liberación de los componentes volátiles de los precursores fuera gradual al mismo tiempo que las reacciones de repolimerización tuvieron lugar.

Respecto a la relación de la concentración de ácido fosfórico con el tiempo de activación, la literatura indica que el fósforo actúa como un retardador de combustión de los materiales lignocelulósicos ya que la eliminación de los productos volátiles formados durante las reacciones de despolimerización y deshidratación (reacciones características del proceso de pirólisis) disminuye considerablemente ya que el ácido fosfórico inhibe la formación de productos de celulosa volátiles, por lo que son liberados de manera mucho más lenta (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). Por tanto, es de esperarse que se requiera de un tiempo de activación mayor, con temperaturas de activación moderadas y bajas concentraciones de ácido fosfórico para aumentar los rendimientos y con ello se favorezca la consolidación de una estructura porosa en el carbón, que es lo que se presentó en este estudio.

En adición a lo anterior, es importante mencionar que el efecto del tiempo de activación a menudo está dominado por la temperatura y la velocidad de calentamiento (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). Por tanto, para el proceso de activación química de esta investigación, la condición de 60 min queda justificada como óptima ya que también está dominada por el efecto de la temperatura y además por el efecto del agente de activación.

6.3.3.4 Efecto de la velocidad del flujo de nitrógeno

La velocidad del flujo de gas de arrastre, es otro parámetro que influye en el proceso de obtención de carbones activados. Así, cantidades de moderadas a altas de vapores son formadas durante el tratamiento térmico y si estos vapores no son purgados del sistema, ellos pueden involucrar en sí mismos reacciones secundarias que pueden cambiar la naturaleza y composición de los productos. De acuerdo con la revisión de Tripathi *et al.* (2016), gran número de estudios mencionan el efecto de la velocidad de flujo del gas de arrastre. Así Zhang *et al.* (2009) observaron una pequeña disminución en el rendimiento de carbón del 24.4% al 22.6% con el incremento de la velocidad de flujo de nitrógeno de 1.2 a 4.5 L/min.

Del mismo modo, Erts y Alma (2010) observaron que el aumento del flujo de nitrógeno de 50 a 400 mL/min redujo el rendimiento de carbón de 28.48% a 27.21%. Estos estudios muestran que el aumento en la velocidad del flujo de nitrógeno reduce el rendimiento de carbón durante el tratamiento térmico, pero también se ha observado que el efecto no es muy marcado. Así, un aumento en la velocidad de flujo de gas expulsa los vapores fuera de la zona de reacción resultando en el acortamiento del tiempo de residencia de los vapores liberados. En este sentido la literatura menciona que la reducción del tiempo de residencia de los vapores liberados, no permite que los componentes volátiles de la biomasa inicien el proceso de repolimerización por lo que los componentes volátiles son expulsados rápidamente lo cual hace que el rendimiento de carbón disminuya.

El análisis de la relación S/R de los datos indicó que la condición óptima para la velocidad del flujo de nitrógeno fue 100 cm³/min (nivel más bajo). Esta condición resulta adecuada para el proceso de activación química, ya que una baja velocidad de flujo de nitrógeno es suficiente para tomar la mayor parte de los vapores fuera de la zona de reacción entre el ácido fosfórico y los materiales lignocelulósicos resultando en la obtención de altos rendimientos de carbón. Además, esta condición también queda justificada ya que el ácido fosfórico promueve la liberación lenta y gradual del material volátil de los precursores durante el proceso de activación por lo que no fueron necesarias velocidades del flujo de nitrógeno elevadas para obtener altos rendimientos de carbón.

6.3.4 Caracterización de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas

6.3.4.1 Análisis proximal

La Tabla 30 muestra los resultados de análisis proximal para los carbones activados obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico. Se observan contenidos de cenizas menores al 10% para los carbones activados de olote de maíz y hojas de agave, y del 30% para el de cascarilla de cebada. En relación a ello, estudios indican que el contenido de cenizas es un parámetro importante ya que define la calidad del precursor en la combustión al determinar

el contenido de materia incombustible presente (Nieto-Delgado *et al.*, 2011). Por lo tanto, es deseable un bajo contenido de cenizas.

Tabla 30. Análisis proximal de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química y precursores.

Materia prima	Carbono Fijo (%p/p)		Materia Volátil (%p/p)		Cenizas (%p/p)		Humedad (%p/p)	
	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón
Cebada	4.86	37.70	79.84	31.42	7.91	7.38	7.38	12.71
Olote	6.09	53.53	84.46	41.45	2.54	6.91	6.91	18.89
Agave	10.65	53.53	79.30	36.47	9.92	7.38	7.38	14.59

En relación al contenido de materia volátil, investigaciones mencionan que este contenido es responsable en parte de la consolidación de estructuras porosas en los materiales carbonosos tras ser sometidos a elevadas temperaturas. En relación a ello, Ioannidou y Zabaniotou (2007) indican que en los procesos de obtención de carbones activados la eliminación gradual de gases y líquidos a bajas temperaturas es de suma importancia a fin de obtener baja volatilización y altos rendimientos de carbón. Por tanto, el contenido de materia volátil es otro parámetro importante ya que proporciona una indicación de la reactividad y facilidad de ignición de un material orgánico. Así, contenidos de materia volátil del 31% para carbón de cascarilla de cebada, del 41% para el de olote y del 36% para el de agave fueron determinados. Estos resultados son inferiores a los determinados en sus respectivos precursores. Asimismo, se observa que son superiores a los observados en los carbones obtenidos mediante pirólisis. Este comportamiento se atribuye al efecto inhibitor del ácido fosfórico para la formación de productos volátiles de celulosa discutido en párrafos anteriores.

En relación al contenido de carbono fijo, se observa un aumento considerable en este parámetro en los tres materiales tras la liberación gradual y controlada de material volátil durante el proceso de activación química. Así, contenidos de carbono fijo del 38% para cascarilla de cebada y del 53% para los carbones de agave y olote fueron determinados. Se aprecia que la cascarilla de cebada fue el precursor que presentó menor enriquecimiento de carbono. En contraste, los carbones activados de agave y olote fueron los que presentaron el mayor contenido de carbono fijo después del proceso de activación. En este sentido es

importante señalar que este comportamiento era el esperado ya que la pérdida gradual y controlada de materia volátil sumado a los efectos del ácido fosfórico en los biopolímeros de los precursores se tradujo en el enriquecimiento de carbono de los tres materiales obtenidos después del proceso de activación.

6.3.4.2 Análisis elemental

La Tabla 31 muestra los resultados de análisis elemental de los materiales carbonosos obtenidos mediante activación química. Se muestran contenidos de carbono del 36% para cascarilla de cebada, del 52% para el de olote y del 54% para el de agave. Estos valores al ser comparados con los obtenidos para las materias primas son superiores únicamente para los carbones activados de olote y agave, e inferior para el de cascarilla de cebada. En este último material el bajo contenido de carbono se atribuyó a su alto contenido de material inorgánico. Comportamientos similares se presentaron en el contenido de H, N y O. De esta manera, contenidos en los rangos de 2-3% para hidrógeno, menores al 1% para nitrógeno, y de 42-60% para oxígeno fueron observados.

Tabla 31. Análisis elemental de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química y precursores.

Materia prima	%C		%H		%N		%O	
	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón
Cebada	42.08	36.18	6.32	3.04	0.65	0.39	50.95	60.39
Olote	43.93	51.64	6.12	2.63	0.58	0.02	49.37	45.71
Agave	44.63	53.70	5.83	3.50	0.02	0.32	49.52	42.48

6.3.4.3 Espectroscopía de IR

Los espectros FT-IR de carbón activado de cascarilla de cebada, carbón activado de olote y carbón activado de hojas de agave, son mostrados en la Figura 28. Las bandas a 3460 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} para carbón de cascarilla de cebada, a 3432 cm^{-1} y 2923 cm^{-1} para carbón de olote de maíz, a 3434 cm^{-1} y 2924 cm^{-1} para carbón de hojas de agave fueron observadas. La banda alrededor de 3400 cm^{-1} se asignó a la tensión de enlace de hidrógeno enlazado a oxígeno O-H. La banda alrededor de 2900 cm^{-1} fue asignada a la tensión simétrica y asimétrica de C-H

de compuestos alifáticos saturados. Estas dos bandas de tensión son correspondientes a los fragmentos alifáticos presentes en los materiales carbonosos obtenidos.

Las bandas en el rango de 1375-1350 cm^{-1} se asignaron a las deformaciones simétrica y asimétrica de C-H en metilo. Las bandas ubicadas a 1618, 1469 y 1388 cm^{-1} para carbón de cebada, a 1583, 1440 y 1384 cm^{-1} para el carbón de olote, y a 1621, 1445 y 1380 cm^{-1} para el carbón de agave, son representativas de las vibraciones de deformación y tensión de C=O, de C=C en anillos aromáticos y C-H, respectivamente. Esta región de bandas es indicativa del enriquecimiento en carbono de los tres materiales tras el proceso de activación en condiciones óptimas. Particularmente, en el espectro de carbón cascarilla de cebada se observa que estas dos últimas bandas indicadas son de menor intensidad. Esto es consistente con el poco enriquecimiento de carbono determinado en este material, el cual aumentó 4% únicamente. En contraste, los espectros de carbón de olote y agave presentaron bandas de mayor intensidad en la región descrita, lo cual es consistente con el incremento en el porcentaje de carbono en estos dos materiales.

Las bandas a 789 y 680 cm^{-1} para carbón de cebada, a 788 y 676 cm^{-1} para carbón de olote, y a 803 y 686 cm^{-1} para carbón de agave son indicativas de la deformación del enlace C-H. Adicionalmente, se observa que esta región de bandas, característica de la celulosa, presentó cambios evidentes en los tres materiales carbonosos después del proceso de activación. En contraste, el espectro del carbón activado de cascarilla de cebada mostró dos bandas intensas, una a 1000 cm^{-1} y otra 485 cm^{-1} . De estas bandas, la primera es indicativa de la vibración del enlace Si-O-Si, y la segunda de la flexión de los enlaces O-Si-O (Azizi *et al.*, 2013; Shen *et al.*, 2014). La presencia de tales bandas en este material carbonoso se debe a que tras el proceso de activación el material inorgánico se concentró dando como resultado un porcentaje de cenizas del 45.63% en el carbón activado. Aunado a ello, está reportado en la literatura que la cascarilla de cebada contiene hasta un 80% de sílice como componente principal (Azizi *et al.*, 2013; Shen *et al.*, 2014).

Finalmente, como resultado del proceso de activación con ácido fosfórico se observaron bandas correspondientes a las vibraciones de deformación de los enlaces P-O-C (ésteres de

fosfato) y P-O (fosfato), respectivamente a 1067 y 978 cm^{-1} para carbón activado de olote, y a 1053 y 1016 cm^{-1} para carbón activado de agave. Estas bandas no se determinaron con exactitud en el espectro del carbón activado de cebada ya que se traslaparon con las bandas de los enlaces Si-O-Si anteriormente mencionados. Es importante agregar que, como resultado del tratamiento con ácido fosfórico, las bandas en la región de enlace doble indicativas del enriquecimiento en carbono, son de menor intensidad que en los materiales obtenidos mediante pirólisis. Esto se atribuye a que el tratamiento con dicho agente de activación disminuye los grupos funcionales derivados de las hemicelulosas y lignina tales como C=O y también disminuye la formación de estructuras microcristalitas gráficas a expensas de la consolidación de estructuras porosas más desarrolladas que derivan de la formación de enlaces entrecruzados de fosfato y polifosfato que dilatan el precursor lo que resulta en la formación de estructuras mesoporosas y macroporosas como se muestra a continuación.

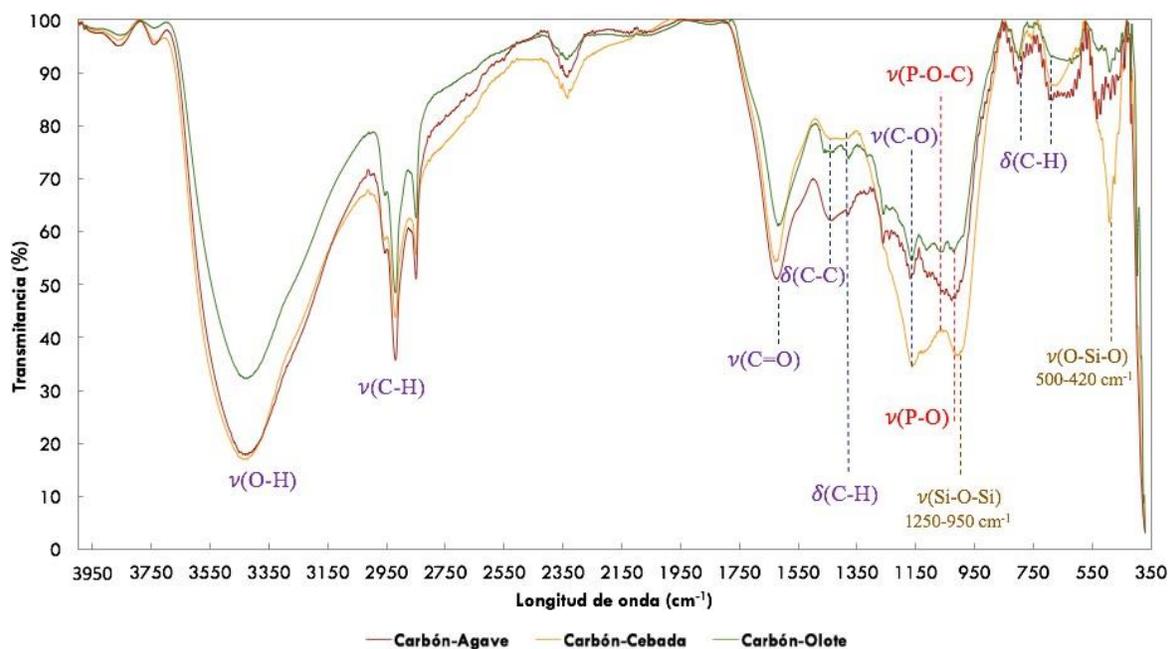


Figura 28. Espectro de FTIR de carbonos activados obtenidos mediante activación química.

6.3.4.4 Microscopía electrónica de barrido

Los cambios morfológicos obtenidos en los tres materiales después del proceso de activación química fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 29a-c

muestran la morfología de los carbones de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de agave. Se observó que el carbón activado de cascarilla de cebada (Figura 29-a) muestra una morfología mesoporosa significativa formada en la sección transversal de las fibras así como gran cantidad de canales de formas irregulares en la sección longitudinal. Para el carbón de olote, la Figura 29-b muestra una morfología de láminas entrecruzadas y muy delgadas en cuya sección longitudinal se observan estructuras meso y macroporosas de forma y tamaño regular. En la Figura 29-c, se aprecia que en el carbón de agave se formaron estructuras meso y macroporosas significativas en la sección transversal de las fibras, así como canales de formas regulares y tamaños irregulares en su sección longitudinal.

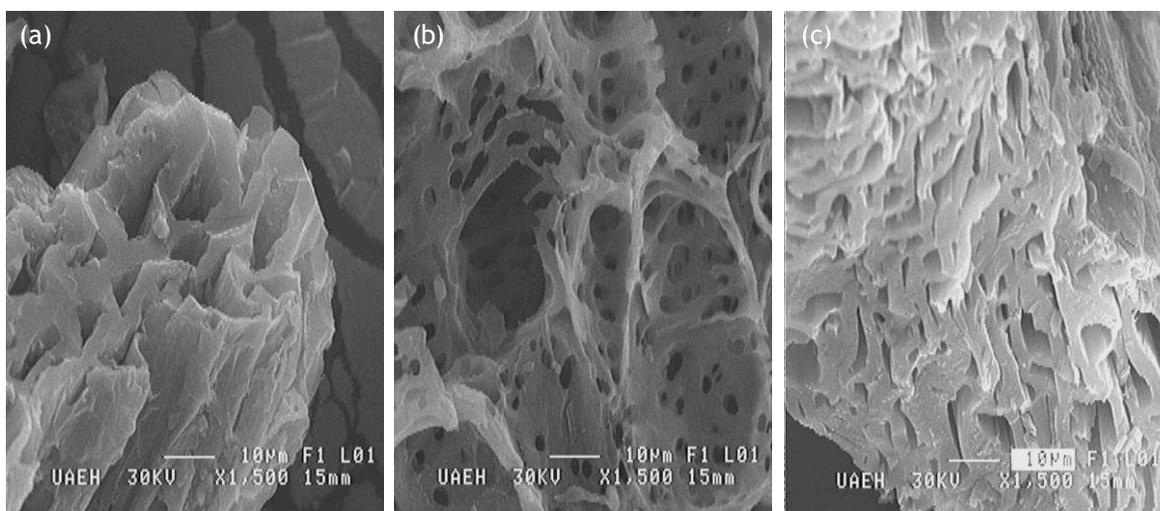


Figura 29. Microfotografías de los carbones activados de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.

Los cambios físicos observados después del proceso de activación con ácido fosfórico de los tres precursores se pueden relacionar con la estructura y disposición de sus constituyentes los cuales se distribuyen en distintas capas de biopolímeros: la lamela media está constituida principalmente por lignina y las paredes celulares están formadas por cadenas de celulosa y hemicelulosas que forman agregados filiformes conocidos como microfibrillas (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

El análisis de los precursores mostró que la cascarilla de cebada está compuesta de 67% de celulosa, 82% de holocelulosa y 26% de lignina; los olotes de maíz de 53% de celulosa, 82% de holocelulosa y 15% de lignina; y las hojas de agave de 83% de celulosa, 79% de

holocelulosa y 16% de lignina. Estudios concernientes a la degradación térmica de estos biopolímeros han encontrado que la lignina tiene una temperatura de degradación elevada (280-500 °C) en comparación con la celulosa (240-350 °C) y las hemicelulosas (200-260 °C) (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). En este sentido, el análisis de las muestras de los materiales carbonosos mostró estructuras meso y macroporosas significativas en los tres materiales formadas por la capa de lamela media restante y por la celulosa y hemicelulosa carbonizadas (Figura 29).

Con base en las observaciones anteriores y en el mecanismo de activación del ácido fosfórico descrito anteriormente, se pueden inferir algunos de los procesos que están sucediendo durante la activación de los tres precursores. En este sentido, una vez que el H_3PO_4 se funde a medida que la temperatura aumenta, comienza a reaccionar con el precursor promoviendo reacciones de deshidratación. Este mecanismo de deshidratación descompone el biopolímero generando cadenas cortas de biopolímeros que tienen una interacción más débil con otras cadenas lo cual facilita el deslizamiento de las cadenas de polímeros con la consecuente formación de la fase fluida. A continuación, la corta interacción entre el H_3PO_4 y los grupos OH terminales de las cadenas de los biopolímeros de bajo peso molecular generados promueve la formación de enlaces puente de fosfato y polifosfato que provoca la expansión y entrecruzamiento de la matriz de carbón dando como resultado la consolidación de una estructura de poro accesible después de la remoción del ácido en el proceso de lavado final. Resulta importante señalar que, mientras la consolidación de la estructura carbonosa se lleva a cabo, los gases generados dentro de las fibras intentan emerger a través de la fase fundida, por lo que la difusión de estos gases a través de la fase fluida va desarrollando vías que en cierto punto de la activación se vuelven sólidas siendo responsables de la consolidación de estructuras porosas en los carbones activados obtenidos.

6.3.4.5 Difracción de rayos X

En las Figuras 30a-c se muestran los patrones de difracción de rayos X de los tres carbones activados obtenidos. En los patrones de difracción de los tres carbones se observa la respuesta amorfa a partir de $2\theta=10^\circ$ como resultado del tratamiento térmico formando un

pico ancho y de mayor intensidad que puede ser atribuido a la formación de estructuras grafiticas entrecruzadas derivadas de la formación de enlaces puente de fosfato y polifosfato como resultado de la interacción entre el H_3PO_4 y los grupos OH terminales de las cadenas de los biopolímeros de bajo peso molecular que provocan la expansión y entrecruzamiento de la matriz de carbón que deriva en la consolidación de estructuras porosas en los materiales. Esto es indicativo de la presencia de interfaces carbón-poro en los carbones activados obtenidos. Como puede observarse, los patrones de difracción de los carbones activados fueron similares. Para los tres materiales se observaron picos para 2θ alrededor de 25° y 45° , los cuales corresponden a las reflexiones (002) y (100) de la estructura del grafito, respectivamente. De acuerdo con Duen *et al.* (2016), la presencia de estos picos es indicativa de procesos de grafitación llevados a cabo durante la activación. Por tanto, se puede establecer que la grafitización fue moderada en el proceso de activación ya que los picos no están bien definidos.

Específicamente, el pico ancho asignado a la reflexión (002) puede ser el resultado del desarrollo incompleto de estructuras microcristalinas, y el pico asignado a la reflexión (100) puede atribuirse al desarrollo de cristalitas grafiticas durante el tratamiento. Este segundo pico fue más intenso en el carbón de olote (Figura 30-b), seguido por el carbón de agave (Figura 30-c) y prácticamente nulo en el carbón de cascarilla de cebada (Figura 30-a).

A partir de las observaciones anteriores, se establece que los picos obtenidos en los difractogramas son indicativos de la formación de capas de grafito como microcristales en los materiales carbonosos, principalmente en los de olote y agave. En contraste, el patrón de difracción del carbón activado de cascarilla de cebada muestra picos el rededor de 21° de 2θ que se asocian con la presencia de óxidos amorfos de silicio en el material. Esto constituye una evidencia clara y consistente de que en el carbón activado de cascarilla de cebada están presentes óxidos de amorfos de silicio como parte de su composición, lo cual se corrobora mediante la correlación del 87% obtenida para especies de silicatos en el patrón de difracción de rayos X. La presencia de estos picos en este material también se justifica con el alto porcentaje de material inorgánico determinado en su análisis que a su vez se refleja en el poco enriquecimiento de carbono determinado después del proceso de activación.

