

Potencial de residuos agroindustriales para la síntesis de Carbón Activado: una revisión

Potential of agroindustrial waste for the synthesis of activated carbon: a review

M.V Vidal, Angie Rodríguez Suarez, Kenneth Martínez Barrios, Joel Ocampo Pérez, Wilmar Barrios Lara

Grupo de Investigación CIPTEC. Fundación Universitaria Tecnológico Comfenalco. Cartagena de Indias, Colombia

Correo-e: invest.ing.procesos@tecnologicocomfenalco.edu.co

Correo-e: arodriguez8054@tecnocomfenalco.edu.co

Correo-e: kmartinez7022@tecnocomfenalco.edu.co

Correo-e: jocampop@tecnocomfenalco.edu.co

Correo-e: wbarriosl@tecnocomfenalco.edu.co

Resumen— En el presente artículo se realiza una revisión del aprovechamiento de residuos agroindustriales y su potencial uso como materia prima para la fabricación de carbones activados y las diversas aplicaciones en los que pueden emplearse. Las biomazas lignocelulósicas encontradas tienen como particularidad un alto contenido de compuestos orgánicos y bajos contenidos de ceniza, como características sumamente aprovechables a la hora de someter los residuos al mecanismo de activación (física o química) seleccionado para la síntesis. Además, de las ventajas en términos de eficiencia y costos, también se presentan los resultados de la aplicación de los carbones sintetizados en diferentes aplicaciones como: remoción de metales pesados, adsorción de diferentes colorantes, eliminación de contaminantes emergentes, captación de gases contaminantes, purificación de agua potable, entre otras. El estudio de los trabajos analizados permite concluir que los diferentes tipos de biomazas son útiles para la síntesis de carbón activado y que el mecanismo de activación es la etapa del proceso primordial para establecer características químicas y texturales sobre el producto final.

Palabras clave— Carbón activado, residuos agroindustriales, activación química, activación física.

Abstract— In the present article, a review is made of the use of agro-industrial waste and its potential use as a raw material for the manufacture of activated carbons and the various applications in which they can be used. The lignocellulosic biomasses found have a high content of organic compounds and low ash content, as very useful characteristics when subjecting the residues to different activations mechanisms (physical or chemical). In addition, the advantages in terms of efficiency and costs, also, the different applications such as: removal of heavy metals, adsorption of different dyes, elimination of emerging

pollutants, uptake of polluting gases, water purification, among others. The study of the analyzed works allows to conclude that the different types of biomasses are useful for the synthesis of activated carbon and that the activation mechanism is the primordial stage of the process to establish chemical and textural characteristics on the final product

Key Word — Activated carbon, agroindustrial waste, chemical activation, physical activation.

I. INTRODUCCIÓN

El carbón activado (AC) es un material carbonoso que se caracteriza por que tiene un área de superficie interna, porosidad altamente desarrollada, estabilidad química [1] y varios grupos funcionales que contienen oxígeno en su estructura [2]. Se ha utilizado ampliamente como adsorbente [3] en catálisis o como soporte de catalizador [4], y purificación y procesos de separación [5]. Entre estas aplicaciones, su uso como adsorbente se destaca porque es uno de los materiales más utilizados a escala industrial, así como gel de sílice, alúmina activada y tamices moleculares [6].

Debido a su gran distribución de tamaño de poro y forma, pueden clasificarse como microporosos, mesoporosos o macroporosos, o incluso presentar una estructura mixta, micromesoporosa. La presencia de microporos es predominante en carbones activados preparados convencionalmente, lo que implica la necesidad de tratamientos de producción específicos que favorezcan la formación de poros más grandes accesibles por moléculas más

grandes. Tales moléculas requieren no solo una gran superficie, sino también un mayor volumen de meso y macroporos en la estructura de carbón activado, mientras que el diámetro de los microporos permite el acceso exclusivo de pequeños adsorbatos, como en el caso de las moléculas de gas. Este hecho indica que cada tipo de poro tiene una función clave en las propiedades de adsorción que pueda tener el carbón activado preparado [6].

A pesar de ser un material muy eficiente, el costo del carbón activado a menudo restringe su uso, por lo tanto, hay un interés creciente en la búsqueda de diversas fuentes y alternativas para reducir los costos de producción. Los productos utilizados en la síntesis de carbón activado deben tener un alto contenido de carbono y bajos niveles de compuestos inorgánicos en su estructura, estas dos condiciones las cumplen los desechos sólidos de la agricultura (cáscaras y semillas, madera y bagazo) o mejormente conocidos como residuos agroindustriales, las cuales, en un futuro podrían consolidarse como materias primas efectivas para la preparación de carbones activados [7,8].

El carbón obtenido a partir de residuos agroindustriales presenta diversas ventajas en términos de eficiencia y costos si se compara con los mismos materiales a base de carbón de fuentes no renovables [9]. Entre estas, puede incluirse: bagazo y cáscaras de maíz [10], cáscara de coco [11], cáscara de palma [12], pulpa de manzana [13], cáscaras de garbanzo [14], caparazón de pistacho [15], piedras de oliva y cáscara de nuez [16], piedras de cereza [17], aceite salvado de arroz [18], desperdicio de concha de jaca [19], cáscara de palma de aceite [20], capa de semilla de caucho [21], tallo de algodón [22], desechos de té, bagazo de caña de azúcar y racimos de fruta de palma de aceite vacíos [23] entre otros desechos de cáscara de fruta [24] se han encontrado como precursores adecuados debido a su alto contenido de carbono y bajo contenido de cenizas [25].

La naturaleza del material precursor de carbono, así como los métodos de síntesis y condiciones de operación del proceso para la activación son factores primordiales para las características químicas y estructura interna de los poros [26]. En los últimos años, la síntesis de carbón activado a partir de residuos agroindustriales ha promovido un creciente interés en investigaciones científicas para el uso de materiales que comúnmente son desechos [27-29].

Dentro del principal desafío para la comercialización y fabricación de estos materiales es identificar el precursor más económico y con mejores resultados, por lo tanto, muchas investigaciones han sido reportadas con este fin. El objetivo de este artículo de revisión es presentar los últimos avances relacionadas con la temática expuesto, con el fin de mostrar los últimos avances en cuanto a material precursor, método y condiciones de síntesis y las diferentes aplicaciones que sitúan al carbón activado como un material irremplazable.

II. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.

Los métodos de preparación influyen en las características de textura de los Carbones activados. Básicamente existen dos métodos para llevar a cabo la síntesis de carbón activado a partir de materiales lignocelulósicos: *activación física* y *activación química*.

La activación física, involucra la carbonización primaria del material precursor, seguido de tratamiento térmico a altas temperaturas (activación) de 800 ° C a 1100 ° C, bajo flujo de gas, como vapor de agua, dióxido de carbono [30] o una mezcla cualquiera de gases que garantice una atmosfera ligeramente reactiva [31].

La activación química, consiste en la impregnación del material precursor con agentes deshidratantes, seguido de tratamiento térmico con temperaturas entre 400 ° C y 900 ° C, en donde la carbonización y activación se realizan prácticamente simultáneamente. Algunos agentes químicos ampliamente utilizados son: Cloruro de zinc (ZnCl), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH). Estos agentes deshidratantes influyen en la pirolisis del precursor, inhiben la liberación de materia orgánica volátil y mayor retención de carbono, retardando la quema de material e incrementando el rendimiento del producto final. Siendo la activación química con H₃PO₄, el agente químico ampliamente usado para la síntesis de carbones activados que conduce a propiedades texturales deseadas [32,33].