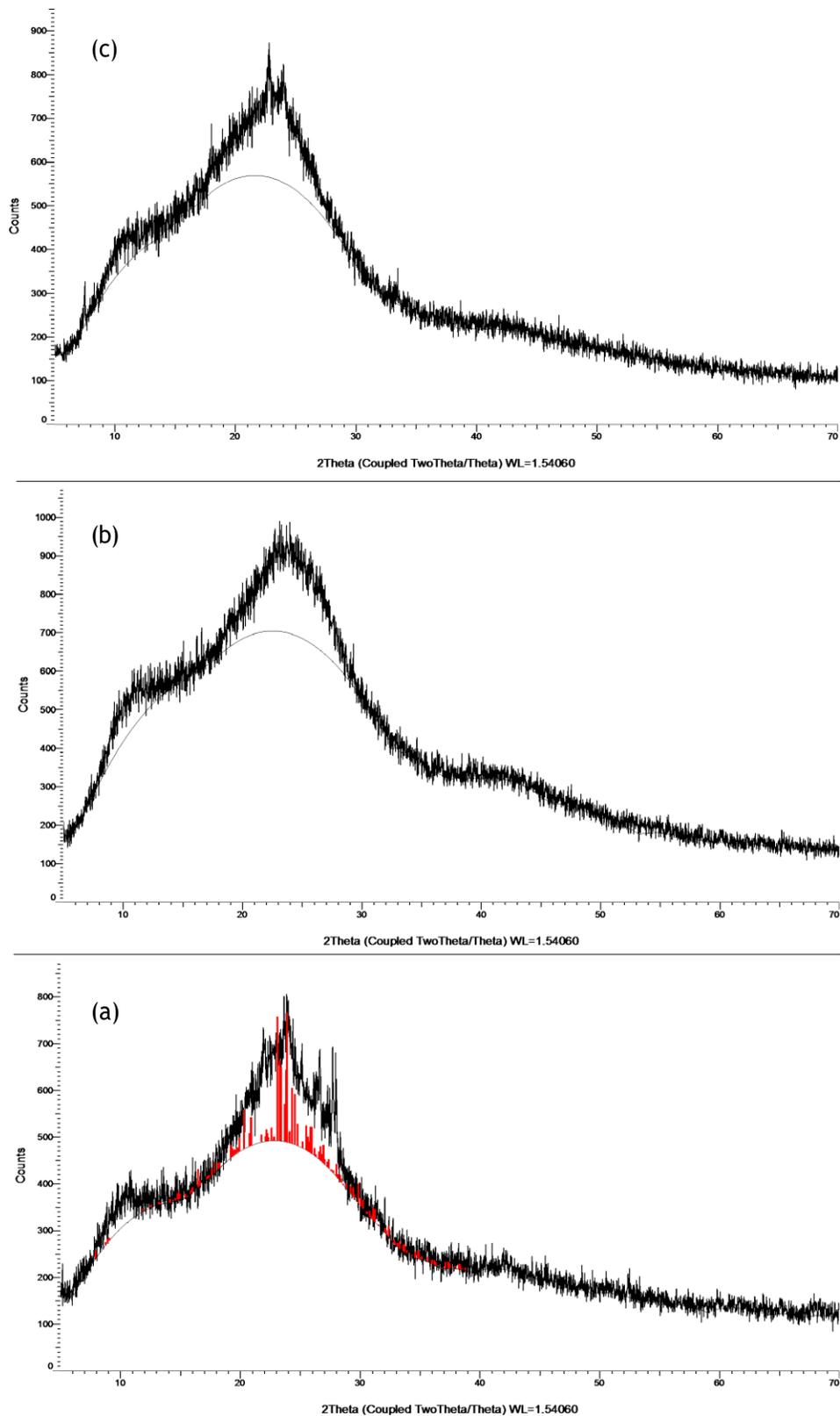


Figura 30. Patrón de DRX de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.

6.3.4.6 Análisis termogravimétrico

Como resultado representativo del análisis termogravimétrico, las Figuras 31a-c muestran las curvas de descomposición térmica de los tres carbones activados obtenidos. En las muestras de los tres materiales se observa un primer pico (endotérmico) en el rango de 90-110 °C, probablemente debido a la cantidad de agua que se agregó durante la impregnación y que no se evaporó por completo en el paso de secado de los materiales y, a la pérdida de agua catalizada por el ácido fosfórico. Aunado a ello, se observó otro pico endotérmico a 180-210 °C asociado a la pérdida de ácido fosfórico, el cual tiene un punto de ebullición de aproximadamente 158 °C. Majerus *et al.* (2012) correlacionan esta segunda etapa a la condensación del ácido fosfórico, el cual inicia alrededor de los 104 °C como se observa en la Figura 32.

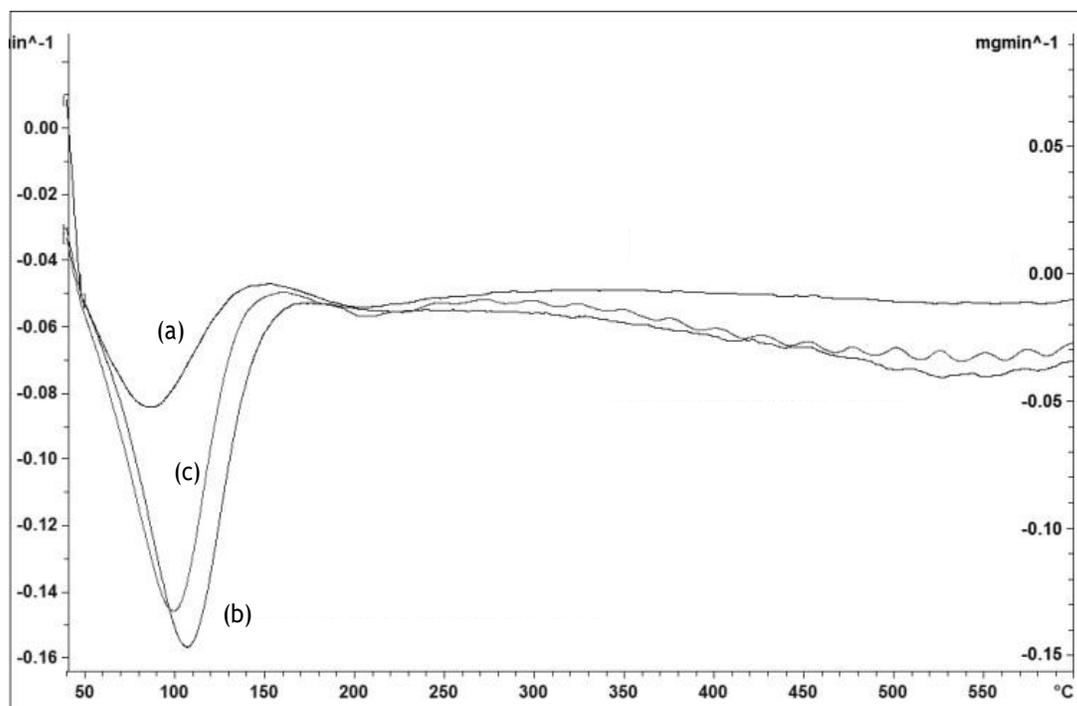


Figura 31. Análisis termogravimétrico de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.

Como puede observarse, los picos indicativos de la degradación de los constituyentes lignocelulósicos se modificaron y se distribuyeron en un amplio intervalo de temperaturas

después del proceso de activación con ácido fosfórico. Por ello, los cambios en el perfil de descomposición térmica de los materiales impregnados se explican por la deshidratación del agente de activación durante el proceso, lo que promueve la liberación de una molécula de agua (Figura 24) a expensas de la liberación de compuestos orgánicos oxigenados o hidrocarburos, promoviendo así la formación de compuestos aromáticos que son menos susceptibles a la volatilización. De esta manera, se demuestra que la impregnación con ácido fosfórico actúa sobre el precursor, fijando el carbono y aumentando su porcentaje en el producto final. Por lo tanto, la temperatura seleccionada para llevar a cabo el proceso de carbonización de las muestras para producción de carbón activado, 300 °C, está de acuerdo con el perfil de transformación térmica de los materiales lignocelulósicos empleados.

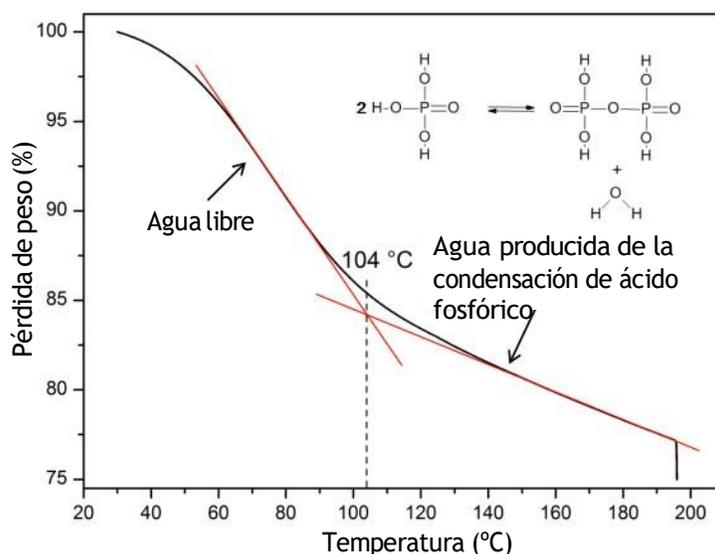


Figura 32. Análisis termogravimétrico de H₃PO₄ al 85% (velocidad de calentamiento de 1 K/min, atmósfera de 50 mL/min N₂ y 1 h en equilibrio a 200 °C) (Majerus *et al.*, 2012).

6.3.4.7 Potencial zeta

El potencial zeta es un parámetro físico que puede ser utilizado para cuantificar el potencial eléctrico de la superficie de una partícula sólida (Li *et al.*, 2013). Los resultados de potencial zeta para carbón de cascarilla de cebada, carbón de olote de maíz y carbón de agave se muestran en la Tabla 32. De acuerdo con la literatura, el comportamiento electrocinético de los carbones activados en solución es una de las propiedades más importantes en la caracterización de estos materiales. Asimismo, se menciona que estos materiales son de

naturaleza anfótera debido a la presencia de varios grupos funcionales en sus superficies y de un sistema de electrones π que les confieren propiedades básicas (Chingombe *et al.*, 2005).

Por mediciones del potencial zeta se determinó que la carga superficial de los tres precursores y sus carbones activados es aniónica, obteniéndose valores de -27.6 mV para cascarilla de cebada y de -4.75 mV para su carbón activado, de -30.92 mV para olote y de -10.22 mV para su carbón activado, y valores de -22.0 mV para agave y -9.36 para su carbón activado. Se observa una notable disminución del potencial aniónico para los carbones activados.

La explicación a la notable variación se puede correlacionar con la relación carbono/oxígeno, la cual se incrementó en los carbones activados de olotes de maíz y hojas de agave y se disminuyó en el carbón de cascarilla de cebada. Este aumento y disminución obtenido en la relación C/O en los carbones activados se atribuye al grado de enriquecimiento de carbono tras el proceso de activación, lo cual se relaciona con la presencia estructuras aromáticas policíclicas (sistema de electrones π deslocalizados) en los materiales que contribuyen a la presencia de cargas superficiales aniónicas.

Por otro lado, la notable disminución del potencial zeta aniónico también se atribuye a ciertos efectos del ácido fosfórico que contribuyen a la consolidación de una estructura porosa en los materiales carbonosos. En este sentido, estudios indican que los grupos funcionales que contienen fósforo son importantes por un lado para el desarrollo de cristalitas gráficas a temperaturas muy elevadas, alrededor de 3000 °C (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). Esta afirmación se contrasta también con el efecto del fósforo como inhibidor de grafitización a consecuencia de la formación de enlaces entrecruzados de ésteres de fosfato durante el proceso de activación, los cuales dan como resultado una estructura porosa altamente desarrollada a expensas de la formación de cristalitas gráficas de menor alcance con menos electrones π deslocalizados y a una disminución significativa de funcionalidades C=O encontradas en gran parte en grupos éster y carboxilos presentes en las hemicelulosas y lignina de los precursores, lo cual se traduce en carbones activados con cargas superficiales aniónicas de menor intensidad. Cabe señalar que este efecto sumado al bajo contenido de carbono, baja relación carbono/oxígeno y alto contenido de material inorgánico (óxidos

amorfos de silicio) determinados en el carbón activado de cascarilla de cebada hacen que su valor de potencial zeta aniónico sea el más bajo.

A partir de estos resultados se establece que los valores de potencial zeta son indicativos de superficies aniónicas en los carbones activados obtenidos, principalmente en los carbones activados de olote y de agave y en menor medida en el de cascarilla de cebada debido a los efectos expuestos. Por tanto, los carbones activados obtenidos pueden ser efectivos para procesos de adsorción de moléculas o iones cargados positivamente.

Tabla 32. Valores de potencial zeta y relación C/O de los carbones activados obtenidos mediante activación química comparados con los precursores de estudio.

Materia prima	Potencial Zeta (mV)		Relación Carbono/Oxígeno	
	Precursor	Activación química	Precursor	Activación química
Cascarilla de cebada	-27.60±2.13	-04.75±0.73	0.82	0.60
Olote de maíz	-30.92±1.68	-10.22±1.22	0.89	1.13
<i>Agave</i>	-22.00±1.10	-09.36±0.38	0.90	1.26

6.4 Activación química con H₃PO₄ asistida con microondas

6.4.1 Análisis de varianza (ANOVA) de la relación señal/ruido (S/R)

De acuerdo con el diseño ortogonal de Taguchi, se prepararon veintisiete carbones activados diferentes mediante activación química asistida con microondas. En este sentido, la Tabla 33 muestra los resultados de rendimiento de carbón para cada experimento que se utilizaron para predecir las condiciones óptimas del proceso de activación química asistido con microondas. Los resultados de rendimiento de carbón fueron del 93 al 99% para el carbón de cascarilla de cebada, del 89 al 99% para el carbón de olote y del 73 al 81% para el carbón de agave.

La relación S/R fue examinada mediante un ANOVA para determinar la significancia relativa de los datos de S/R obtenidos para los parámetros del proceso de activación química asistido con microondas. De acuerdo con Kundu *et al.* (2014) el ANOVA permite determinar el impacto de las variables independientes en las variables dependientes en un análisis de regresión. En este sentido, los resultados del ANOVA para la relación S/R se muestran en la Tabla 34. Los efectos de los factores de control en la relación S/R de los rendimientos de carbón se pueden observar en la Figura 33.

Tabla 33. Diseño experimental de Taguchi del arreglo ortogonal L9 con los factores de ruido y el valor medio de rendimiento de carbón obtenido mediante activación química asistida con microondas.

Arreglo de los Factores de Control					Arreglo del Factor Ruido		
Exp.	Factores de control				Rendimiento de carbón (%p/p)		
	Factor A (%)	Factor B (min)	Factor C (W)	Factor D (cm ³ /min)	Cascarilla de cebada	Olotes de maíz	Hojas de agave
1	30	30	200	100	96.91	95.20	75.07
2	60	60	400	200	93.58	92.77	75.61
3	85	90	600	150	96.27	96.33	74.74
4	30	60	400	200	97.59	99.49	73.15
5	60	90	200	150	99.51	97.99	78.09
6	85	30	600	100	95.33	98.57	77.52
7	30	90	600	200	99.00	95.70	74.94
8	60	30	200	150	97.28	99.19	80.71
9	85	60	400	100	93.57	89.76	73.91

Tabla 34. ANOVA de la relación S/R para los rendimientos de carbón activado obtenidos mediante activación química asistida con microondas.

Fuente	GL ^a	S ^b	V ^c	F	S ^d	P ^e (%)	Nivel promedio		
							Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Factor A (%)	2	0.06	0.03	2.03	0.03	8.92	38.77	38.97	38.86
Factor B (min)	2	0.08	0.04	2.81	0.05	15.64	38.84	39.00	38.77
Factor C (W)	2	0.16	0.08	5.73	0.14	40.86	39.00	38.68	38.93
Factor D (cm ³ /min)	2	0.03	0.01				38.81	38.85	38.95
Error residual	2	0.03	0.01		0.11	34.58			

^a GL: grados de libertad.

^b S: desviación estándar.

^c V: varianza (S²).

^d S': desviación estándar recalculada al desprejciar la varianza más pequeña.

^e P: porcentaje de contribución de cada factor.

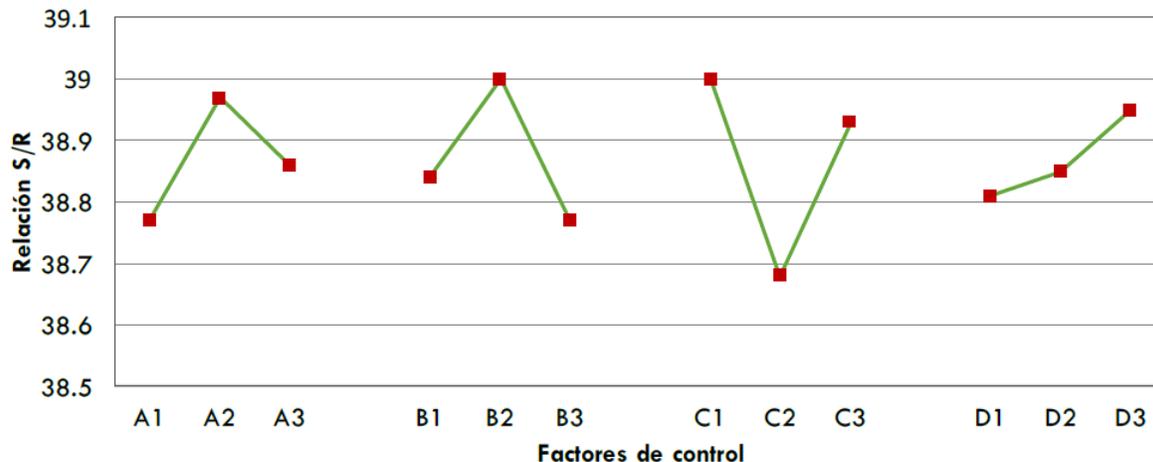


Figura 33. Efecto de los factores de control sobre la relación S/R del rendimiento de carbón activado obtenido mediante activación química asistida con microondas.

El valor F indica el cálculo estadístico de los efectos del factor de control en la respuesta. En este sentido, el valor F mostrado se obtuvo comparando la varianza asociada con la varianza residual. Por tanto, el factor con el mayor valor de F es el factor de mayor importancia que afecta el rendimiento de carbón activado en el proceso de activación química. De acuerdo con Kirby (2006), una relación de F inferior a uno sugiere un efecto insignificante, un valor cercano a dos sugiere un efecto moderado y si la relación F es superior a cuatro los factores de control tienen un efecto fuerte y significativo en la respuesta. En este sentido, la Tabla 34 muestra que la concentración del agente de activación y el tiempo de radiación tienen un efecto moderado, mientras que la potencia de las microondas tiene un efecto fuerte y significativo.

En contraste se observa que la velocidad de flujo de nitrógeno tiene un efecto insignificante en el proceso.

6.4.2 Optimización de los parámetros de proceso

En este estudio, el tipo de relación S/R "mayor mejor" se seleccionó como respuesta, ya que el rendimiento más alto de carbón activado siempre es deseable. Por tanto, la mayor relación S/R corresponde a las condiciones óptimas del proceso. La Tabla 34 muestra la relación S/R media para cada nivel de los factores de control, la cual se resumió como respuesta S/R. Como se puede observar en la Figura 33, la condición óptima para el proceso de activación química con H_3PO_4 asistida con microondas fue la siguiente:

- **Factor A: $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ del 60% (nivel 2)**
- **Factor B: Tiempo de radiación de 4 min (nivel 2)**
- **Factor C: Potencia de 200 W (nivel 1)**
- **Factor D: Velocidad de flujo de nitrógeno de 200 cm^3/min (nivel 3)**

Para el estudio adicional, se prepararon muestras de carbón activado mediante experimentos confirmatorios utilizando los niveles indicados para los factores de control obteniéndose los siguientes rendimientos de carbón activado en condiciones óptimas:

- **$93.30 \pm 0.31\%$ para carbón activado de cascarilla de cebada**
- **$95.62 \pm 0.72\%$ para carbón activado de olote de maíz**
- **$71.77 \pm 1.90\%$ para carbón activado de hojas de agave.**

6.4.3 Efecto de los factores de control en la obtención de carbón

De acuerdo con lo reportado en la literatura, se han llevado a cabo intentos para desarrollar procesos de activación química basados en las microondas. En este sentido los precursores orgánicos no carbonizados de carbones activos impregnados con agentes activantes son generalmente pobres absorbentes de microondas por lo que resulta difícil su calentamiento

hasta altas temperaturas empleando las microondas. Este problema se puede resolver utilizando buenos receptores de microondas tales como los materiales carbonosos (Menéndez *et al.*, 2010).

Una forma de aprovechar la elevada capacidad de absorber microondas de los materiales de carbono es usar el calentamiento con microondas para adaptar su química superficial, introduciendo o eliminando funcionalidades en su superficie. En el caso de carbones activados, el calentamiento con microondas se ha utilizado principalmente para la eliminación rápida de las funcionalidades presentes en la superficie del carbón, en especial funcionalidades oxigenadas, y producir, en tan sólo unos minutos, carbones activados con propiedades básicas (Menéndez *et al.*, 2010).

Así, las variables principales que han sido estudiadas en el proceso de activación química asistida por microondas han sido la potencia de las microondas, el tiempo de radiación, la proporción de impregnación del agente activante y la velocidad de flujo del gas de arrastre (Hoseinzadeh *et al.*, 2010).