Algunas ventajas importantes de la activación química sobre la activación física son: baja temperatura de pirolisis, tiempo de activación más corto y mayor rendimiento, lo cual, permite obtener materiales con mayor superficie e incorporación de grupos funcionales en la superficie [34,35] y mejor desarrollo de poros [36,37]. Aunque las condiciones de procesamiento del carbón activado pueden tener cierta influencia en la estructura y propiedades del producto final, estas estarán principalmente determinadas por la naturaleza del material precursor y su rápida reacción frente a mecanismos de activación.

La Figura 1, ilustra una comparación de las etapas primordiales en ambos métodos expuestos anteriormente.

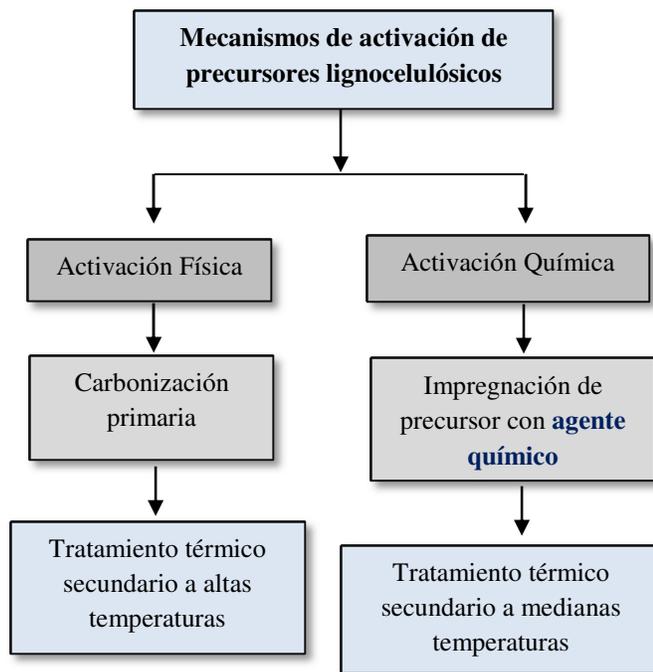


Figura 1. Etapas métodos de síntesis de AC

III. OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

A. Frutos secos: cascara de nuez y maní

Cascara de Nuez

El trabajo de Aguayo-Villareal et al [38] realizaron la preparación de carbones activados con diferentes propiedades fisicoquímicas utilizando biomasa de nuez de pacana (*Carya illinoensis*) y su aplicación en la adsorción de iones metálicos. La biomasa de nuez ha sido estudiada como precursores lignocelulosico alternativo para la preparación de carbones activados para el tratamiento de agua con resultados prometedores como lo muestran otros estudios [39,40].

En este estudio los adsorbentes fueron sintetizados mediante la activación física y química con diferentes reactivos para modificar la química de superficie y capacidad de intercambio iónico. La biomasa lignocelulósica fue triturada, tamizada, lavada con agua desionizada a 25 °C hasta obtener un pH constante en la solución de lavado y secado para la síntesis de adsorbente. Los Carbones activados fueron sintetizados con una activación química seguida de una activación física con

CO₂, se realizó una activación química del precursor utilizando una solución acuosa de los siguientes reactivos: CaCl₂, NaCl, KCl, CH₃COOH, H₂SO₄ o H₃PO₄. Las propiedades de adsorción de estos carbones activados fueron probados y comparados utilizando soluciones de iones de metales pesados Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺.

Los resultados obtenidos mostraron que la combinación de ambas rutas de síntesis (química y física) mejoran sustancialmente las propiedades de adsorción de los carbones activados. La activación química puede mejorar la adsorción del metal y sus propiedades como adsorbentes hasta 1214%. Los carbones activados obtenidos con una activación química usando NaCl y KCl mostraron la superficie más alta área (> 500 m²g⁻¹) y las mejores propiedades de intercambio de calcio para la adsorción de metales pesados.

Cáscaras de maní

Diferentes métodos a la activación química pueden utilizarse para la síntesis de obtención de carbón activado como como lo demuestra el estudio de Georgin et al [41]. En donde, utilizan cascara de maíz con irradiación ultrasónica seguida de la carbonización. En este estudio, la activación química se realiza bajo el principio de aprovechamiento de la energía ultrasónica, la cual se llevó a cabo en una solución de cascara de maní disuelto en H₂SO₄ a alta presión a 230°C, potencia de 700 W durante 20 minutos. Posteriormente, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas a 100°C por 12 horas. Finalmente fueron pirolizadas a 800°C durante 5 horas posteriormente se evaluó la capacidad de adsorción para la remoción de los tintes DB38 y RR141. El estudio comparativo, reveló que el tratamiento con radiación ultrasónica seguido de pirolisis es un proceso más adecuado que el convencional en donde se mejoran las propiedades del material final, con el cual se removió aproximadamente 95% del contaminante.

B. Residuos alimenticios domésticos: Té y arroz-

Residuos de Té

Yujiao K et-al [42], prepararon y caracterizaron carbón activado a partir de residuos de Te mediante el método de activación con H₃PO₄ en diferentes condiciones experimentales donde se estudió el efecto de la presión. El carbón obtenido se evaluó en la remoción del fármaco oxitetraciclina. Los residuos de Té recolectado fueron decolorizados y secados a 110°C durante 10 horas, posteriormente reducido el tamaño hasta 0,25 mm. El análisis de propiedades realizado por los investigadores arrojo como resultado que los residuos de té contienen un alto contenido de compuestos orgánicos y bajo contenido de cenizas, lo que convierte al residuo de Té en adecuado como materia prima. La síntesis de carbón activado se realizó mediante activación química con H₃PO₄ en un tiempo de impregnación de 12 horas, posteriormente la mezcla se calentó en un horno

cilíndrico horizontal hasta 450°C hasta mantener la temperatura constante durante 1 hora en diferentes atmósferas: Nitrógeno, aire y vapor. Finalmente, el carbón sintetizado se realizaron las etapas de lavado con agua desionizada, reducción de tamaño hasta 0,15 mm.

Las caracterizaciones realizadas (Adsorción/Desorción con N₂, Área BET, Diámetro de poro, Análisis SEM y Rayos X) arrojaron como resultados que el carbón activado sintetizado bajo atmósfera de aire presentó la mayor área superficial 880 m²g⁻¹ y un diámetro total de poro de 0,666 cm³ g⁻¹. De manera general los carbones sintetizados adsorbieron el contaminante de la forma esperada. Los autores recomiendan que, para mejor eficiencia de remoción, es recomendable realizar la adsorción a altas temperaturas, ya que la estructura interna del carbón se hincha, permitiendo que más adsorbato entre en el interior del carbón, mejorando la capacidad de adsorción.

Cascarillas de arroz

Carrillo et al [43], utilizaron una materia prima del consumo diario de los hogares como es el arroz, el residuo de esta puede utilizarse como carbón activado. En este estudio se sintetiza carbón activado mediante procesos de activación química a diferentes concentraciones de H₃PO₄ (50%, 60% y 85%) a diferentes tiempos de activación de 0,5, 1, 1,5 y 2 horas.

La caracterización del material sintetizado se realizó mediante pruebas BET y mediciones de volumen de poro. Los resultados muestran que a mayor tiempo de activación el área BET y el volumen de poro se hacen más pequeños, lo cual implica una afectación negativa dado que al producir carbón activado se busca obtener el área superficial y volumen de poro grandes. Las mejores condiciones se encontraron con media hora de tiempo de activación y 50% de concentración de H₃PO₄.

C. Residuos de palmas aceiteras.

En la actualidad, la abundancia de residuos del cultivo de palma de aceite ha generado ciertos problemas ambientales. Adilla et al [44] en su estudio, demostraron que los carbones activados derivados de la palma de aceite se emplean extensamente en distintas aplicaciones industriales, tales como la eliminación de colorantes de las aguas residuales, la captación de metano, la adsorción de CO₂, entre muchas otras más. Según la investigación realizada, se comparó la síntesis de carbón activado mediante activación química y física. Demostrando que se pueden obtener resultados positivos no solo en su extensa área superficial BET y porosidad, sino en el análisis de costo.