La química detrás del proceso de activación química depende del reactivo que se emplee. Como se indicó anteriormente, el objetivo de utilizar un agente de activación es catalizar reacciones que eviten la gasificación de carbono y que promuevan la formación de estructuras porosas al eliminar elementos diferentes del carbono (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

Varios reactivos han sido evaluados como agentes activantes por varios investigadores. Algunos de los más utilizados han sido $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2CO_3 y $NaOH$ (Hoseinzadeh *et al.*, 2010; Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). Durante la activación química asistida con microondas, los agentes de activación son los absorbentes principales de la radiación de microondas en la fase inicial del proceso de activación. Es importante señalar que si no se utilizara un agente químico, las materias primas carbonosas apenas se calentarían. De esta manera, después del desarrollo de la estructura de poros en las etapas iniciales del proceso, el propio carbón activado podría recibir de manera eficiente la energía de la radiación de microondas durante la activación (Hoseinzadeh *et al.*, 2010).

Algunos de los materiales biomásicos son pobres absorbentes de la radiación de microondas. Por ello, la adición de buenos receptores de microondas es esencial para calentar uniformemente tales materiales. En la activación química con microondas, se espera que los agentes activadores sean los absorbentes principales de la radiación de microondas en la primera parte de la reacción para que de esta manera se ayude a alcanzar la temperatura de activación rápidamente (500-800°C) (Namazi *et al.*, 2016). A continuación, se describe el efecto de los factores de control en el proceso de activación asistido con microondas.

64.3.1 Efecto del H₃PO₄ como agente de activación

Como se expuso anteriormente, el ácido fosfórico ha sido utilizado como agente de activación de materiales lignocelulósicos con altos contenidos de material volátil y contenidos de carbono menores al 90% (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). El ácido fosfórico es también uno de los agentes más prominentes utilizados en la producción de carbones activados y tiene dos funciones importantes: (i) la promoción de la descomposición pirolítica de los materiales iniciales derivada de su dilatación y (ii) la organización de la estructura entrecruzada derivada de la formación de entrecruzamientos en la forma de ésteres de fosfatos (Hoseinzadeh *et al.*, 2010).

En adición a lo anterior, la literatura menciona que la estructura porosa y el área superficial de los carbones activados obtenidos mediante ácido fosfórico están altamente influenciados por la concentración que se emplee en el proceso y por las características del precursor. En esta investigación la concentración de H₃PO₄ en el nivel 2 resultó la óptima para la obtención de carbones activados con los mayores rendimientos. En este sentido, investigaciones reportan que cuando las concentraciones de ácido fosfórico son demasiado altas, el efecto de dilatación podría ser muy intenso causando el colapso de la estructura porosa y la disminución del área superficial de los carbones activados (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013).

Aunado a lo anterior, la radiación con microondas puede generar áreas sobrecalentadas (como consecuencia de impurezas minerales) dentro de las partículas de carbono donde la

temperatura es mucho más alta que la temperatura total de la muestra por lo que la temperatura interna de la muestra puede ser decenas o cientos de grados más alta que la temperatura de la superficie debido a la naturaleza interna y volumétrica del calentamiento con microondas. Por lo tanto, esta diferencia de temperatura puede afectar la estabilidad y calidad de los materiales obtenidos y en otros casos puede provocar reacciones heterogéneas entre la muestra y los gases que intervienen en la reacción (Hoseinzadeh *et al.*, 2010).

Estudios como los de Liu *et al.* (2010) han reportado el empleo de ácido fosfórico como agente de activación en procesos asistidos con microondas. En este trabajo, el área superficial y el volumen de poro de carbones activados obtenidos de bambú se investigaron empleando una potencia de microondas de 350 W y 20 minutos de irradiación. Los autores encontraron que tanto el área superficial como el volumen de poro aumentaron con el incremento de la relación de impregnación atribuyéndolo a la penetración y ocupación de sitios potenciales por el ácido fosfórico, lo que ayudó al proceso de ensanchamiento y apertura de los poros en los materiales. Ellos indicaron que una dosis excesiva de ácido podría formar una capa aislante y no promover una activación adicional. Por tanto, el ácido fosfórico en concentraciones moderadas funciona como un agente deshidratante e impide la formación de alquitranes y la formación de productos de celulosa volátiles y de otros líquidos que podrían bloquear los poros del material carbonoso obtenido; la materia volátil puede entonces moverse fácilmente a través de los canales de los poros y liberarse de la superficie del carbono gradualmente durante la etapa de activación. Este fenómeno conduce a la consolidación de estructuras porosas, aumento de la superficie específica y a un aumento de la capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos (Hoseinzadeh *et al.*, 2010).

La literatura también reporta el empleo de ácido fosfórico en procesos de activación asistida con microondas por las características dieléctricas que posee. Así, los estudios de Manson (1964) demostraron que la interacción por puente de hidrógeno entre las moléculas de ácido fosfórico en solución es responsable de su alta viscosidad y permite una alta movilidad de iones hidrógeno mediante la conducción de la cadena de Grotthus a través de la estructura unida a hidrógeno. Por lo tanto, los líquidos unidos por interacciones por puente de hidrógeno, como el ácido fosfórico, generalmente poseen altas constantes dieléctricas debido

a la orientación del dipolo que se favorece por tal interacción. La constante dieléctrica de 61 ± 12 confirma el carácter asociado del ácido fosfórico y con ello el carácter de receptor de microondas (Manson, 1964).

En el proceso de producción de carbón activado asistido por microondas, las propiedades dieléctricas dependen de la frecuencia, composición y temperatura. Por tanto, la presencia de un electrolito como el ácido fosfórico mejora la capacidad del material para ser calentado utilizando microondas; este efecto, sumado a la deslocalización de electrones π en las estructuras aromáticas policíclicas de los materiales de carbón, mejoran la capacidad del material para ser calentado mediante microondas (Ahmad-Zaini *et al.*, 2015).

Con base en la discusión anterior, la concentración de H_3PO_4 al 60% (en un nivel medio) queda justificada para esta investigación. La relación de esta concentración con los demás parámetros de proceso se explicará a continuación.

6.4.3.2 Efecto de la potencia de microondas

De acuerdo con investigaciones, resulta casi imposible medir con precisión la temperatura de la muestra durante la radiación con microondas. Es por ello, que la potencia de las microondas se ha utilizado como variable de en el proceso de preparación en lugar de la temperatura de la muestra. La potencia de microondas puede desarrollar poros que pueden estar restringidos o bloqueados por depósitos de sustancias alquitranadas dando lugar a estructuras porosas altamente uniformes y bien desarrolladas en el carbón activado obtenido (Hoseinzadeh *et al.*, 2010).

Niveles de potencia de microondas muy altos provocan una mayor velocidad de reacción entre el agente de activación y el precursor, lo que promueve el desarrollo de la estructura de poros y los sitios activos (Hoseinzadeh *et al.*, 2010). Algunos investigadores han estudiado específicamente los efectos de la potencia de microondas sobre la capacidad de adsorción de carbones activados. Por ejemplo, Foo y Hameed (2012) estudiaron los efectos del nivel de potencia con una relación de impregnación constante de 1.25 (% p/p) y tiempo de irradiación de 5 min sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados por el método

de microondas a partir de cáscaras de naranja empleando K_2CO_3 como agente de activación. Ellos observaron que con niveles bajos de potencia de microondas de 90 y 180 W, el número de yodo y la capacidad de adsorción de azul de metileno permanecieron casi sin cambios. Esta falta de cambio que ellos observaron, indicó que no había reacción continua (activación) entre el carbón preparado de la etapa de carbonización y el agente de activación a estos bajos niveles de potencia en el proceso de activación. Sin embargo, a 360 y 600 W, la capacidad de adsorción de azul de metileno mostró un aumento progresivo. Los autores propusieron que el efecto combinado del calentamiento volumétrico e interno mediante la irradiación con microondas mejoró la formación de estructuras porosas durante la activación química. También encontraron que a niveles de potencia de microondas más allá del valor óptimo, la capacidad de adsorción de azul de metileno disminuyó progresivamente debido a la destrucción de las estructuras de poros por niveles más altos de irradiación.

Liu *et al.* (2010) usaron bambú para producir carbones activados con ácido fosfórico como agente químico por el método inducido por microondas. Encontraron una notable disminución en la formación de microporos a 400 W, mientras que la formación de mesoporos aumentó significativamente. El desarrollo de mesoporos parece ser preferido en niveles más altos de potencia de microondas. Se explicó que, con niveles de potencia altos, el ácido fosfórico mostró una intensa reacción con el carbono, lo que facilita el desarrollo de la estructura de poros. El proceso de activación promueve la eliminación de algunos componentes (como los alquitranes y la materia volátil) a las temperaturas más altas que resultan del aumento de la potencia de las microondas. Por tanto, la potencia de 200 W en el nivel 1 queda justificada como la óptima para el proceso de activación, ya que con esta potencia se logran favorecer la reacción entre el ácido fosfórico y el carbón que conduce a los rendimientos más altos de carbón activado.

64.3.3 Efecto del tiempo de radiación

El método de microondas calienta uniformemente con una velocidad de calentamiento rápida, por lo que la muestra puede adquirir más sitios activos en un tiempo más corto abriendo los poros previamente inaccesibles, creando nuevos poros mediante activación selectiva y ensanchando y fusionando los poros existentes a través de la rotura de la pared

del poro. Estos cambios en la porosidad resultan en una alta eficiencia de activación (Hoseinzadeh *et al.*, 2010). Las variables asociadas con la producción de carbón activado por calentamiento por microondas tienen efectos diferentes y significativos sobre la estructura de poros. La superficie BET disminuye con el aumento del tiempo de activación por encima del tiempo óptimo de radiación de microondas, posiblemente porque el agente no se utiliza todavía cuando la superficie BET alcanza el valor máximo y el aumento del tiempo de activación induce la destrucción de algunas estructuras microporosas, lo que conduce a la disminución de la superficie (Hoseinzadeh *et al.*, 2010). En esta investigación el análisis de la relación S/R de los datos indicó que el nivel óptimo para el tiempo de radiación fue el nivel 2 correspondiente a 4 minutos (nivel medio).

Foo y Hameed (2012) obtuvieron carbones activados a base de cáscara de naranja utilizando un método inducido por microondas con K_2CO_3 como agente químico a una proporción de impregnación constante de 1.25 (%p/p) y potencia de microondas de 600 W a diferentes tiempos de activación. Observaron que la capacidad de adsorción de azul de metileno aumentó de 193.81 a 297.16 mg/g cuando el tiempo de radiación de microondas aumentó de 4 a 6 min. Ellos explican que, al prolongar el tiempo de activación, se favorece la reacción con el agente de activación y la pérdida de materia volátil aumenta. Por lo tanto, la capacidad de adsorción aumenta a través del desarrollo de la porosidad y la estructura de los poros. En contraste, ellos atribuyeron una ligera disminución de la capacidad de adsorción (26.84 mg/g) a los 7 min de tiempo de radiación debido a un aumento de la temperatura y a la apertura de microporos y mesoporos a medida que avanzaba el proceso de activación. Concluyeron que el aumento en el tiempo de activación aumentó aparentemente el diámetro medio de los poros. Adicionalmente, indican que los puntos locales de sobrecalentamiento producidos por el calentamiento adicional condujeron a la retracción de los canales formados en la estructura del carbón activado. Por lo tanto, la accesibilidad de los sitios de carbono activo se redujo drásticamente, lo que resultó en la reducción de la capacidad de adsorción. Por lo anterior, para efectos del proceso de activación química, el tiempo de radiación de 4 minutos (nivel 2) queda justificado como el óptimo para el proceso, ya que con éste se logran favorecer las reacciones entre el ácido fosfórico y el precursor de carbono para obtener el mayor

rendimiento, promover la expansión del precursor y consolidar la estructura porosa sin llegar a su colapso en los carbones activados obtenidos.

6.4.3.4 Efecto de la velocidad de flujo de nitrógeno

La velocidad del flujo de gas de arrastre, es otro parámetro que influye en el proceso de obtención de carbones activados. Así, cantidades de moderadas a altas de vapores son formadas durante el tratamiento térmico y si estos vapores no son purgados del sistema, ellos pueden involucrar en sí mismos reacciones secundarias y pueden cambiar la naturaleza y composición de los productos. Así, un aumento en la velocidad de flujo de gas empuja los vapores fuera de la zona de reacción resultando en el acortamiento del tiempo de residencia de los vapores liberados. En este sentido la literatura menciona que la reducción del tiempo de residencia de los vapores liberados, no permite que los componentes volátiles de la biomasa inicien el proceso de repolimerización por lo que los componentes volátiles son expulsados rápidamente lo cual hace que el rendimiento de carbón disminuya (Tripathi *et al.*, 2016). Para efectos de este estudio, el análisis de la relación S/R de los datos indicó que la condición óptima para la velocidad del flujo de nitrógeno fue 200 cm³/min que corresponde al nivel más alto empleado. Esta condición resulta adecuada para el proceso de activación química asistido con microondas, ya que esta velocidad es suficiente para tomar la mayor parte de los vapores fuera de la zona de reacción entre el ácido fosfórico y los materiales lignocelulósicos resultando en la obtención de altos rendimientos de carbón. Además, esta condición también queda justificada ya que el ácido fosfórico promueve la liberación gradual del material volátil de los precursores en menor tiempo durante el proceso de activación asistido por microondas por lo que fueron necesarias velocidades del flujo de nitrógeno elevadas para obtener altos rendimientos de carbón.

6.4.4 Caracterización de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas

6.4.4.1 Análisis proximal

La Tabla 35 muestra los resultados de análisis proximal para los carbones activados obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico. Se observan contenidos de cenizas menores

al 10% para los carbones activados de olote de maíz y hojas de agave, y del 12% para el de cascarilla de cebada. En relación a ello, estudios indican que el contenido de cenizas es un parámetro importante ya que define la calidad del precursor en la combustión al determinar el contenido de materia incombustible presente (Nieto-Delgado *et al.*, 2011). Por lo tanto, es deseable un bajo contenido de cenizas.

Tabla 35. Análisis proximal de carbones activados obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química asistida con microondas y precursores.

Materia prima	Carbono Fijo (%p/p)		Materia Volátil (%p/p)		Cenizas (%p/p)		Humedad (%p/p)	
	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón
Cebada	4.86	46.79	79.84	35.89	7.91	11.92	7.38	5.40
Olote	6.09	54.79	84.46	35.49	2.54	3.73	6.91	5.99
Agave	10.65	55.33	79.30	37.56	9.92	1.12	7.38	5.99

En relación al contenido de volátiles, la literatura menciona que son compuestos liberados durante la fase inicial de un proceso y están constituidos por distintas cantidades de hidrógeno, óxidos de carbono, metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular. La materia volátil es responsable en parte de los poros existentes en las estructuras de materiales carbonosos, ya que, tras ser sometidos a elevadas temperaturas, el material volátil se desprende dejando un poro en donde se encontraba. En este sentido, Ioannidou y Zabaniotou (2007) indican que en los procesos de obtención de carbones activados la eliminación gradual de gases y líquidos a bajas temperaturas es de suma importancia a fin de obtener baja volatilización y altos rendimientos de carbón el cual es importante para la preparación de carbones activados. Por tanto, el contenido de materia volátil es otro parámetro importante ya que proporciona una indicación de la reactividad y facilidad de ignición de un material orgánico. Contenidos de materia volátil de 36% para carbón de cascarilla de cebada, de 35% para el de olote y del 38% para el de hojas de agave fueron determinados. Estos resultados comparados con los porcentajes hallados en los carbones obtenidos mediante activación química por calentamiento convencional se observan que son similares, y son superiores a los determinados en los carbones obtenidos mediante pirólisis, lo cual se debe al efecto inhibitor del ácido fosfórico para la formación de productos volátiles de celulosa.

En relación al contenido de carbono fijo, se observa enriquecimiento importante en este parámetro en los tres carbones después del proceso de activación química tras la liberación de material volátil, principalmente en el de cascarilla de cebada en comparación con los otros métodos de activación. Como se observa los contenidos de carbono fijo fueron mayores a los obtenidos en los carbones obtenidos mediante pirólisis y activación química por calentamiento convencional. En este sentido, contenidos de carbono fijo del 47% para el carbón activado de cascarilla de cebada y del 55% para el de agave y el de olote fueron determinados. Como puede apreciarse la cascarilla de cebada fue el precursor que presentó menor enriquecimiento de carbono y, agave y olote fueron los que presentaron mayor contenido de carbono fijo después del proceso de activación. Esta tendencia era de esperarse ya que la pérdida gradual y controlada de materia volátil por el efecto del ácido fosfórico se tradujo en el enriquecimiento de carbono de los carbones obtenidos tras el proceso de activación química asistido con microondas.

6.4.4.2 Análisis elemental

La Tabla 36 muestra los resultados de análisis elemental de los materiales carbonosos obtenidos mediante activación química asistida con microondas. Se muestran contenidos de carbono del 61% para cascarilla de cebada, del 69% para el de olote y del 68% para el de agave. Estos valores al ser comparados con los obtenidos para las materias primas son superiores únicamente para los carbones activados de olote y agave, e inferior para el de cascarilla de cebada. En este último material el bajo contenido de carbono se atribuyó a su alto contenido de material inorgánico. Comportamientos similares se presentaron en el contenido de H, N y O. De esta manera, contenidos del 3% para hidrógeno, menores al 1% para nitrógeno, y de 27-35% para oxígeno fueron observados en los materiales.

Tabla 36. Análisis elemental de carbones obtenidos bajo condiciones óptimas de activación química asistida con microondas y precursores.

Materia prima	%C		%H		%N		%O	
	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón	Precursor	Carbón
Cebada	42.08	61.09	6.32	3.23	0.65	0.18	50.95	35.50
Olote	43.93	68.84	6.12	3.13	0.58	0.35	49.37	27.68
Agave	44.63	68.34	5.83	3.90	0.02	0.52	49.52	27.24

6.4.4.3 Espectroscopía de IR

Los espectros FT-IR de carbón activado de cascarilla de cebada, carbón activado de olote y carbón activado de hojas de agave, son mostrados en la Figura 34. Las bandas a 3442 cm^{-1} y 2926 cm^{-1} para carbón de cascarilla de cebada, a 3425 cm^{-1} y 2935 cm^{-1} para carbón de olote de maíz, a 3425 cm^{-1} y 2925 cm^{-1} para carbón de hojas de agave fueron observadas. La banda alrededor de 3400 cm^{-1} se asignó a la tensión de enlace de hidrógeno enlazado a oxígeno O-H. La tendencia hidrofílica de los tres carbones estuvo reflejada en la banda de absorción ancha, la cual está relacionada a los grupos $-\text{OH}$ presentes en los grupos de alcoholes alifáticos o aromáticos presentes en sus componentes. La banda alrededor de 2900 cm^{-1} fue asignada a la tensión simétrica y asimétrica de C-H de compuestos alifáticos saturados. Estas dos bandas de tensión son correspondientes a los fragmentos alifáticos presentes en los materiales carbonosos obtenidos.

Las bandas en el rango de $1375\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a las deformaciones simétrica y asimétrica de C-H en metilo. La banda en 1631 cm^{-1} (más intensa) para carbón de cascarilla de cebada, en 1614 cm^{-1} para carbón de olote de maíz y en 1613 cm^{-1} para carbón de agave son correspondientes a las a los enlaces C-C en compuestos acíclicos y conjugados.

Las bandas ubicadas de $1457\text{ a }1163\text{ cm}^{-1}$ para carbón de cebada, de $1459\text{ a }1050\text{ cm}^{-1}$ para el carbón de olote, y de $1437\text{ a }1050\text{ cm}^{-1}$ para el carbón de agave, son representativa de las vibraciones de deformación y tensión de C-C en anillos aromáticos, más las de C=O y C-H. Esta región de bandas es indicativa del enriquecimiento en carbono de los tres precursores tras el tratamiento térmico bajo las condiciones óptimas del proceso. Las bandas en el rango de $1375\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a las deformaciones simétrica y asimétrica de C-H en metilo.

Las bandas a $768, 672, 642\text{ y }610\text{ cm}^{-1}$ para carbón de cebada, a $761, 688, 658\text{ y }597\text{ cm}^{-1}$ para carbón de olote, y a $766, 692, 658\text{ y }619\text{ cm}^{-1}$ para carbón de agave son indicativas de la deformación fuera del plano del enlace C-H de alquenos y compuestos derivados de benceno. El espectro del carbón de cebada difiere de los otros dos, observándose tres bandas intensas a 1083 cm^{-1} , 799 cm^{-1} y 458 cm^{-1} , de las cuales las dos primeras son indicativas de las

vibraciones de los enlaces Si-O-Si, y la tercera es indicativa de la flexión de los enlaces O-Si-O. Estas bandas son consistentes con las reportadas por Azizi *et al.* (2013), quienes mencionan que en el espectro FTIR para la cascarilla de cebada, las bandas de vibración y tensión de Si-O-Si aparecen en las regiones de 420-500 cm^{-1} y de 950-1250 cm^{-1} , respectivamente. La presencia de estas bandas en el carbón de cascarilla de cebada se debe a que, tras el proceso de activación, el contenido de cenizas se concentró, específicamente de 7.91% en el precursor a 11% en el carbón activado. Este hallazgo es consistente con los estudios de Azizi *et al.* (2013) y Shen *et al.* (2014), quienes reportan contenidos de sílice del 80% para cascarilla de cebada y del 60% para cascarilla de arroz como componente principal, respectivamente (tendencia natural de las gramíneas de absorber el silicio del suelo en donde se encuentran).

Finalmente, como resultado del proceso de activación con H_3PO_4 se observaron bandas para las vibraciones de deformación de los enlaces $\nu\text{P-O-C}$ (ésteres de fosfato) y $\nu\text{P-O}$ (fosfato), respectivamente a 1073 y 1030 cm^{-1} para carbón activado de olote, y a 1068 y 1039 cm^{-1} para carbón activado de agave. Estas bandas no se determinaron con exactitud en el espectro del carbón activado de cebada ya que se traslaparon con las bandas de los enlaces Si-O-Si.

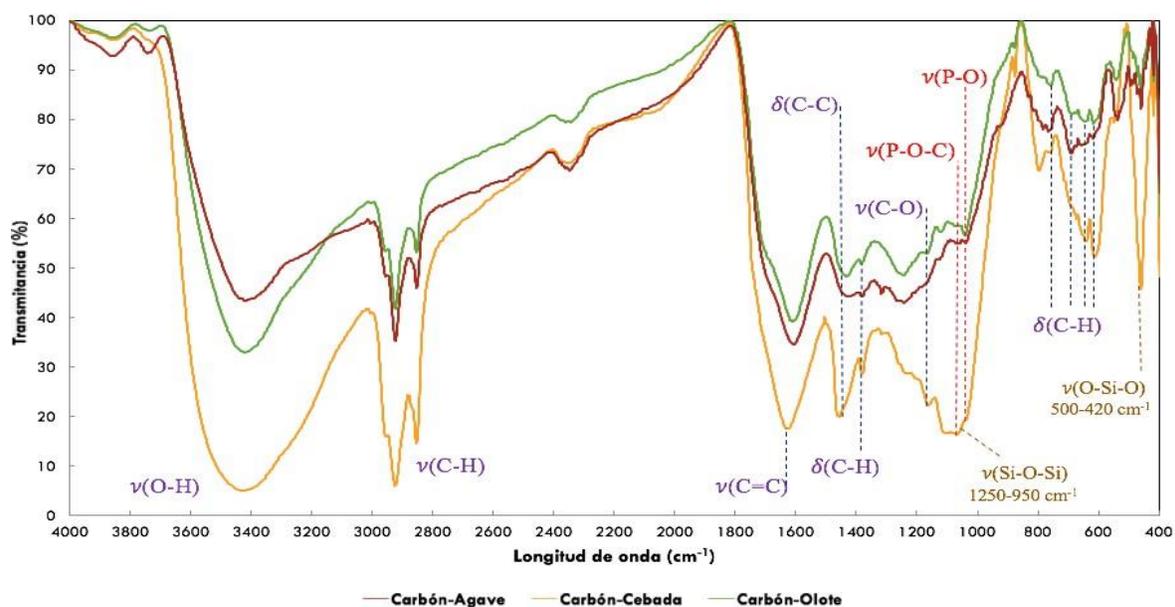


Figura 34. Espectro de FTIR de carbones activados obtenidos mediante activación química asistida con microondas.

6444 Microscopía electrónica de barrido

Los cambios morfológicos obtenidos en los tres materiales después del proceso de activación química fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 35a-c muestran la morfología de los carbones de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de agave. Se observó que el carbón activado de cascarilla de cebada (Figura 35-a) muestra una morfología mesoporosa significativa formada en la sección transversal de las fibras así como gran cantidad de canales de formas irregulares en la sección longitudinal. Para el carbón de olote, la Figura 35-b muestra una morfología constituida por gran cantidad de canales de formas y tamaños más menos regulares en la sección longitudinal de las fibras; se observan estructuras meso y macroporosas. En la Figura 35-c, se aprecia que en el carbón de agave se formaron estructuras meso y macroporosas significativas en la sección transversal de las fibras, así como canales de formas regulares y tamaños irregulares en su sección longitudinal.

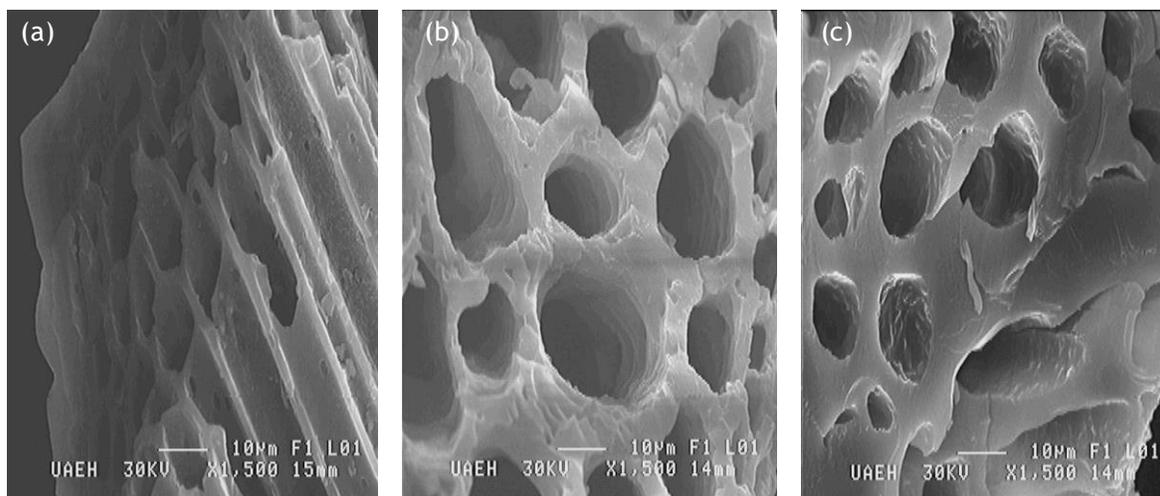


Figura 35. Microfotografías de los carbones activados de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química asistida con microondas.

Como se indicó anteriormente, los cambios físicos observados después del proceso de activación con ácido fosfórico de los tres precursores se pueden relacionar con la estructura y disposición de sus constituyentes los cuales se distribuyen en distintas capas de biopolímeros: la lamela media está constituida principalmente por lignina y las paredes celulares están formadas por cadenas de celulosa y hemicelulosas que forman agregados filiformes conocidos como microfibrillas (Nieto-Delgado y Rangel-Méndez, 2013). En este sentido, el análisis de las muestras de los materiales carbonosos mostró estructuras meso y

macroporosas significativas formadas por la capa de lamela media restante y por la celulosa y hemicelulosa carbonizadas.

Con base en las observaciones anteriores y en el mecanismo de activación del ácido fosfórico descrito anteriormente, se pueden inferir algunos de los procesos que están sucediendo durante la activación de los tres precursores. En este sentido, una vez que el H_3PO_4 se funde a medida que la temperatura aumenta, comienza a reaccionar con el precursor promoviendo reacciones de deshidratación. Este mecanismo de deshidratación descompone el biopolímero generando cadenas cortas de biopolímeros que tienen una interacción más débil con otras cadenas lo cual facilita el deslizamiento de las cadenas de polímeros con la consecuente formación de la fase fluida. A continuación, la corta interacción entre el H_3PO_4 y los grupos OH terminales de las cadenas de los biopolímeros de bajo peso molecular generados promueve la formación de enlaces puente de fosfato y polifosfato que provoca la expansión y entrecruzamiento de la matriz de carbón dando como resultado la consolidación de una estructura de poro accesible después de la remoción del ácido en el proceso de lavado final. Resulta importante señalar que, mientras la consolidación de la estructura carbonosa se lleva a cabo, los gases generados dentro de las fibras intentan emerger a través de la fase fundida, por lo que la difusión de estos gases a través de la fase fluida va desarrollando vías que en cierto punto de la activación se vuelven sólidas siendo responsables de la consolidación de estructuras porosas en los carbones activados obtenidos.

6445 Difracción de rayos X

En las Figuras 36a-c se muestran los patrones de difracción de rayos X de los tres carbones activados obtenidos. En los patrones de difracción de los tres carbones se observa la respuesta amorfa a partir de $2\theta=10^\circ$ como resultado del tratamiento térmico formando un pico ancho y de mayor intensidad que puede ser atribuido a la formación de estructuras gráficas entrecruzadas derivadas de la formación de enlaces puente de fosfato y polifosfato como resultado de la interacción entre el H_3PO_4 y los grupos OH terminales de las cadenas de los biopolímeros de bajo peso molecular que provocan la expansión y entrecruzamiento de la matriz de carbón que deriva en la consolidación de estructuras porosas en los materiales.

Esto es indicativo de la presencia de interfaces carbón-poro en los carbones activados obtenidos.

Para los tres materiales se observaron picos para 2θ alrededor de 25° y 45° , los cuales corresponden a las reflexiones (002) y (100) de la estructura del grafito, respectivamente. De acuerdo con Duen *et al.* (2016), la presencia de estos picos es indicativa de procesos de grafitación llevados a cabo durante la activación. Por tanto, se puede establecer que la grafitización fue moderada en el proceso de activación ya que los picos no están bien definidos.

Específicamente, el pico ancho asignado a la reflexión (002) puede ser el resultado del desarrollo incompleto de estructuras microcristalinas, y el pico asignado a la reflexión (100) puede atribuirse al desarrollo de cristalitas gráficas durante el tratamiento. Este segundo pico fue más intenso en el carbón de olote (Figura 36-b), seguido por el carbón de agave (Figura 36-c) y de menor intensidad en el carbón de cascarilla de cebada (Figura 36-a).

Con base en lo anterior, se establece que los picos observados en los difractogramas son indicativos de la formación de capas de grafito como microcristales en los materiales carbonosos obtenidos.

6.4.4.6 Análisis termogravimétrico

Como resultado representativo del análisis termogravimétrico, las Figuras 37a-c muestran las curvas de descomposición térmica de los tres carbones activados obtenidos. En las muestras de los tres materiales se observa un primer pico (endotérmico) en el rango de $90-110^\circ\text{C}$, probablemente debido a la cantidad de agua que se agregó durante la impregnación y que no se evaporó por completo en el paso de secado de los materiales y, a la condensación del ácido fosfórico, la cual inicia alrededor de los 104°C (Majerus *et al.*, 2012).

Como puede observarse, los picos indicativos de la degradación de los constituyentes lignocelulósicos se modificaron y se distribuyeron en un amplio intervalo de temperaturas

después del proceso de activación con ácido fosfórico. Por ello, los cambios en el perfil de descomposición térmica de los materiales impregnados se explican por la deshidratación del agente de activación durante el proceso, lo que promueve la liberación de una molécula de agua como se expuso en párrafos anteriores a expensas de la liberación de compuestos orgánicos oxigenados o hidrocarburos, promoviendo así la formación de compuestos aromáticos que son menos susceptibles a la volatilización.

La observación anterior se traduce en que en el proceso de obtención de carbones activados que contienen fósforo con el uso de calentamiento por microondas, la estructura de las muestras se altera ya que las microondas favorecen en mayor medida las reacciones de entrecruzamiento entre el material carbonoso y el ácido fosfórico durante el proceso de activación de tal manera que las estructuras porosas altamente desarrolladas en los materiales carbonosos obtenidos se vuelven menos resistentes (colapsan) a temperaturas elevadas. Este aspecto constituye una diferencia importante con respecto al comportamiento termogravimétrico observado en los carbones activados resultantes de la activación química mediante calentamiento convencional.

6.4.4.7 Potencial zeta

El potencial zeta es un parámetro físico que puede ser utilizado para cuantificar el potencial eléctrico de la superficie de una partícula sólida (Li *et al.*, 2013). Los resultados de potencial zeta para carbón de cascarilla de cebada, carbón de olote de maíz y carbón de agave se muestran en la Tabla 37. En este sentido, el comportamiento electrocinético de los carbones activados en solución es una de las propiedades más importantes en la caracterización de estos materiales. Asimismo, es importante destacar que estos materiales son de naturaleza anfótera debido a la presencia de varios grupos funcionales en sus superficies y de un sistema de electrones π deslocalizados que les confieren propiedades básicas (Chingombe *et al.*, 2005).

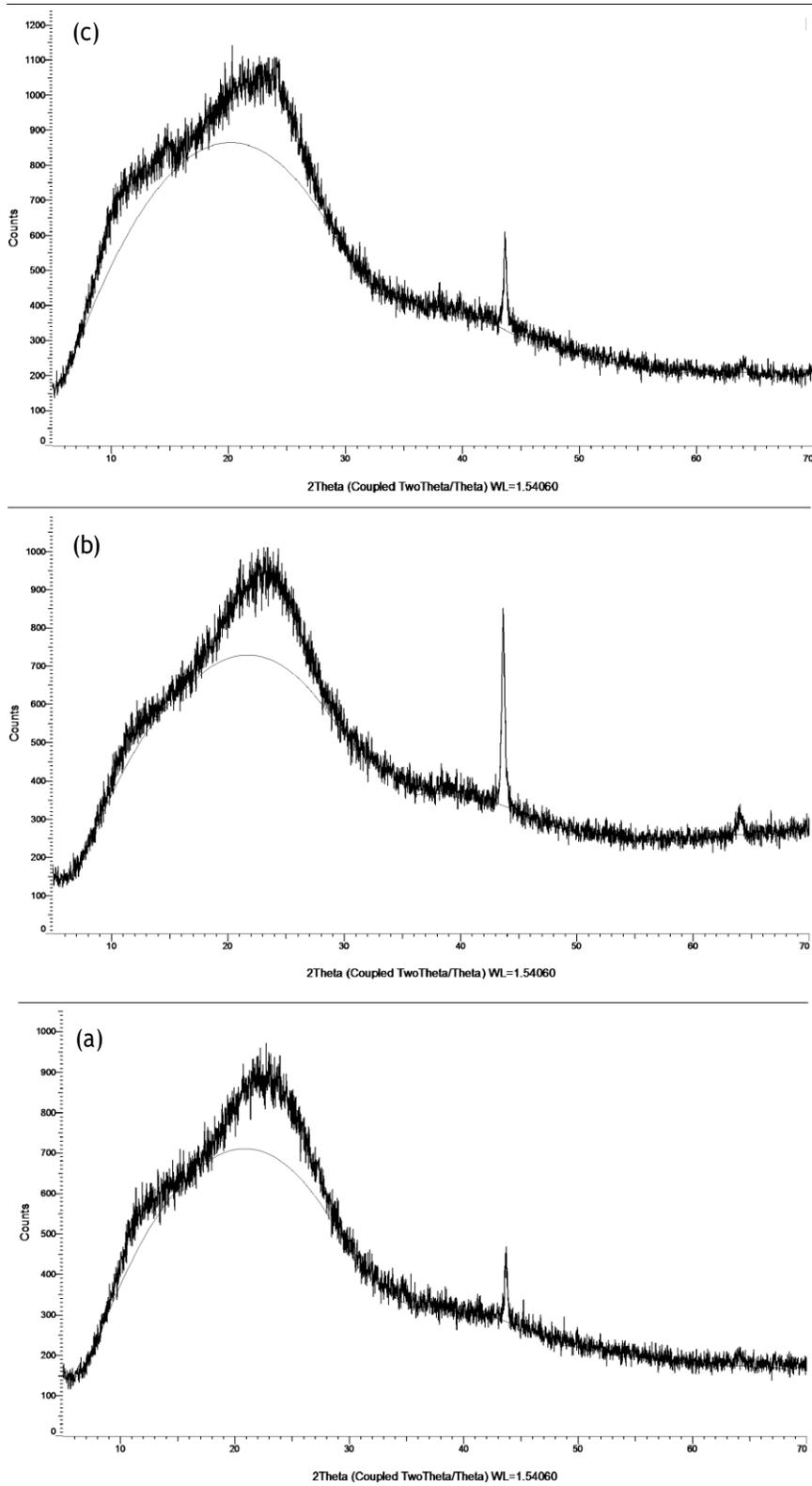


Figura 36. Patrón de DRX de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química asistida con microondas.

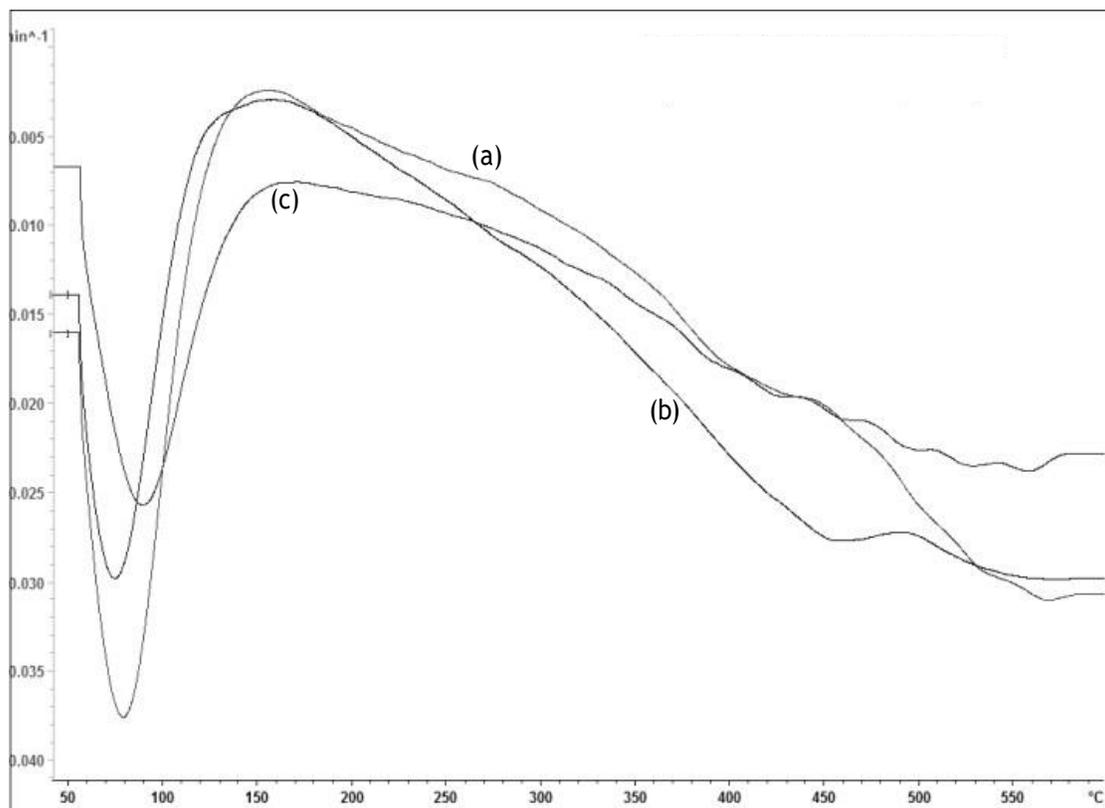


Figura 37. Análisis termogravimétrico de carbón activado de (a) cascarilla de cebada, (b) olotes de maíz y (c) hojas de agave obtenidos mediante activación química.

Por mediciones del potencial zeta se determinó que la carga superficial de los tres precursores y sus carbones activados es aniónica, obteniéndose valores de -27.6 mV para cascarilla de cebada y de -16.44 mV para su carbón activado, de -30.92 mV para olote y de -14.53 mV para su carbón activado, y valores de -22.0 mV para agave y de -18.57 para su carbón activado. Se observa una cierta disminución del potencial aniónico para los carbones activados.

La explicación a la notable variación se puede correlacionar con la relación carbono/oxígeno, la cual se incrementó en los tres carbones activados, significativamente en los de olotes de maíz y hojas de agave. Este aumento observado en la relación carbono/oxígeno en los carbones activados se atribuye al grado de enriquecimiento de carbono tras el proceso de activación, lo cual se relaciona con la presencia estructuras aromáticas policíclicas (sistema

de electrones π deslocalizados) en los materiales que contribuyen a la presencia de cargas superficiales aniónicas.

Por otro lado, la moderada disminución del potencial zeta aniónico también se atribuye al efecto del fósforo como inhibidor de grafitización derivado de la formación de enlaces entrecruzados como ésteres de fosfato durante el proceso de activación, los cuales dan como resultado una estructura porosa altamente desarrollada a expensas de la formación de cristalitas gráficas de menor alcance y con menos electrones π deslocalizados, lo cual se traduce en carbones activados con cargas superficiales aniónicas de menor intensidad.

Aunado a lo anterior, el tratamiento de microondas también tiene efectos especiales en la química superficial del carbón activado preparado ya que aumenta considerablemente la relación carbono/oxígeno como se aprecia en la Tabla 37, eliminando los grupos funcionales que contienen oxígeno ácido presentes en los componentes volátiles dando como resultado carbones activados básicos (Hoseinzadeh *et al.*, 2013).

A partir de estos resultados se establece que los valores de potencial zeta son indicativos de superficies aniónicas en los carbones activados obtenidos y por lo tanto, pueden ser efectivos para procesos de adsorción de moléculas o iones cargados positivamente.

Tabla 37. Valores de potencial zeta y relación C/O de los carbones activados obtenidos mediante activación química asistida con microondas comparados con los precursores de estudio.

Materia prima	Potencial Zeta (mV)		Relación Carbono/Oxígeno	
	Precursor	Activación química con microondas	Precursor	Activación química con microondas
Cascarilla de cebada	-27.60±2.13	-16.44±0.26	0.82	1.72
Olote de maíz	-30.92±1.68	-14.53±1.36	0.89	2.49
Agave	-22.00±1.10	-18.57±0.38	0.90	2.51

6.4.5 Discusión del efecto de las microondas sobre los óxidos de silicio presentes en la cascarilla de cebada

La literatura indica que los materiales dieléctricos como alúmina, óxidos de silicio y otros óxidos metálicos son transparentes a las microondas a temperatura ambiente. El proceso asistido por microondas comparando con el calentamiento convencional (conducción, convección y radiación) transfiere energía a través de interacciones a nivel molecular entre el campo electromagnético y los materiales, por lo que el calentamiento se da volumétricamente creando una distribución de temperatura con un máximo en el centro de la partícula. Como se expuso anteriormente, el calentamiento por microondas puede acoplarse con ciertos materiales que tienen excelentes propiedades dieléctricas como los materiales carbonosos. En este sentido, materiales como los carbones activados son capaces de absorber la energía de las microondas de manera volumétrica para transformarla en calor desde el interior de los mismos (Voon *et al.*, 2016).

Como se mencionó anteriormente, los materiales dieléctricos como silicatos son transparentes a la microondas a temperatura ambiente. No obstante, a medida que la temperatura de estos materiales se incrementa, su capacidad de absorción de microondas aumenta considerablemente y puede ser enormemente aumentada por la acción de algunos aditivos o por la presencia de agua. La presencia de estos constituyentes en matrices de carbono (pirolizado de cascarilla de cebada) promueve que su temperatura aumente rápidamente al mismo tiempo que su capacidad de adsorción de microondas se incrementa (Voon *et al.*, 2016).

Se han propuesto varios mecanismos para el crecimiento de una nanoestructura unidimensional, como los mecanismos vapor-líquido, vapor-sólido y sólido-líquido-sólido (Voo *et al.*, 2017). De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso asistido con microondas, la Figura 41 muestra un mecanismo propuesto por Voo *et al.* (2017) sobre el efecto de las microondas en compuestos de silicio en matrices de carbón.

La Figura 38-a indica la muestra pirolizada de cascarilla de cebada con sus constituyentes inorgánicos representados principalmente por SiO_2 siendo calentada con radiación de microondas. De acuerdo Voo *et al.* (2017), a medida que la temperatura aumenta, se produce el mecanismo vapor-líquido.

En la primera etapa, como se muestra en la figura 38-a, la mezcla de pirolizado de cascarilla de cebada con el agente de activación se expuso al calentamiento por microondas. Al exponerse a la irradiación de microondas, el pirolizado de cascarilla de cebada es capaz de absorber la irradiación según lo indicado por las flechas rojas (Figura 38-a). Este material de carbono puede ser calentado por microondas debido a los electrones π deslocalizados, que se pueden mover libremente dentro de las estructuras aromáticas policíclicas derivadas de la formación de enlaces $\text{C}=\text{C}$ en el pirolizado. Durante el proceso, a medida que el carbón continúa absorbiendo la energía de las microondas, la energía cinética de los electrones π deslocalizados aumenta y, por lo tanto, cada átomo de carbono comienza a vibrar. Estas acciones provocan que se genere calor volumétricamente después de absorber la energía de microondas y, por lo tanto, la temperatura de los materiales de carbono y sus constituyentes inorgánicos aumenta. En este sentido, se sabe que el SiO_2 es un reflector de microondas y, por tanto, la energía suministrada durante el proceso por las microondas no puede penetrarlo debido a que presenta características no polares (Voo *et al.*, 2017). Aunado a esto, la estructura de SiO_2 está unida por fuertes enlaces covalentes entre el átomo de Si y O por lo que su fuerza intermolecular es muy fuerte, lo que provoca que la energía de microondas no pueda ser absorbida por estos compuestos. Por tanto, en el proceso de activación asistido con microondas del pirolizado de cascarilla de cebada, las partículas de SiO_2 se calentaron mediante la conducción de energía térmica del carbono.

Para la segunda etapa, la Figura 38-b muestra que el carbono reacciona con las partículas de SiO_2 conforme aumenta la temperatura para formar SiO gaseoso (flechas verdes) y monóxido de carbono (CO) gaseoso (flechas amarillas). La reacción química que describe esta etapa se muestra en la Ecuación (20), la cual es altamente endotérmica y requiere altas temperaturas para llevarse a cabo. Cabe señalar que el exceso de carbono presente en los pirolizados utilizados como materias primas puede crear una atmósfera reductora para evitar la oxidación

de los productos y favorecer el proceso. Estudios indican que este proceso se ve favorecido con el empleo de catalizadores. En esta investigación, no se añadió ningún catalizador a la muestra, por lo que los metales de transición (como óxidos de hierro) presentes en sus constituyentes inorgánicos como impurezas pudieron actuar como catalizadores durante el proceso según lo reportado por Voon *et al.* (2016).

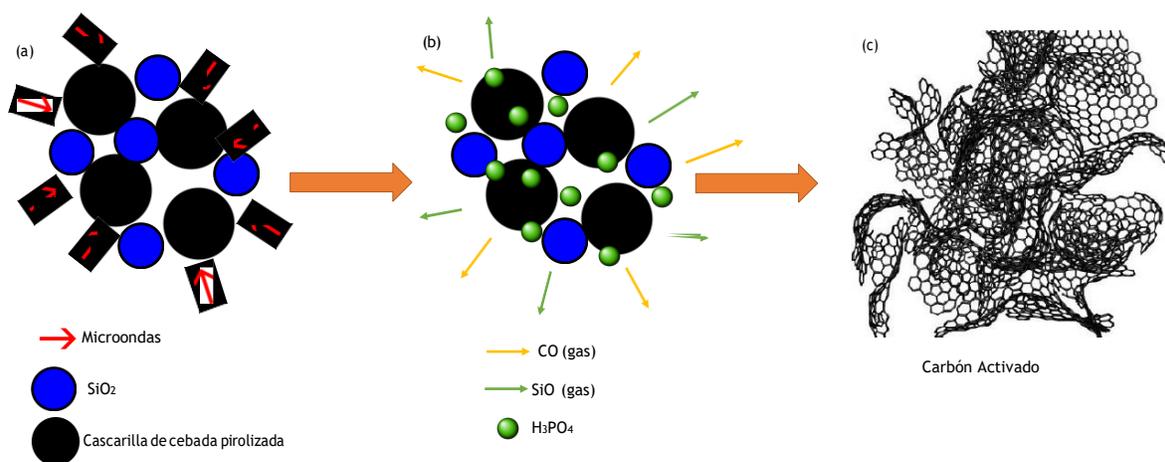
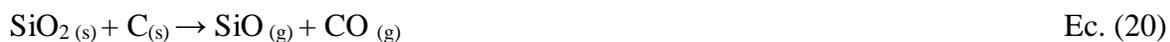


Figura 38. Efecto del calentamiento por microondas sobre compuestos de SiO₂ presentes en carbones activados de cascarilla de cebada.

El proceso anteriormente descrito, podría explicar la disminución notoria en el contenido de cenizas del carbón activado resultante del proceso asistido con microondas (11%) en comparación con el contenido de cenizas obtenido en los otros dos métodos de esta investigación (30-40%). Asimismo, este comportamiento sería el responsable de que haya más carbono se encuentre disponible para las reacciones de entrecruzamiento con el ácido fosfórico que se promueven por el efecto de las microondas, favoreciendo la consolidación de estructuras porosas altamente desarrolladas en la última etapa (Figura 38-c) y mayor cantidad de sitios activos (espectro de IR). Del mismo modo, las cristalitas de óxidos de silicio observadas en el patrón de DRX del pirolizado de cascarilla de cebada disminuyeron notoriamente después del proceso asistido con microondas debido a la Ecuación (20), obteniéndose estructuras sumamente amorfas y porosas altamente desarrolladas.

6.5 Evaluación de la capacidad adsorbente de azul de metileno

6.5.1 Efecto del tiempo de contacto

Las Figuras 39a-c y 39d-f muestran los gráficos de capacidad de adsorción experimental [q_e (mg/g)] y eficiencia de remoción (% E) de azul de metileno (AM), respectivamente, para los materiales carbonosos derivados de cada método de activación. Las cinéticas se obtuvieron a diferentes tiempos de contacto durante 180 minutos con dosis de adsorbente de 0.2 g, concentración inicial de adsorbato de 50 mg/L, pH de 8 y temperatura de 22 °C.

Los resultados cinéticos muestran que para los materiales carbonosos obtenidos mediante pirólisis el equilibrio se alcanza a los 120 min en todos los casos. Ya que el proceso de pirólisis condujo a estructuras megaporosas que representan una menor superficie para adsorber, los materiales obtenidos mediante este proceso requieren de un tiempo moderado para alcanzar el equilibrio. La Figura 39-a indica que el material con la mayor capacidad de adsorción experimental es el carbón de agave con 80.52 mg/g, seguido del carbón de cascarilla de cebada con 37.08 mg/g y en último lugar el carbón de olote con 24.89 mg/g para una concentración inicial de 50 mg/L de AM. En la Figura 38-d se observa que el carbón de agave presentó la mayor eficiencia de remoción con el 64.41% seguido del carbón de cascarilla de cebada con el 29.66% y en último lugar el carbón de olote con el 19.91% para la misma concentración inicial de colorante.

En contraste, se observa que, para los carbones activados derivados de la activación química con ácido fosfórico, el equilibrio se alcanzó a los 90 min en todos los casos. Así, la Figura 39-b muestra que el material que obtuvo la mayor capacidad de adsorción fue el carbón activado de agave con 106.77 mg/g. Los carbones activados de cascarilla de cebada y olote tuvieron capacidades de adsorción similares con valores de 80.67 mg/g y 79.11 mg/g, respectivamente. La Figura 39-e muestran que el carbón activado de agave es el material con la mayor eficiencia de remoción de AM con el 89.29%, seguido del carbón activado de cebada con el 64.54% y por el carbón activado de olote con el 63.29%. Puede observarse que tras el proceso de activación química con ácido fosfórico la capacidad y la eficiencia de adsorción se incrementó considerablemente para los tres adsorbentes ya que sus efectos

conducen hacia la formación de estructuras mesoporosas y macroporosas por lo que requieren de menor tiempo para alcanzar el equilibrio.

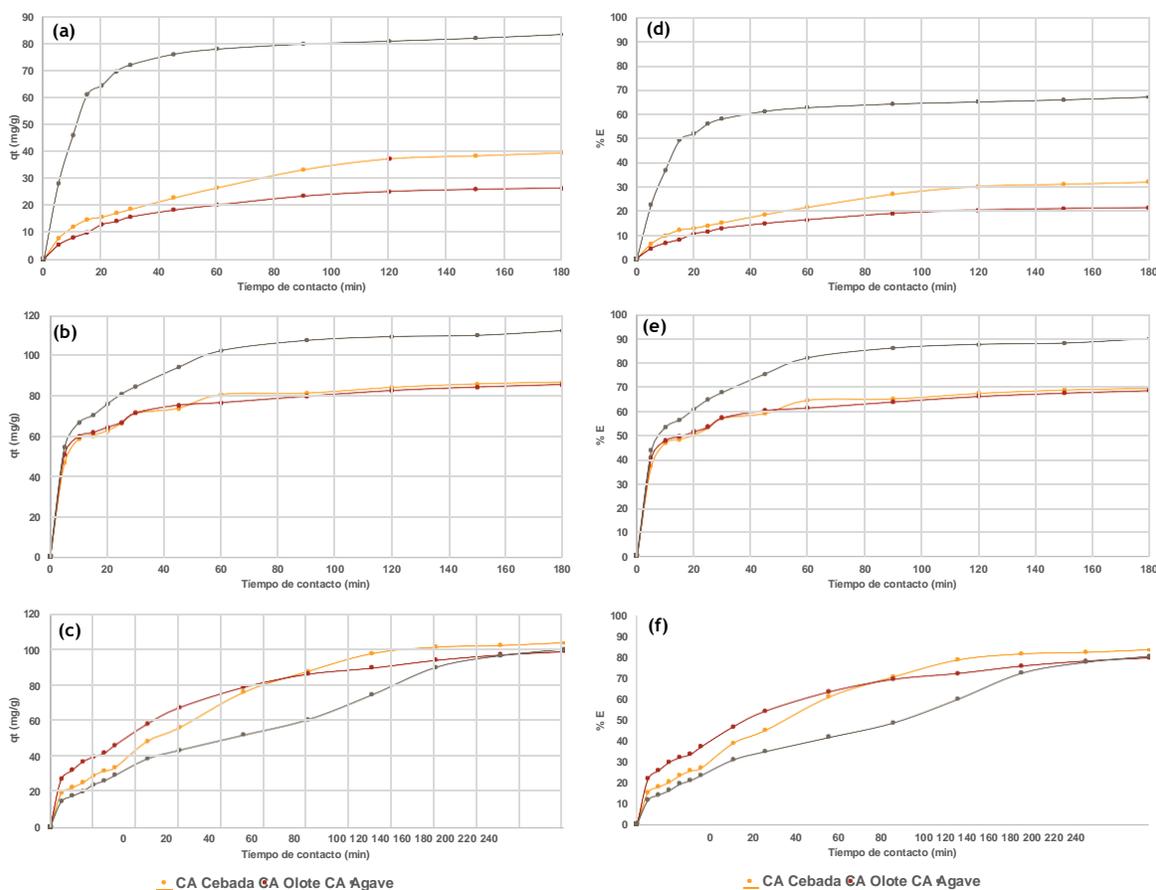


Figura 39. Cinéticas de azul de metileno obtenidas con 0.2 g de adsorbente derivado de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química, y (c) y (f) activación química asistida con microondas; concentración inicial de 50 mg/L, diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm, pH=8 y T=22 °C.

Para el caso de los materiales obtenidos mediante el proceso de activación asistido con microondas, se observa que el equilibrio se alcanza a los 180 min en todos los casos. El incremento del tiempo para alcanzar el equilibrio se atribuye a que este proceso permitió obtener estructuras meso y macroporosas más uniformes y altamente desarrolladas que representan áreas superficiales superiores a las de los dos métodos anteriores, y en las cuales el proceso de adsorción del colorante lleva más tiempo para alcanzar el equilibrio. La Figura 39-c muestra que el material que obtuvo la mayor capacidad de adsorción fue el carbón activado de cascarilla de cebada con 100.51 mg/g seguido por el carbón activado de olote

con 93.32 mg/g y en último lugar el carbón activado de agave con el 89.26 mg/g. Aunado a ello, la Figura 39-f indica que el carbón activado de cascarilla de cebada es el material con la mayor eficiencia de remoción de AM con el 80.41%, seguido del carbón activado de olote con el 74.66% y por el carbón activado de agave con el 71.41%. Puede observarse que tras el proceso de activación química asistido con microondas la capacidad y la eficiencia de adsorción se incrementó considerablemente para los carbones activados de cebada y olote; sin embargo, estos parámetros disminuyeron para el carbón activado de agave.

En términos generales se observó que la capacidad de adsorción se incrementa muy rápidamente en el periodo inicial de tiempo y conforme transcurre se vuelve constante, de tal manera que se alcanzaron equilibrios a partir de 120 minutos para los carbones obtenidos mediante pirólisis, de 90 minutos para los de activación química y de 180 minutos para los obtenidos mediante el proceso de activación asistido con microondas. La diferencia en los tiempos se puede atribuir por un lado a la estructura porosa desarrollada en cada proceso de activación y por otro lado a la disponibilidad y cantidad de sitios activos para el proceso de adsorción en los materiales.

De manera general, en el momento de la adsorción, la superficie adsorbente entra en contacto con las moléculas de colorante y la superficie exterior del adsorbente comienza a estar ocupada. A medida que pasa el tiempo, más y más moléculas de colorante se adsorben y, después de un cierto período de tiempo, la superficie exterior se satura. Después de la saturación de la superficie exterior, las moléculas de colorante se adsorben en la superficie interior de la partícula adsorbente pero el tiempo necesario para alcanzar el interior de una partícula del adsorbente es comparativamente mayor ya que las moléculas de colorante individuales tienen que viajar una larga distancia que resulta en varias resistencias de transferencia de masa. Esta observación es consistente con lo reportado por Ramírez *et al.* (2016) para procesos de adsorción de azul de metileno en carbones activados.

Aunado a lo anterior, el cambio en la velocidad de adsorción observado en los estudios cinéticos puede deberse al hecho de que inicialmente todos los sitios adsorbentes están vacíos como se dijo anteriormente y además a que el gradiente de concentración de AM es muy alto.

Posteriormente, se observa que la velocidad de adsorción disminuye debido a la disminución del número de sitios vacantes del adsorbente y de la concentración de colorante. La disminución de la velocidad de adsorción, particularmente en la etapa final de los experimentos, indica la posible formación una monocapa de AM en los adsorbentes lo que puede atribuirse a la falta de sitios activos disponibles que se requieren para una mayor adsorción después de que se alcanza el equilibrio.

Nieto-Delgado (2010) ha mencionado que la carga eléctrica superficial de un carbón activado depende del pH de la solución, por lo que las interacciones y la capacidad de adsorción del material pueden optimizarse modificando su química superficial y/o el pH del medio. En este sentido, anteriormente se expuso que el carbón activado tiene sitios ácidos y básicos que coexisten en su superficie, mismos que pueden estar protonados o desprotonados de acuerdo con el pH de la solución que está en contacto con ellos. Así, en este estudio el pH al cual se llevaron a cabo los experimentos de adsorción con azul de metileno fue de 8 (ligeramente básico). De acuerdo con Hameed *et al.* (2007), a pH básicos la forma catiónica del azul de metileno es la predominante y su adsorción se muestra favorecida hacia adsorbentes con cargas superficiales aniónicas. Esto resultó conveniente para los procesos de adsorción, ya que por mediciones de potencial zeta se determinó que los materiales carbonosos obtenidos tienen cargas superficiales aniónicas las cuales son adecuadas para procesos de adsorción de moléculas cargadas positivamente como el azul de metileno.

Para los procesos de adsorción con los carbones obtenidos mediante pirólisis se observó una marcada diferencia en la eficiencia y capacidad de adsorción entre el carbón de agave y los de cascarilla de cebada y de olote. Los análisis termogravimétricos y de constituyentes lignocelulósicos determinaron que el agave es el precursor con mayor contenido de celulosa. En este sentido, se sabe que la deshidratación intramolecular de la celulosa (300-350 °C) llevada a cabo en procesos termoquímicos (como los de esta investigación) conduce a la formación de enlaces C=C que promueven la formación de anillos de benceno que componen la estructura aromática policíclica en los carbones activados. Este establecimiento se puede relacionar directamente con la banda intensa y ancha observada para dicho enlace en el espectro de IR del carbón de agave (1420 cm^{-1}). También se observó que este precursor

conduce sus constituyentes hacia la formación de funcionalidades C=O las cuales son consistentes con la banda hombro que aparece en su espectro de IR alrededor de los 1620 cm^{-1} . Hasta este punto, estos dos grupos funcionales contribuyen a la presencia de cargas superficiales aniónicas en los tres materiales. Asimismo, también se determinó que el carbón de agave es el material que presenta la mayor intensidad en la banda correspondiente a funcionalidades O-H (3400 cm^{-1}) las cuales representan fuentes de acidez en la superficie de carbones. Estas bandas fueron más intensas en el carbón de agave, seguido por el de cascarilla de cebada y de menor intensidad en el material de olote.

La mayoría de los grupos oxigenados de superficie en los carbones activados pueden establecer un equilibrio ácido-base cuando están en contacto con soluciones acuosas. Así los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta manera, pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. Como se indicó, en este estudio el pH de trabajo fue ligeramente básico por lo que puede deducir que bajo esta condición parte de las funcionalidades superficiales O-H de los carbones son capaces de liberar un protón al medio, dejando en la superficie del carbón una carga eléctrica negativa promoviendo en conjunto cargas superficiales aniónicas de mayor intensidad las cuales pueden interactuar con las moléculas catiónicas presentes en la solución que en este caso corresponden a las estructuras químicas del azul de metileno en su forma catiónica. Es por ello que bajo estas condiciones, la adsorción se muestra favorecida.

Por lo tanto, las condiciones del párrafo anterior sumadas a los efectos de la resonancia de los electrones π de los anillos aromáticos de carbono que son afines a cargas positivas, y a la presencia de grupos funcionales básicos permiten que el azul de metileno sea adsorbido en la mayor parte de los sitios activos de la superficie de los materiales. Es por ello que las mayores capacidades de adsorción y eficiencias de remoción de colorante se presentaron con mayor intensidad en las pruebas de adsorción con el carbón de agave. A este material le sigue el carbón de cascarilla de cebada con menores capacidades de adsorción, tal comportamiento se atribuye a al elevado contenido de material inorgánico constituido principalmente por óxidos amorfos de silicio que constituyen una interferencia hacia el desarrollo de estructuras

aromáticas policíclicas dado su bajo contenido de carbono también actúan como interferencias en el proceso de adsorción al cubrir centros activos en el material, impidiendo el acceso de las moléculas de azul de metileno a ellos. En último lugar se encuentra el carbón de olote cuya composición mayoritaria en hemicelulosas (estructuras muy lábiles que se descomponen fácilmente a temperaturas por encima de los 220 °C) hace que este material desarrolle menos sitios activos en su superficie (bajo las condiciones óptimas de pirólisis) como consecuencia de su bajo contenido de celulosa. En tal caso resultaría conveniente operar bajo condiciones que permitan aprovechar el carbón presente en las hemicelulosas de este último precursor como vertiente secundaria de investigación a los resultados obtenidos.

La tendencia observada en la capacidad de adsorción y eficiencia de remoción fue inversa a la obtenida para el potencial zeta, lo cual se puede atribuir a la cantidad de grupos hidroxilo (sitios ácidos) que están presentes en la superficie de los materiales. A partir de estos resultados, se establece que este parámetro sólo se puede emplear para cuantificar el potencial eléctrico de la superficie de las partículas sólidas de los materiales carbonosos obtenidos más no para relacionarlo con la eficiencia y capacidad de adsorción que tendrán los materiales en solución.

En relación a los procesos de adsorción con los carbones obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico se observó que el carbón de agave es el que presenta la mayor eficiencia de remoción y capacidad de adsorción de AM, seguido por el de cascarilla cebada y en último lugar por el carbón de olote. Se observa un incremento considerable en ambos parámetros con respecto al método de pirólisis. Este incremento en la adsorción se atribuye a los efectos producidos por el ácido fosfórico para generar estructuras mesoporosas y macroporosas que resultan de la dilatación del precursor causada por la formación de enlaces entrecruzados de ésteres de fosfato durante el proceso de activación, por lo que la superficie aumenta y los sitios activos se incrementan en los materiales. Este proceso se ve mucho más marcado en el carbón de agave dado su alto contenido en celulosa, seguido por el de cascarilla de cebada dado su alto contenido de material inorgánico que representa una interferencia no controlada dada la naturaleza del precursor que puede cubrir centros activos en el material impidiendo el acceso de las moléculas de colorante a ellos, y finalmente el carbón de olotes

de maíz debido a su bajo contenido de celulosa y alto contenido de hemicelulosas, como se explicó anteriormente.

Finalmente, se observó que tras el proceso de activación química asistido con microondas la capacidad y la eficiencia de adsorción se incrementaron considerablemente para los carbones activados de cascarilla de cebada y olote, y disminuyeron para el carbón activado de agave. Esto se debe a que el método de activación asistido con microondas produce el efecto de aumentar la relación C/O al eliminar grupos funcionales que contienen oxígeno ácido. Dado que para este proceso se partió de los materiales carbonizados obtenidos de la pirólisis, el carbonizado de agave es el que presenta mayor contenido de tales grupos funcionales con base en su espectro de IR, seguido por el de cascarilla de cebada y por el de olote en última instancia. Por tanto, bajo las condiciones experimentales expuestas, las microondas modifican las funcionalidades oxigenadas principalmente en el material de agave. Es por ello que disminuyen los sitios activos de este material reduciendo así su capacidad de adsorción y eficiencia de remoción hacia el azul de metileno. En relación al carbón activado de cascarilla de cebada se observa un incremento importante en su capacidad de adsorción (comparada con la de los dos métodos anteriores), lo que se atribuye a posibles interacciones de elementos inorgánicos provenientes de los óxidos amorfos de silicio y otros óxidos metálicos presentes en sus constituyentes inorgánicos (impurezas) que pueden propiciar un efecto catalítico que favorece la formación de sistemas aromáticos policíclicos (aumenta la relación C/O) y consolidación de estructuras porosas bien desarrolladas con gran cantidad de sitios activos oxigenados como se observó en su espectro de IR. El efecto de las microondas sobre los silicatos que conducen al aumento de la porosidad y sitios activos en el carbón activado de cascarilla de cebada discutidos anteriormente permiten explicar el aumento en las capacidades de adsorción y eficiencias de remoción de azul de metileno en los experimentos realizados con este material.

6.5.2 Efecto de la concentración inicial

Las Figuras 40a-c y 40d-f muestran los gráficos del efecto de la concentración inicial de azul de metileno en la capacidad de adsorción [q_e (mg/g)] y eficiencia de remoción (%E), respectivamente, para los materiales carbonosos derivados de cada método de activación. Los resultados se obtuvieron con los tiempos de contacto determinados en los experimentos cinéticos, con dosis de adsorbente de 0.2 g, concentración inicial de adsorbato de 10-50 mg/L, pH de 8 y temperatura de 22 °C.

Las gráficas muestran que la concentración inicial de colorante tiene un efecto significativo y moderado en la adsorción de azul de metileno y los efectos se muestran en las Figuras 40a-c. En estas gráficas se observa que la capacidad de adsorción en el equilibrio aumenta con el aumento de la concentración en todos los casos.

La Figura 40-a muestra que el carbón de agave obtenido mediante pirólisis es el que presenta la mayor capacidad de adsorción en comparación con los de olote y cascarilla de cebada. Este comportamiento se debe a que el material de agave presenta una estructura más porosa que propicia una mayor superficie con más sitios activos. La Figura 40-b muestra que la adsorción se ve favorecida principalmente en el carbón activado de agave, seguido por los otros dos materiales, los cuales muestran tendencias similares en la adsorción. Esto se atribuye a que el proceso de activación con ácido fosfórico promueve la formación de estructuras mesoporosas bien desarrolladas, lo que se traduce en mayores superficies y más sitios disponibles para la adsorción, lo cual se muestra más marcado en el carbón activado de agave dada su estructura porosa y sitios activos mayormente disponibles.

La Figura 40-c muestra que el carbón activado de cascarilla de cebada obtenido del proceso asistido con microondas es el material con mejores propiedades para la adsorción, seguido por el de olote y en último lugar el de agave. Ello se debe a los efectos de las microondas sobre los constituyentes inorgánicos de la cascarilla de cebada sobre la activación con ácido fosfórico. Ambos efectos se suman favorablemente propiciando la consolidación de estructuras mesoporosas altamente desarrolladas con gran cantidad de sitios activos. En

contraste se observa que para el carbón de agave el proceso por microondas afecta la cantidad de sitios activos desarrollados para la adsorción ya que el proceso propicia la formación de carbones activados mayoritariamente básicos a través de la eliminación de funcionalidades con oxígeno ácido, las cuales están en gran cantidad en el carbonizado de tal precursor, lo que afecta sus propiedades físicas y químicas para la adsorción.

De modo comparativo se observa que el proceso por pirólisis da como resultado, materiales con estructuras megaporosas que implican menores superficies activas para la adsorción, lo que se refleja en la disminución de su eficiencia de remoción conforme aumenta la concentración (Figura 40-d). Por otro lado, el proceso de activación química con ácido fosfórico mediante calentamiento convencional da como resultado, materiales con estructuras mesoporosas bien desarrolladas, que se traducen en mayores superficies activas y, por lo tanto, a mayores eficiencias de remoción con cambios moderados a medida que la concentración de colorante aumenta como se aprecia en la Figura 40-e. En contraste, la Figura 40-f muestra que los materiales obtenidos mediante la activación asistida con microondas presentan mayores superficies activas derivadas de la consolidación de estructuras mesoporosas altamente desarrolladas con mayor cantidad de sitios activos para la adsorción. Es por ello que no se observan cambios significativos en la eficiencia de remoción conforme la concentración aumenta.

Las diferencias encontradas en la eficiencia de remoción se deben al hecho de que, con una mayor concentración de colorante, la fuerza impulsora para la transferencia de masa disminuye ya que los sitios activos requeridos para la adsorción también disminuyen lo que hace que el proceso de adsorción de azul de metileno sea más lento en las superficies de los carbones activados. Es por ello que a bajas concentraciones las eficiencias de remoción en todos los casos son muy cercanas al 90%, ya que habrá más sitios activos disponibles en la superficie de los adsorbentes. Estos efectos se muestran más marcados en los materiales derivados de pirólisis, seguidos por los de activación química y prácticamente son insignificantes en los materiales obtenidos por activación química asistida con microondas. Lo observado en los materiales de este último proceso se puede justificar con lo establecido por los estudios de Ramírez *et al.* (2016) y Pathania *et al.* (2017) sobre la adsorción de

colorantes en carbones activados, quienes indican que la transferencia de masa en materiales sumamente porosos se incrementa con la concentración resultando en altas adsorciones, por lo que establecen que la adsorción de un soluto sobre carbones activados está fuertemente influenciada por la concentración inicial del soluto de estudio.

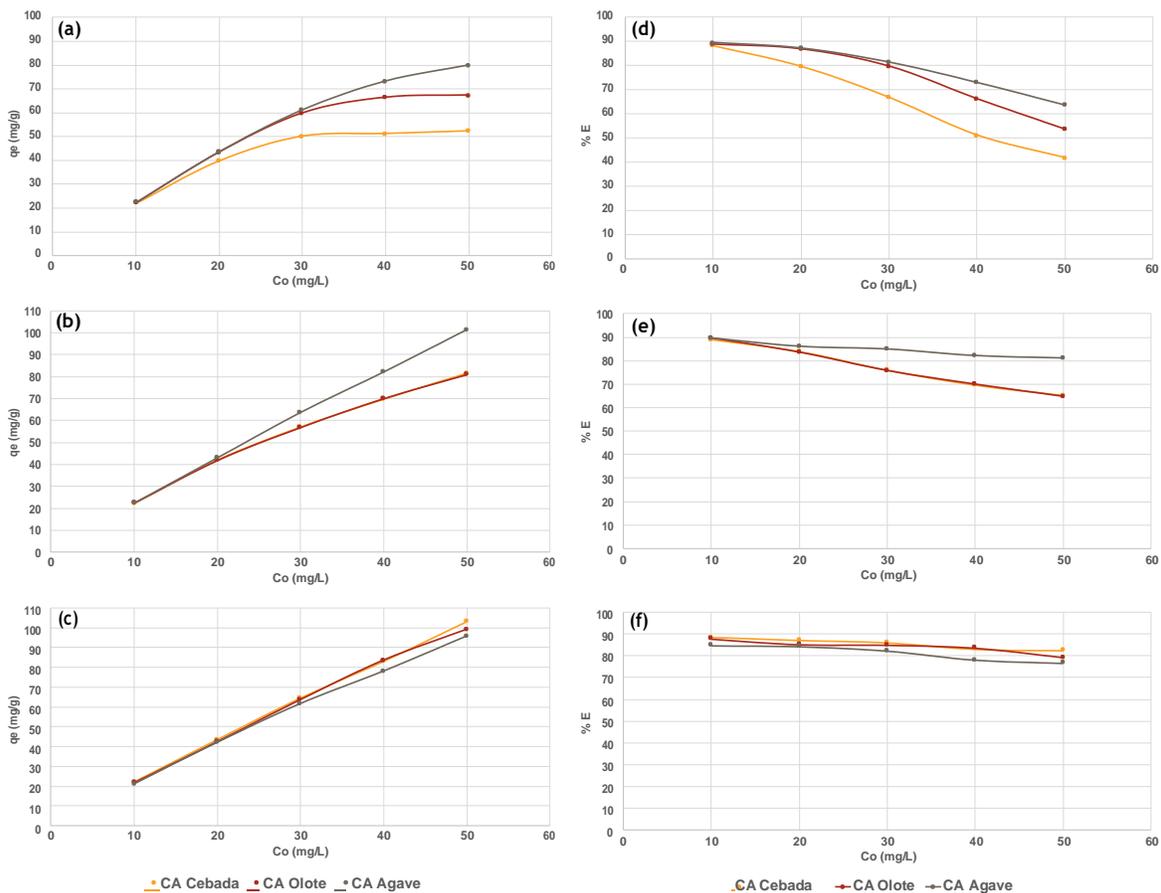


Figura 40. Efecto de la concentración inicial en la capacidad de adsorción y eficiencia de remoción de azul de metileno obtenidas con 0.2 g de adsorbente derivado de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química, y (c) y (f) activación química asistida con microondas; concentración inicial de AM de 10-50 mg/L, diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm, pH=8 y T=22 °C.

6.6 Modelos cinéticos

6.6.1 Modelos de Lagergren

Las Figuras 41a-c y 41d-f ilustran los modelos de Lagergren de pseudo primer orden [$\log(q_e - q_t)$ vs. t ; Ecuación (13)] y pseudo segundo orden [t/q_t vs. t ; Ecuación (14)], respectivamente, para los procesos cinéticos de adsorción de los materiales obtenidos mediante cada método de activación. Asimismo, los valores de los parámetros de cada modelo se muestran en la Tabla 38.

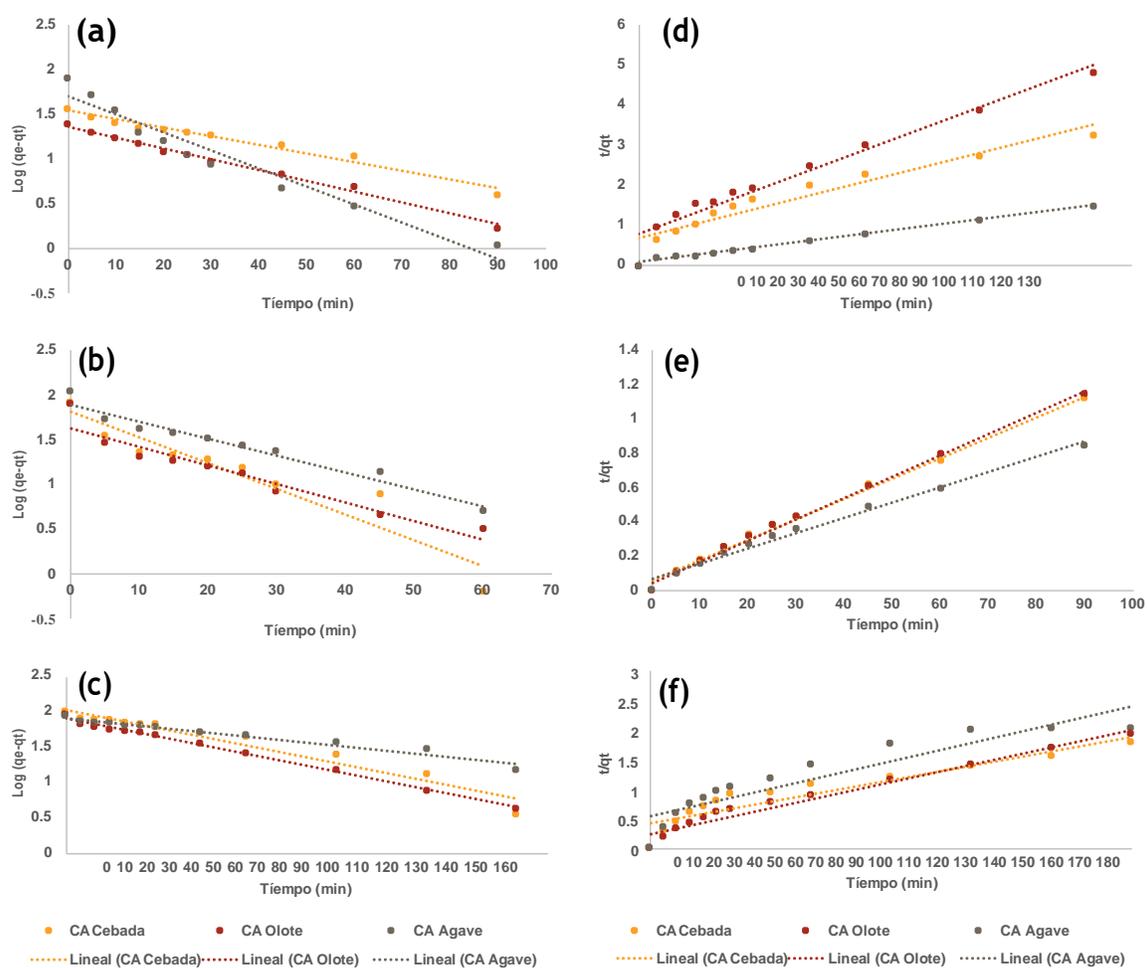


Figura 41. Modelos cinéticos de Lagergren de [(a), (b) y (c)] Pseudo primer orden y [(d), (e) y (f)] Pseudo segundo orden para la adsorción de azul de metileno con adsorbentes obtenidos de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química y (c) y (f) activación química asistida con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm y $T=22$ °C.

De acuerdo con la literatura, el estudio de la cinética de adsorción es de suma importancia ya que parámetros como la velocidad de adsorción (parámetro que define la eficiencia del adsorbente) y el mecanismo de adsorción pueden ser determinados (Pathania *et al.*, 2017). En este sentido, la Figura 41-a muestra que los pirolizados de cascarilla de cebada ($R^2=0.9732$) y de olote ($R^2=0.9912$) presentan altas correlaciones y se ajustan al modelo de pseudo primer orden. En contraste, la Figura 41-d muestra que el modelo de pseudo segundo orden tiene valores de coeficientes de correlación muy significativos para el pirolizado de agave ($R^2=0.9957$) y, por lo tanto, el proceso depende del adsorbente y la concentración del adsorbato, y en consecuencia, se demuestra la quimisorción (Ponce-Lira *et al.*, 2017).

Tabla 38. Constantes de los modelos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden y coeficientes de correlación para la adsorción de azul de metileno sobre carbones activados.

Adsorbentes		Modelos cinéticos y Parámetros						
		Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden			
Método de activación	Carbón activado	K_{ad1} (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_{ad2} (mg/g min)	q_e (mg/g)	h_0 (mg/g min)	R^2
Pirólisis	Cebada	1.0522	34.55	0.9732	0.00087	41.84	1.52	0.9127
	Olote	1.0663	23.01	0.9912	0.00161	28.33	1.29	0.9575
	Agave	1.1131	49.19	0.9480	0.00201	84.74	14.43	0.9957
Activación química	Cebada	1.1638	63.46	0.8975	0.00257	84.03	18.15	0.9939
	Olote	1.1172	42.11	0.9139	0.00315	80.64	20.48	0.9965
	Agave	1.1060	77.66	0.9587	0.00131	111.11	16.17	0.9871
Activación química MW	Cebada	1.0455	77.66	0.9445	0.00015	125.00	23.44	0.8730
	Olote	1.0455	81.54	0.9945	0.00038	103.09	4.40	0.9692
	Agave	1.0231	82.57	0.9675	0.00019	97.09	1.79	0.8480

Por otro lado, para los materiales carbonosos resultantes del proceso de activación química, la Figura 41-e ilustra que los coeficientes de correlación del modelo cinético de pseudo segundo orden ($R^2 > 0.98$) son mayores que para el modelo cinético de pseudo primer orden ($R^2 < 0.95$) en los tres materiales (Figura 41-b, Tabla 38). Esto confirmó que el paso limitante de la velocidad es la quimisorción, que implica fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones (Pathania *et al.*, 2017). En relación a los materiales provenientes del proceso asistido con microondas, la Tabla 38 indica que los datos se ajustan al modelo de pseudo primer orden (Figura 41-c) con mejores coeficientes de correlación ($R^2 > 0.95$) que los obtenidos para el modelo de pseudo segundo orden (Figura 41-d).

6.6.2 Modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris

Los datos cinéticos experimentales q_e versus $t^{0.5}$ fueron graficados siguiendo el modelo de Weber-Morris [Ecuación (16)] (Pathania *et al.*, 2017; Ponce-Lira *et al.*, 2017). Las Figuras 42a-c ilustran que algunas de las gráficas no se ajustan a la linealidad durante todo el rango de tiempo de contacto y se observa que se producen en tres intervalos de tiempo. Este proceso fue más marcado en la adsorción de azul de metileno en el pirolizado de agave (Figura 42-a) y en los tres materiales que fueron activados químicamente con ácido fosfórico (Figura 42-b), los cuales presentaron un buen ajuste al modelo de pseudo segundo orden que confirma que el paso limitante de la velocidad es la quimisorción (Pathania *et al.*, 2017). En este sentido, se observa que dichos gráficos son lineales en una primera etapa que se presenta dentro de los primeros 5 minutos, y se atribuye a la rápida adsorción de moléculas catiónicas de azul de metileno en la superficie externa de los materiales. A continuación, se observa una segunda etapa se observa con una porción de pendiente suave (como una meseta desde los 10 a 40 min), que puede atribuirse a la difusión controlada de azul de metileno en los poros, y además muy lenta ya que este paso presenta los valores de K_D más pequeños como se indica en la Tabla 39. Finalmente, se observó una tercera etapa que inicia con una velocidad de difusión moderada en las primeras capas internas en la subsuperficie. Se aprecia que este tercer paso inició a los 45 min ($t^{1/2} = 6.70 \text{ min}^{1/2}$) en los materiales indicados.

Tabla 39. Constantes del modelo de Weber-Morris y coeficientes de correlación para la adsorción de azul de metileno sobre carbones activados.

Adsorbente		Etapas del proceso de difusión intrapartícula						
		Primera		Segunda			Tercera	
Método de activación	Carbón activado	K_D (mg/g $\text{min}^{-0.5}$)	K_D (mg/g $\text{min}^{-0.5}$)	I (mg/g)	R^2	K_D (mg/g $\text{min}^{-0.5}$)	I (mg/g)	R^2
Pirólisis	Cebada	3.375	3.208	1.156	0.9731	3.473	0.564	0.9953
	Olote	2.326	3.228	2.232	0.9919	1.648	7.111	0.9904
	Agave	12.45	13.571	84.74	0.9415	1.118	68.53	0.9703
Activación química	Cebada	20.705	6.480	34.191	0.9098	2.671	56.535	0.8467
	Olote	22.661	5.622	39.381	0.9605	1.597	63.862	0.9905
	Agave	24.268	8.875	35.834	0.9871	4.582	64.103	0.9200
Activación química MW	Cebada	8.336	4.640	7.669	0.9889	8.297	6.618	0.9812
	Olote	11.900	5.671	13.899	0.9908	5.228	25.613	0.9661
	Agave	6.309	4.545	3.197	0.9868	7.310	14.598	0.9518

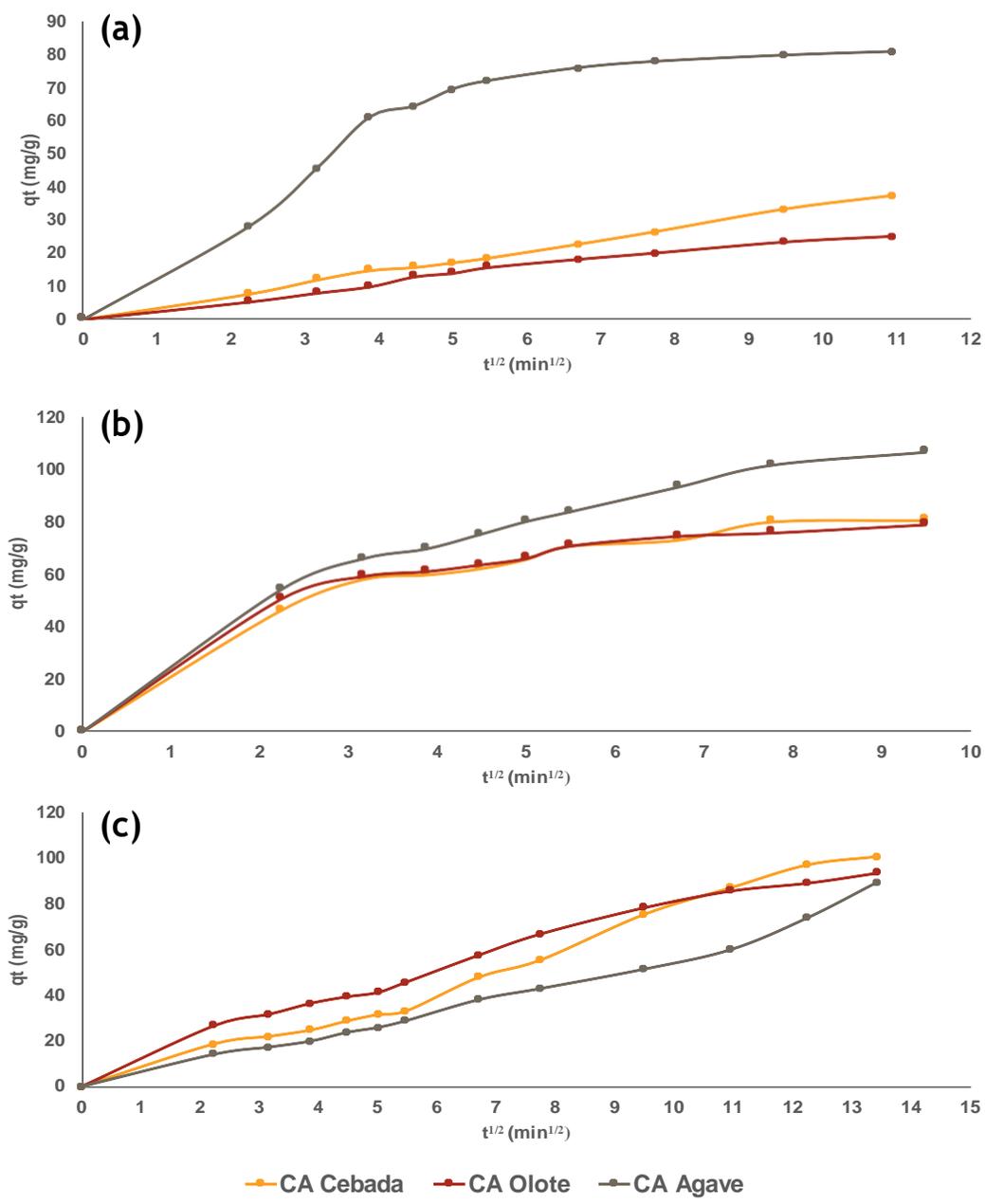


Figura 42. Modelo de Weber-Morris para la adsorción de azul de metileno con adsorbentes obtenidos de (a) pirólisis, (b) activación química y (c) activación química asistida con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm y $T=22$ °C.

La Tabla 39 muestra los parámetros cinéticos del modelo de Weber-Morris. La intersección (I) se puede interpretar como la q_e de inicio de cada etapa descrita. En este sentido, la segunda etapa inicia cuando la superficie del material está saturada de moléculas de azul de metileno (al mencionado valor de q_e) y entonces comienzan a difundirse en los poros. De manera similar, la tercera etapa se inicia después de la sobresaturación de los poros en la siguiente q_e , que es cuando la difusión intrapartícula en la subsuperficie da inicio. En relación a ello, el segundo y tercer proceso podrían explicar los altos valores de q_e calculados por el modelo de pseudo segundo orden de Lagergren. Por lo tanto, el análisis del modelo de Weber-Morris revela una adsorción superficial externa rápida, pero también una difusión intrapartícula en la subsuperficie.

6.7 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio y permite describir el equilibrio de la adsorción de un sustrato en la superficie activa de un material a temperatura constante. Los análisis de los procesos de adsorción de los datos experimentales de equilibrio se muestran en las Figuras 43a-c. Los resultados se obtuvieron con los tiempos de contacto determinados en los experimentos cinéticos, con dosis de adsorbentes de 0.2 g, concentración inicial de colorante de 10-50 mg/L, pH de 8 y temperatura constante de 22 °C.

La Figura 43-a muestra que el pirolizado de agave es el que presenta la mayor capacidad de adsorción experimental ya que obtuvo una Q_{exp} de 79.89 mg/g, seguido por el de olote con una Q_{exp} de 67.39 mg/g y finalmente el de de cascarilla de cebada con una Q_{exp} de 52.39 mg/g. Estos valores se deben a que el pirolizado de agave tiene una estructura más porosa que se traduce en una mayor superficie con más sitios activos.

La Figura 43-b muestra que la adsorción se ve favorecida principalmente en el carbón activado de agave al mostrar una Q_{exp} de 101.29 mg/g, seguido por los otros dos materiales con valores similares. Específicamente se obtuvieron Q_{exp} de 81.45 mg/g para el carbón activado de cascarilla de cebada y de 80.82 mg/g para el carbón activado de olote. Estos resultados se atribuyen a que el proceso de activación con ácido fosfórico condujo a la

formación de estructuras mesoporosas que implican mayores superficies y, por tanto, más sitios activos para la adsorción, lo cual se observa principalmente en el carbón activado de agave debido a que sus sitios activos están mayormente disponibles.

La Figura 43-c muestra que el carbón activado de cascarilla de cebada derivado de la activación química asistida con microondas es el material con la mejor capacidad de adsorción, seguido por el de olote y en último lugar el de agave, con valores específicos de Q_{exp} de 103.01 mg/g, 98.95 mg/g y 95.67 mg/g, respectivamente. Estas diferencias observadas se atribuyeron a los efectos de las microondas sobre el proceso de activación y sobre los constituyentes de los pirolizados de partida expuestos con anterioridad, los cuales dan como resultado, materiales con estructuras mesoporosas altamente desarrolladas y con gran cantidad de sitios activos, principalmente en el carbón activado de cascarilla de cebada.

6.7.1 Modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich

Los modelos de equilibrio se aplicaron a datos experimentales en las ecuaciones actualmente lineales. Las Figuras 44a-c y 44d-f muestran las representaciones lineales de Langmuir (C_e/q_e vs. C_e) y Freundlich ($\log q_e$ vs. $\log C_e$), respectivamente, que se aplicaron a los datos experimentales de adsorción de azul de metileno en carbones activados. La Tabla 40 muestra los parámetros calculados para los modelos de Langmuir y Freundlich. Se observa que el modelo lineal de Langmuir se ajustan a los datos experimentales obtenidos con los materiales obtenidos mediante pirólisis con valores de $R^2=0.99$, los cuales son muy significativos. Estos resultados sugieren que la adsorción de azul de metileno tiene lugar en sitios específicos y homogéneos en una monocapa.

Los valores de capacidad máxima de adsorción de Langmuir se calcularon mediante Ecuación (17); los valores de Q_{max} mostraron ciertas diferencias en comparación con los valores de Q_{exp} experimentales obtenidas con los carbones activados químicamente de manera convencional y asistida con microondas. Por lo tanto, la adsorción podría no estar relacionada únicamente con la superficie, y otro fenómeno podría estar presente tal como la formación de multicapas, como predice el modelo de Freundlich. Asimismo, las constantes de Langmuir resultaron bajas para los materiales derivados del proceso con microondas

mostrando valores de $K_L=0.093$ para carbón activado de cascarilla de cebada, $K_L=0.098$ para el carbón activado de olote, y $K_L=0.086$ para el carbón activado de agave, lo que sugieren una interacción de baja energía entre el azul de metileno y la superficie de estos materiales (Ponce-Lira *et al.*, 2017).

El modelo de Freundlich describe la adsorción como no ideal y en forma de multicapa (Foo y Hameed, 2010). Los resultados obtenidos con los carbones activados químicamente en sus dos variantes mostraron un buen ajuste al modelo lineal de Freundlich ya que presentaron altas correlaciones con valores de $R^2>0.98$, principalmente en los materiales obtenidos mediante activación química convencional ($R^2=0.99$).

Aunado a lo anterior, el coeficiente exponencial ($1/n$) se relaciona con la extensión de la heterogeneidad adsorbente, que es más alta a medida que $1/n$ está más cerca de 0. Los sistemas de adsorción con los materiales de pirólisis presentaron valores $1/n$ entre 0.45 y 0.68, entre 0.26 y 0.44 para los carbones activados químicamente, y entre 0.72 y 0.75 para los carbones activados con el proceso asistido con microondas. Estos resultados sugieren que las capacidades de adsorción de los carbones activados químicamente podrían no estar relacionada únicamente con la superficie y, por tanto, el fenómeno pertinente a la formación de multicapas tendría lugar, como lo predice el modelo de Freundlich. La Tabla 40 muestra que los materiales activados químicamente presentaron el valor $1/n$ más bajo (seguidos por los obtenidos mediante pirólisis y en último lugar los obtenidos por el proceso asistido con microondas); en consecuencia, tienen la mayor heterogeneidad. Esta heterogeneidad concuerda con los resultados del modelo cinético de Weber-Morris para los materiales derivados de la activación química, mostrando etapas consecutivas de adsorción en la superficie externa, los poros y la difusión.

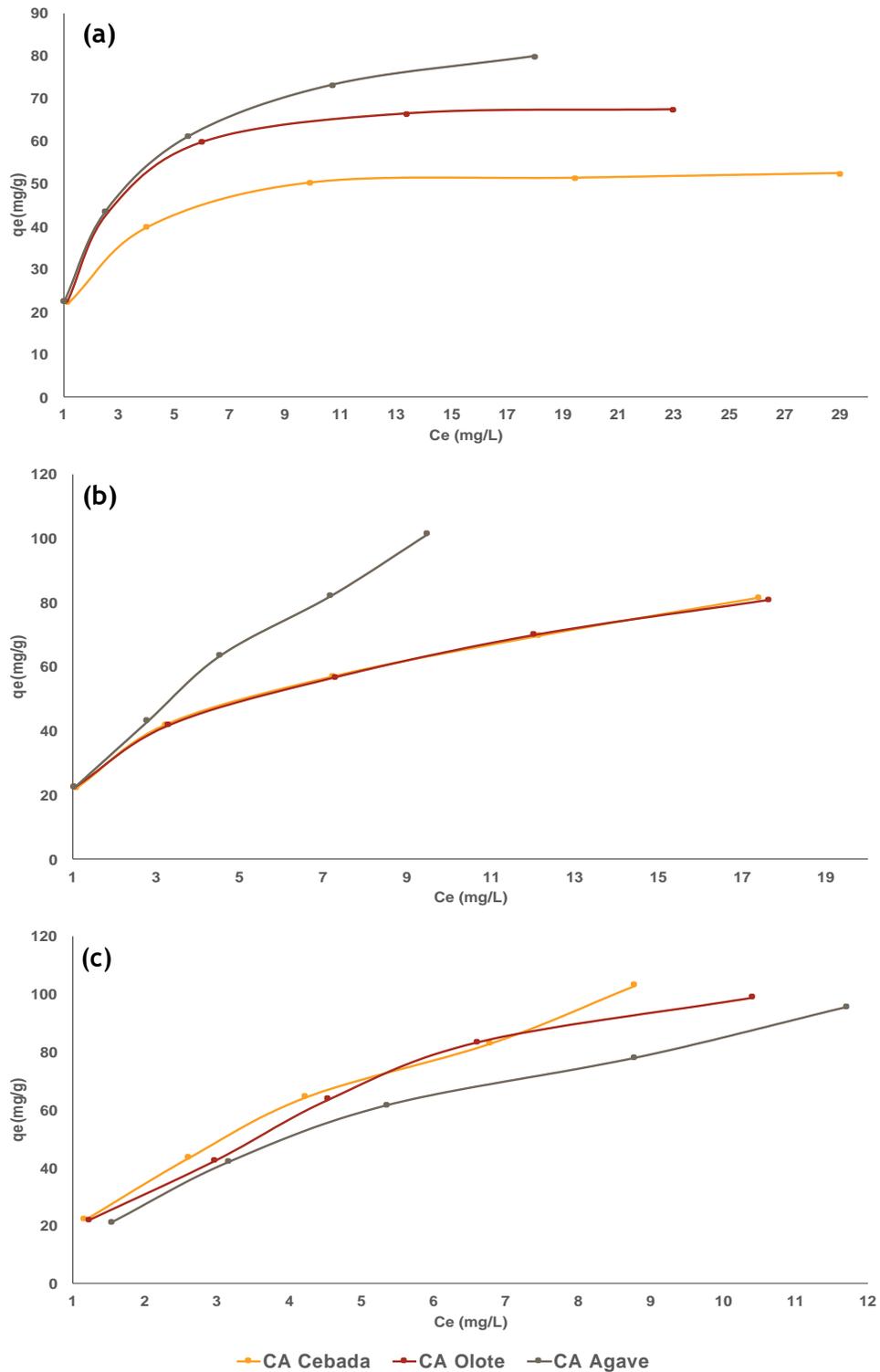


Figura 43. Isothermas experimentales de adsorción de azul de metileno obtenidas con 0.2 g de adsorbentes obtenidos de (a) pirólisis, (b) activación química y (c) activación química asistida con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm, concentración de AM de 10-50 mg/L, pH=8 y T=22 °C.

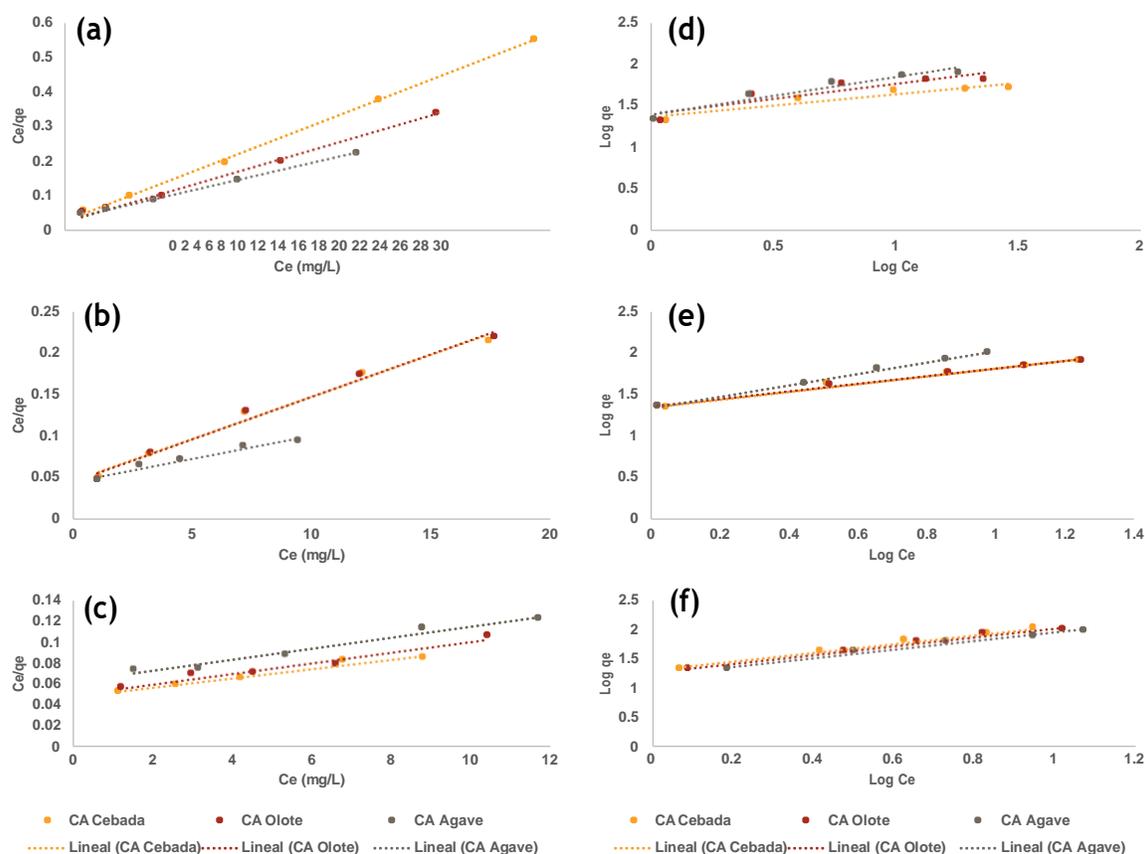


Figura 44. Modelos de isotermas de [(a), (b) y (c)] Langmuir y [(d), (e) y (f)] Freundlich para adsorbentes obtenidos de (a) y (d) pirólisis, (b) y (e) activación química y (c) y (f) activación química con microondas; diámetro de partícula de 1.5-0.25 mm y T=22 °C.

Tabla 40. Constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich y coeficientes de correlación para la adsorción de azul de metileno sobre carbones activados.

Adsorbentes		Isotherma y Parámetros							
		Langmuir				Freundlich			
Método de activación	Carbón activado	K_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	R^2	K_F (L/mg)	n	1/n	R^2
Pirólisis	Cebada	0.6679	55.25	0.03-0.13	0.9994	23.9773	3.76	0.26	0.8789
	Olote	0.5195	74.07	0.04-0.16	0.9971	26.3208	2.84	0.35	0.8489
	Agave	0.3262	93.46	0.06-0.23	0.9994	25.3921	2.27	0.44	0.9344
Activación química	Cebada	0.2229	99.01	0.08-0.31	0.9879	22.4233	2.16	0.46	0.9888
	Olote	0.2330	97.09	0.08-0.30	0.9882	22.8981	2.22	0.45	0.9984
	Agave	0.1182	185.19	0.14-0.45	0.9566	21.7270	1.46	0.68	0.9984
Activación química MW	Cebada	0.0937	222.22	0.17-0.52	0.9777	20.4033	1.33	0.75	0.9941
	Olote	0.0988	200.00	0.17-0.05	0.9606	19.4491	1.36	0.73	0.9857
	Agave	0.0862	188.68	0.19-0.54	0.9746	16.7147	1.37	0.72	0.9827

Conclusiones

Las condiciones óptimas para el proceso de pirólisis fueron 400 °C (nivel 2), 30 min (nivel 1), 2 g de precursor (nivel 1) y 150 cm³N₂/min (nivel 2) con una velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min. Bajo estas condiciones se obtuvieron carbones con rendimientos del 20% para olote, 31% para agave y 33% para cebada, con %C de 44-68%. Este proceso dio como resultado, materiales con cargas superficiales aniónicas y estructuras megaporosas que implicaron menores superficies activas para la adsorción, lo que se reflejó en la disminución de su eficiencia de remoción y capacidad de adsorción de azul de metileno conforme aumentó su concentración.

Las condiciones óptimas y reproducibles para la activación química con H₃PO₄ fueron H₃PO₄ al 30% (nivel 1), 60 min (nivel 2), 300 °C (nivel 1) y 100 cm³N₂/min (nivel 1). Bajo estas condiciones se obtuvieron carbones activados con rendimientos del 66% para olote, 68% para agave y 87% para cebada, con %C de 36-53%. Bajo estas condiciones se obtuvieron materiales con cargas superficiales aniónicas y estructuras mesoporosas bien desarrolladas que condujeron a mayores superficies activas derivadas de los efectos del ácido fosfórico, lo cual conduce eficiencias de remoción y capacidades de adsorción mayores con cambios moderados a medida que la concentración de colorante aumentó.

Las condiciones óptimas y reproducibles para activación química asistida con microondas fueron 200 W (nivel 1), 4 min (nivel 2), H₃PO₄ al 60% (nivel 2) y 200 cm³N₂/min (nivel 3). Bajo estas condiciones se obtuvieron carbones activados con rendimientos del 72% para agave, 96% para olote y 93% para cebada, con %C de 61-68%. Los materiales obtenidos mediante este proceso presentaron mayores superficies activas derivadas de la consolidación de estructuras mesoporosas altamente desarrolladas con mayor cantidad de sitios activos para la adsorción derivadas de los efectos del agente de activación y las microondas, lo cual se tradujo en eficiencias de remoción y capacidades de adsorción significativas conforme la concentración de colorante aumentó.

Las diferencias en los tiempos para la adsorción de azul de metileno durante los estudios cinéticos se atribuyeron a la estructura porosa desarrollada en cada proceso de activación y a la disponibilidad y cantidad de sitios activos presentes en los materiales.

Los estudios cinéticos y de equilibrio mostraron que el modelo de pseudo primer orden presentó el mejor ajuste para la adsorción sobre carbones obtenidos mediante pirólisis y activación química asistida con microondas. En contraste, el modelo de pseudo segundo orden presentó el mejor ajuste para los procesos de adsorción sobre los materiales obtenidos mediante activación química, lo que sugiere que la quimisorción es el paso limitante que determina la velocidad del proceso de adsorción.

El modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris describió tres etapas representadas por la formación rápida de una capa de adsorbato en la superficie externa, la adsorción gradual en la que la difusión intrapartícula es la limitante que controla la velocidad, y por la difusión intrapartícula moderada en la subsuperficie. Estas diferentes regiones de velocidad de adsorción fueron indicativas de una adsorción superficial externa y rápida, y de una difusión intrapartícula en la subsuperficie.

Los datos de equilibrio mostraron que los modelos de isothermas de Freundlich y Langmuir fueron adecuados para describir la adsorción de azul de metileno en los materiales obtenidos, lo cual confirma que la adsorción de colorante fue heterogénea y se produjo a través de interacciones físico-químicas.

Los datos de equilibrio mostraron que la isoterma de Langmuir es adecuada para describir los procesos de adsorción sobre los carbones obtenidos mediante pirólisis ($R^2 > 0.90$), lo que sugiere que la adsorción de azul de metileno tiene lugar en sitios específicos y homogéneos en una monocapa.

La isoterma de Freundlich resultó adecuada para los procesos de adsorción sobre carbones obtenidos mediante activación química en sus dos variantes ya que presentaron altas correlaciones ($R^2 > 0.98$). Esto confirmó que la adsorción de azul de metileno podría no estar

relacionada únicamente con la superficie, sino que podría estar presentarse la adsorción en multicapas sobre una superficie heterogénea como lo predice este modelo. Tal heterogeneidad fue consistente con los resultados del modelo cinético de Weber-Morris mostrando etapas consecutivas de adsorción en la superficie externa, los poros y la difusión.

Las elevadas capacidades de adsorción obtenidas con los carbones derivados del proceso de activación asistido con microondas permitió demostrar que la radiación con microondas tiene numerosas ventajas sobre los métodos convencionales ya que produce efectos específicos en la química superficial del material carbonoso preparado al aumentar la relación C/O y disminuir grupos funcionales que contienen oxígeno ácido, lo cual dio como resultado carbones activados mayoritariamente básicos que resultaron sumamente efectivos en procesos de adsorción de azul de metileno.

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten establecer que la cascarilla de cebada, los olotes de maíz y las hojas de *Agave salmiana* son potenciales precursores para la obtención de materiales carbonosos novedosos que permiten construir la base de una línea de investigación enfocada hacia el aprovechamiento viable y ambientalmente responsable de los residuos lignocelulósicos para la obtención de materiales de mayor valor agregado y potencial aplicación en procesos de adsorción de moléculas o iones cargados positivamente.

Logros y Perspectivas

Esta tesis de Doctorado ha generado las siguientes **Publicaciones**:

Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F, Otazo-Sánchez, E. M., Bolarín-Miró, A. M. (2018). Physical and chemical characterization of barley husk, corn cob and agave leaves to evaluate its potential as precursors of activated carbons. *Bulgarian Journal of Agricultural Science* (Aceptado y por publicar).

Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F, Otazo-Sánchez, E. M., Bolarín-Miró, A. M. (2018). Pyrolysis optimization of agriculture waste using Taguchi L9 orthogonal array design. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 24(2):259-269 (Publicado).

Canales-Flores, R. A., Prieto-García (2016). Activation Methods of Carbonaceous Materials Obtained from Agricultural Waste - A Review. *Chem. Biodiversity*, 13:261-268 (Publicado).

Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F, Otazo-Sánchez, E. M., Bolarín-Miró, A. M. (2015) Obtención de Carbones Activados a partir de Residuos Agroindustriales y su Evaluación en la Remoción de Color y Carga Orgánica en Lactosuero Ácido. *Revista Latinoamericana el ambiente y las Ciencias*, 6(12):546-549 (Publicado).

Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F, Otazo-Sánchez, E. M., Bolarín-Miró, A. M. (2018). Taguchi optimization for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated agricultural waste (Realizado para publicar en la revista *Advanced Materials Letters*).

Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F, Otazo-Sánchez, E. M., Bolarín-Miró, A. M. (2018). Taguchi optimization for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated agricultural waste via microwave activation (Realizado para publicar en la revista *Advanced Materials Letters*).

Esta tesis de Doctorado generó las siguientes participaciones en **Congresos Internacionales**:

Mayo de 2018. Canales-Flores, R.A, Prieto-García, F. Taguchi optimization for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated agricultural waste. Baltic Conference Series. Institute of advanced materials, Estocolmo, Suecia; Helsinki, Finlandia. Se obtuvo el Primer Lugar a la mejor presentación, siendo la primera vez que participó México en este evento científico.

Mayo de 2018. Canales-Flores, R.A, Prieto-García, F. Optimization and production of biochar from agricultural waste by pyrolysis using Taguchi orthogonal array design. Baltic Conference Series. Institute of advanced materials, Estocolmo, Suecia y Helsinki, Finlandia.

Julio de 2016. Canales-Flores, R.A, Prieto-García, F. Pirólisis de cascarilla de cebada, olotes de maíz y hojas de Agave: optimización y caracterización fisicoquímica. The fifth International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering. Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.

Mayo de 2015. Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F., Otazo-Sánchez, E. M., Bolarín-Miró, A. M., Acevedo-Sandoval, O. A. Obtención de Carbones Activados a partir de Residuos Agroindustriales y su Evaluación en la Remoción de Color y Carga Orgánica en Lactosuero Ácido. XIV Congreso Internacional y XX Congreso Internacional de Ciencias Ambientales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Puebla, México.

Reconocimiento por haber obtenido el Primer Lugar a la Mejor Presentación sobre materiales de carbono y sus tecnologías, en la Conferencia Báltica llevada a cabo en Estocolmo, Suecia (Mayo de 2018).



Medalla por haber obtenido el Primer Lugar a la Mejor Presentación sobre materiales de carbono y sus tecnologías, en la Conferencia Báltica llevada a cabo en Estocolmo, Suecia (Mayo de 2018).



Bibliografía

- Abbas, H. y Kawther, W. (2008). Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. *Environmental Science Technology*, 42(2): 392-397.
- Abdullah, M. O., Tan, I. A. W. y Lim, L. S. (2011). Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4): 2061-2072.
- Ahmad-Zaini¹, M. A., Mohammad-Sabri, N. Z., Kamaruddin, M. J., Yeow, Y. K. (2015). Composition- and temperature-dependent of dielectric properties of zinc chloride-palm kernel shell mixture at microwave frequencies. *International Journal of Materials Science and Engineering*, 3: 301-309.
- Ahmad, F., Daud, W. M. A.W., Ahmad, M. A., Radzi, R. y Azmia, A. A. (2013). The effects of CO₂ activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) – Shell based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1: 378-388.
- Ahmad, F., Daudb, W. M. A. W., Ahmad, M. A. y Radzi, R. (2013). The effects of acid leaching on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*)-shell based activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 91: 1028–1038.
- Ahmed, M. J., Theydan, S. K. (2014). Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from *Albizia lebbek* seed pods for methylene blue dye adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105: 199-208.
- Aislabi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., Foul, A. A. (2013) A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88: 1183-1190.
- Angin, D. (2013). Effect of pyrolysis temperatura and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128:593–7.
- ASTM Standard D3172, 1989, 1997. Standard Practice for Proximate Analysis of coal and coke. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM Standard D3173, 1987, 1996. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA.

- ASTM Standard D3174, 2000. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM Standard D3175, 1989a, 1997. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Ateş, F., Pütün, E., Pütüna, E. (2004). Fast pyrolysis of sesames talks: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2):779–90.
- Aysu, T., Küçük, M. M. (2013). Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy*, 64:1002–25.
- Azizi, S. N., Dehnavi, A. R., Joorabdoozha, A. (2013). Synthesis and characterization of LTA nanozeolite using barley husk silica: Mercury removal from standard and real solutions. *Materials Research Bulletin*, 48: 1753-1759.
- Bagheri, N., Abedi, J. (2009). Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 87: 1059–1064.
- Bandosz, T.J. (2006). *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. New York: Elsevier.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques M. y Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219: 499-511.
- Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Volk, J. (2010). Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*, 70: 840–846.
- Bohli, T., Ouderni, A., Fiol, N., Villaescusa, I. (2015). Evaluation of an activated carbón from olive stones used as an adsorbent from heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie*, 18: 88-99.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous propoerties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresourse Technology* 100:292-298.

- Canales-Flores, R. A., Prieto-García, F. (2016). Carbonaceous materials from agricultural waste. A review. *Chemistry and Biodiversity*, 13:261-268.
- Cao, Q., Xie, K.-C., Lv, Y.-K., Bao, W.-R. (2006). Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, 97: 110-115.
- Collard, F. K. y Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:594-608.
- Correa-Cuevas, L.P., Hernández-Baltazar, E. (2011). Uso de las microondas en la industria farmacéutica. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 42(4):6-25.
- Chen, G., Liu, C., Ma, W., Zhang, X., Li, Y., Yan, B., Zhou, W. (2014). Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed. *Bioresource Technology*, 166: 500–507.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43: 3132-3143.
- Choi, H. S., Choi, Y. S., Park, H. C. (2012). Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *Renewable Energy*, 42:131–5.
- De Celis, J., Amadeo, N. E. y Cukierman, A. L. (2009). In situ modification of activated carbons developed from native invasivewood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 217-223.
- De Yuso, A. (2012). Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y n-hexano. Tesis de doctorado. Universidad San Jorge, Villanueva de Gállego, pp. 5-6.
- Demiral, I., Ayan, E. A. (2011). Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology*, 102 (4):3946–51.
- Demirbas, A. (2004). Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71:803-815.
- Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 1-9.
- Dias, J. M., Alvim, M. C., Almeida, M. F., Rivera, J. y Sánchez, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 85 833-846.

- Ding, L., Zou, B., Shen, L., Zhao, C., Wang, Z., Guo, Y., Wang, X. y Liu, Y. (2014). A simple route for consecutive production of activated carbon and liquid compound fertilizer from rice husk. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 446: 90-96.
- Duan, X., Srinivasakannan, C., Wang, X., Wang, F. Liu, X. (2016). Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000:1-8.
- Elmouwahidi, A., Zapata, Z., Carrasco, F. y Moreno, C. (2012). Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*, 111: 185-190.
- ElShafei, G. M. S., ElSherbiny, I. M. A., Darwish, A. S. y Philip, C. A. (2014). Silkworms' feces-based activated carbons as cheap adsorbents for removal of cadmium and methylene blue from aqueous solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(3): 461-470.
- Ertaş, M., Alma, M., Hakk (2010). Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (1):22–9.
- Espino, E., Cakir, M., Domenek, S., Román-Gutiérrez, A. D., Belgacem, N., Bras, J. (2014) Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of *Agave tequilana* and barley. *Industrial Crops and Products*, 62: 552–559.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2011). Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 102: 9814-9817.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2012). Potential of activated carbon adsorption processes for the remediation of nuclear effluents: a recent literature. *Desalination and Water Treatment*, 41: 72-78.
- Gani, A., Naruse, I. (2007). Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*, 32: 649-661.
- Gao, Q., Liu, H., Cheng, C., Li, K., Zhang, J., Zhang, C., Li, Y. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from wool waste and the comparison of muffle furnace and microwave heating methods. *Powder Technology*, 249: 234-240.

- García- Reyes, R. B., Rangel-Mendez, J. R. (2009). Contribution of agro-waste material main components (hemicelluloses, cellulose, and lignin) to the removal of chromium (III) from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84: 1533-1538.
- Gokce, Y., Aktas, Z. (2014). Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, 313: 352-359.
- Gonzalez, E., Cordero, T., Rodriguez, J., Cotoruelo, L. y Rodriguez, J. J. (2014). Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, 38: 3043-3050.
- Hameed, B. H., Tan, I. A. y Ahmad, A. L. (2009). Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: optimization using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3): 1316-1324.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75: 143-149.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., Sahu, J. N. (2013). Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 176-184.
- Hoseinzadeh, R., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N. y Arami, A. (2013). The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100: 1-11.
- Huang, L., Sun, Y., Wang, W., Yue, Q., Yang, T. (2011). Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline (OTC). *Chemical Engineering Journal*, 171: 1446-1453.
- Ioannidou, O. y Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9): 1966-2005.

- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakou, E. V., Papazisi, K. M., Lappas, A. A., Athanassiou, C. (2009). Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 750–762.
- Junior, O. P., Cazetta, A. L., Gomes, R. C., Barizão, É. O., Souza, I. P. A. F., Martins, A. C., Asefa, T., Almeida, V. C. (2014). Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105:166-176.
- Kaliyan, N., Morey, R. V. (2010). Densification characteristics of corn cobs. *Fuel Processing Technology*, 91: 559–565.
- Kang, S., Jian, J. y Dan, C. (2011). Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from *Camellia oleifera* shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification. *Biomass and Bioenergy*, 35: 3643-3647.
- Kirby, E. D. (2006). A parameter design study in a turning operation using the taguchi method, pp. 1-14.
- Kohli, D., Garg, S., Jana, A.K. (2013). Thermal and morphological properties of chemically treated barley husk fiber. *International Journal of Research in Mechanical Engineering Technolgy* 3: 153–156.
- Kundu, A., Gupta, B.S., Hashim, M.A., Redzwan, G. (2014). Taguchi optimization approach for production of activated carbón from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwaveheating, *Journal of Cleaner Production*, xxx: 1-8.
- Lamine, S. M., Ridha, C., Mahfoud, H. M., Mouad, C., Lotfi, B. y Al-Dujaili, A. H. (2014). Chemical Activation of an Activated Carbon Prepared from Coffee Residue. *Energy Procedia*, 50: 393-400.
- Li, H., Foston, M. B., Kumar, R., Samuel, R., Gao, X., Hu, F., Ragauskas, A. J., Wyman, C. E. (2010). Chemical composition and characterization of cellulose for Agave as a fast-growing, drought-tolerant biofuels feedstock. *RSC Advances*, 2: 4951-4958.

- Li, Y.-H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., Wu, D. (2003). Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *Carbon*, 41: 1057-1062.
- Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Béguin, F., Clinard, C., Rouzaud, J. N. (2004). HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite. *Carbon*, 42:1305-1310.
- Lim, W. C., Srinivasakannan, C. y Balasubramanian, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88(2): 181-186.
- Liou, T. H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158: 129-142.
- Liu, H., Liang, S., Gao, J., Ngo, H. H., Guo, W., Guo, Z., Wang, J. y Li, Y. (2014). Enhancement of Cr(VI) removal by modifying activated carbon developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation. *Chemical Engineering Journal*, 246: 168-174.
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Li, N., Wang, P., Abulikemu, G. (2010). Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Surface Science*, 256: 3309–3315.
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, 31: 233–238.
- Loloide, Z., Mozaffarian, M., Solieman, M., Asassian, N. (2016). Carbonization and CO₂ activation of scrap tires: Optimization of specific surface area by the Taguchi method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, xxxx:1-10.
- Loredó-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., García-Reyes, R. B., García-León, A. M., Garza-González, M. T. (2013). Determining optimal conditions to produce activated carbón from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, 125: 117-125.

- Lua, A. C. y Yang, T. (2004). Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(2): 364-372.
- Ma, X., Ouyang, F. (2013). Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. *Applied Surface Science*, 268: 566-570.
- Majerus, A., Conti, F., Korte, C., Lehnert, W., Stolten, D. (2012). Physicochemical investigation of phosphoric acid doped poly(2,5-benzimidazole) as electrolyte membrane for fuel cells. Institute of Energy and climate research. Disponible en http://www.hotmea.kemi.dtu.dk/-/media/Centre/ENRGK_HotMEA/carisma2012/presentations_posters/majerus_carisma_2012.ashx?la=da Accesado el 21 de junio de 2018.
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. A review. *Fuel Processing Technology*, 91: 1-8.
- Mohamad, N., Lau, L. C., Lee, K. T. y Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control-a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4): 658-666.
- Mohamed, A. R., Mohammadi, M. y Darzi, G. N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6): 1591-1599.
- Moldes, A., Cruz, B., Domínguez, J. M., Parajó, J.C. (2002). Production of a cellulosic substrate susceptible to enzymatic hydrolysis from prehydrolyzed barley husks. *Agr. Food Sci. Finlandia*, 11(1):51-58.
- Muller, B.R. (2010). Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon. *Carbon*, 48: 3607–3615.
- Munson, R.A. (1964). Dielectric constant of phosphoric acid. *The Journal of Chemical Physics*, 40: 2044-2046.
- Muñoz, G. (2010). Desarrollo de carbones activados magnéticos para la recuperación de oro en soluciones de cianuro. *Avances*, Vol. 2, Pags. C18-C24.

- Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L. (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28: 89-94.
- Namazi, A. B., Allen, D. G., Jia, C. Q. (2016). Benefits of Microwave Heating Method in Production of Activated Carbon. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94: 1262-1268.
- Nieto-Delgado, C. (2010). Production of activated carbon from agave salmiana bagasse and its modification to remove arsenic from water. Tesis de doctorado. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México, pp. 2-36.
- Nieto-Delgado, C. y Rangel-Méndez, J. R. (2013). In situ transformation of agave bagasse into activated carbon by use of an environmental scanning electron microscope. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167: 249-253.
- Nieto-Delgado, C., Rangel-Méndez, J. R. (2013). Preparation of Carbon Materials from Lignocellulosic Biomass En E. Rufford, D. Hulicova-Jucakova, J. Zhu, *Green Carbon Materials. Advanced and Applications* (pp. 51). U. S.: Taylor & Francis Group.
- Nieto-Delgado, C., Terrones, M., Rangel-Mendez, J. R. (2011). Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. *Biomass and Bioenergy*, 35: 103-112.
- Njoku, V. O., Foo, K. Y., Asif, M., Hameed, B. H. (2014). Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 250: 198-204.
- Njoku, V. O., Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2013). Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 215-216: 383-388.
- Nunell, G. V., Fernández, M. E., Bonelli, P. R. y Cukierman, A. L. (2012). Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. *Biomass and Bioenergy*, 44: 87-95.
- Omria, A., Benzina, M. y Ammarb, N. (2013). Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19: 2092-2099.

- Onay, O., Beis, S. H., Koçkar, O. M. (2001). Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed- bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58:995–1007.
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R. y Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, 125: 200-206.
- Pathania, D., Sharma, S., Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: S1445-S1451.
- Peng, C., Yan, X.-b., Wang, R.-t., Lang, J.-w., Ou, Y.-j. y Xue, Q.-j. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 87: 401– 408.
- Pereira, R.G., Martins, C., Mendes, N., Farias, L., Ferreira, R.C., Oliveira, A., Oliveira, M., da Costa, R. (2014). Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Process Technology*, 126:476-486.
- Ponce-Lira, B., Otazo-Sánchez, E.M., Reguera, E., Acevedo-Sandoval, O.A., Prieto-García, F., González-Ramírez, C.A. (2017). Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics. *International Journal of Environmental Science and Technology*. DOI 10.1007/s13762-016-1234-6.
- Prías-Barragán, J. J., Rojas-González, C. A., Echeverry-Montoya, N. A., Rojas, C. A., Fonthal, G. y Ariza-Calderón, H. (2011). Identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor *Gadua Angustifolia* Kunth. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 35: 157-166.
- Pütün, A. E., Özcan, A., Pütün, E. (1999). Pyrolysis of hazel nut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52: 33–49.
- Pütün, A.E., Apaydin, E., Pütün, E. (2002). Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soy bean-cake: product yields and composition. *Energy*, 27:703–13.
- Ramírez, A. P., Giraldo, S., Flórez, E., Acelas, N. (2016) Preparation of activated carbon from palm oil wastes and their application for methylene blue removal. *Revista Colombiana de Química*, 46 (1): 33-41.

- Ramírez, A. P., Giraldo, S., Flórez, E., Acelas, N. (2016). Preparation of activated carbon from palm oil wastes and their application for methylene blue removal. *Revista Colombiana de Química*, 46 (1): 33-41.
- Reddy, K. S. K., Shoaibi, A. A. y Srinivasakannan, C. (2012). A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *New Carbon Materials*, 27: 344-351.
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., Batische, N. y Duclaux, L. (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, 175: 779-788.
- Ribas, M. C., Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Cataluña, R., Feris, L. A., Puchana-Rosero, M. J., Machado, F. M., Pavan, F. A., Calvete, T. (2014). Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 248: 315-326.
- Rivera, J., M. Sanchez, M., Gomez, V., Alvarez, P. M., Alvim, M. C., Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 187 1-23.
- Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez, J. and Cordero, T. (2010). On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin. *Fuel Processing Technology*, 91: 1345–1354.
- Salas D, Marzal N, Penedo M. (2012). Estudio preliminar de la adsorción de níquel y Cobalto utilizando carbón vegetal de conchas de coco. *Tecnología Química*, 32(2), 166-176.
- Sánchez, M. y Rivera, J. (2002). Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd (II) and Hg (II) on ozonized activated carbons. *Environmental Science Technology*, 36(17): 3850-3854.
- Sensöz, S., Angin, D. (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. *Bioresource Technology*, 99 (13):5492–7.

- Sentorun – Shalaby, C., Artok, L., Sarici, C. (2006) Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88: 126–134.
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A. y Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89: 143-151.
- Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q. (2014). Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. *Microporous and Mesoporous Materials*, 188: 46-76.
- Solís, J., Morales, M., Ayala, R. y Durán, M. (2012). Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 27(1): 36-48.
- Suhas, P. J. y Ribeiro, M. M. (2007). Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource Technology*, 98(12): 2301-2312.
- Syed-Hassan, S. S. A, Md Zaini, M. S. (2016). Optimization of the preparation of activated carbon from palm kernel shell for methane adsorption using Taguchi orthogonal array design. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33: 2502-2512.
- TAPPI T203, 1999. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. TAPPI Press, Norcross, Georgia.
- TAPPI T204, 1997. Solvent extractives of Wood and pulp. TAPPI Press, Norcross, Georgia.
- TAPPI T222, 1998. Acid-insoluble lignin in Wood and pulp. TAPPI Press, Norcross, Georgia.
- Tiryakia, B., Yagmura, E., Banford, A. y Aktasa, Z. (2014). Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105: 276-283.
- Treviño, H., Juárez, L. G., Mendoza, D. I., Hernández, V., Bonilla, A. y Montes, M. A. (2013). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products*, 42: 315– 323.

- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55: 467-481.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Wang, S. Y., Chang, C. F., Chein, S. F., Sun, H. F. (2001) Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources. Conservation and Recycling*, 32: 43–53.
- Valdés, H. y Zaror, C. A.(2010). Influencia de la composición química superficial del carbón activado en la adsorción de benzotiazoles. *Ingeniare, Revista Chilena de Ingeniería*, 18(1):38-43.
- Vargas, A. M., Cazetta, A. L., García, C. A., Moraes, J. C., Nogami, E. M., Lenzi, E., Costa, W. F. y Almeida, V. C. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Manage*, 92(1): 178-184.
- Vassilev S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., Morgan, T. J. (20012) An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94:1–33.
- Velásquez J.; Mejía, L. A.; Carrasquilla, F.; López, R.; Garcés B. (2007). Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco pretratada con vapor. *Revista Investigaciones Aplicadas*,1: 1-5.
- Voo, C. S. T., Chun, H. V., Chang, C. L., Bee, Y. L., Subash, S. B. G., Kai, L. F., Mohd, K. M. A., Abdul, R. R., Uda, H., Mohd, N. N., Yarub, A.-D. (2017). Effective synthesis of silicon carbide nanotubes by microwave heating of blended silicon dioxide and multi-walled carbon nanotube. *Materials Research*, 20(6):1658-1668.
- Voon, C. H., Lim, B. Y., Gopinath, S. C. B., Tan, H. S., Tony, V. C. S., Md Arshad, M. K., Foo, K. L., Hashim, U. (2016). Green synthesis of silicon carbide nanowhiskers by microwave heating of blends of palm kernel shell and silica. *Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 160:1-7.
- Wang, Z., Wu, J., He, T. y Wu, J. (2014). Corn stalks char from fast pyrolysis as precursor material for preparation of activated carbon in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 167: 551-554.

- Wise, L.E., Marphy, M., d'Adieco, A. (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 122: 35-43.
- Wu, M., Guo, Q. y Fu, G. (2013). Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. *Powder Technology*, 247: 188-196.
- Wu, Z., Webley, P. A., Zhao, D. (2010). Comprehensive study of pore evolution, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by wet oxidation as a promising adsorbent. *Langmuir*, 26:10277-10286.
- Xiong, S., Zhuo, J., Zhang, B., Yao, Q. (2013). Effect of moisture content on the characterization of products from the pyrolysis of sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:632-639.
- Yang, J. y Qiu, K. (2011). Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. *Chemical Engineering Journal*, 167: 148-154.
- Yanga, K., Peng, J., Xia, H., Zhanga, L., Srinivasakannan, C. y Guoa, S. (2010). Textural characteristics of activated carbon by single step CO₂ activation from coconut shells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41: 367–372.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., Xiao, G. (2009). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corn cob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 100 (3):1428–34.
- Zhong, Z.-Y., Yang, Q., Li, X.-M., Luo, K., Liu, Y., Zeng, G.-M. (2012). Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Industrial Crops and Products*: 37: 178-185.