Otro trabajo con aprovechamiento de palmas aceiteras, es el trabajo de Acevedo Corredor et al [45] sintetizaron carbón activado para utilizarlo como material adsorbente de Dióxido de carbono, mediante la activación química utilizando

residuos de palma africana. La activación química del Cuesco de Palma Africana se llevó a cabo utilizando dos soluciones de diferente concentración de dos agentes activantes: MgCl₂ a 3%, 5%, 7% y CaCl₂ de 3%, 5%, 7% (peso/volumen) donde el proceso de carbonización comenzó desde la impregnación de estos a una temperatura de 358 K durante 48 horas en una relación 2 mL de solución/1g precursor. La carbonización se realizó en un horno horizontal carbolite a una velocidad de calentamiento de 5 Kmin⁻¹ a diferentes temperaturas de: 773 K, 873 K, 973 K y 1073 K durante 6 horas en detención isotérmica, posteriormente la temperatura se mantuvo a 673 K durante 2 horas en atmósfera de N₂ para retirar el exceso de CO₂ de los materiales.

La caracterización textural de los carbones activados se realizó mediante adsorción física de N₂ a 77 K, y área BET. Los resultados muestran que la activación con las sales MgCl₂ y CaCl₂ producen carbones activados con poros en el rango de los meso-poros que facilitan la entrada de la molécula de interés al interior del material.

D. Bagazos con alto contenido de carbono: Caña de azúcar y maíz

Bagazo de caña

Villegas Aguilar et al [46] estudiaron la producción de carbones activados mediante el empleo de precursores de residuos fibrosos de la industria azucarera mediante pirólisis y posterior gasificación con bajas concentraciones de oxígeno o dióxido de carbono de alta pureza, a diferentes temperaturas y tiempos de gasificación.

Se pirolizaron indistintamente muestras de bagazo de caña de azúcar secadas. Esta primera etapa se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo inertizado con circulación de N₂ y con calefacción eléctrica, durante 90 minutos, a 823 K, para la activación con oxígeno, y a 1 073 K para la activación con CO₂. La activación se realizó en un reactor diferencial a escala de laboratorio, empleando tres fracciones de diámetro de partícula (dp) comprendidos entre 0,25 - 2x10⁻³ m, 2 % v/v de O₂ y CO₂ (99,99 % de pureza) como agentes activantes. Los ensayos experimentales se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 623 y 713 K con oxígeno y entre 873 y 1 073 K con CO₂, tiempos de activación entre 5 y 240 min, masas de muestra de 5x10⁻⁴ a 10⁻³ kg y un alto caudal de gas reactivo para asegurar que la resistencia a la transferencia de masa en película externa sea despreciable.

Los resultados de las pruebas muestran que, tanto el bagazo de caña de azúcar como los residuos agrícolas cañeros pueden ser utilizados aplicando activación física con O₂ o CO₂, donde el empleo de CO₂ como agente activante presenta resultados de muy buena calidad, pero con la desventaja de que se requiere temperaturas más altas y tiempos de activación prolongados que involucran mayor consumo de energía, generando mayor costo, algo no factible en las industrias.

Bagazo de maíz

Zubrik et al [47] utilizaron residuos biomásicos de maíz específicamente el tallo de maíz mediante 2 etapas de pirolisis. El tallo de maíz fue químicamente activado mediante KOH y pirolizado a 550°C. La adecuación del tallo de maíz se llevó a cabo mediante trituración hasta 0,5 mm. Las etapas de pirolisis se describen a continuación:

Durante la etapa uno, la biomasa fue mezclada con la solución de KOH durante 2 horas, posterior secado a 85°C durante 5 horas. La pirolisis se realizó en un reactor de cuarzo horizontal en atmosfera de Nitrógeno a 550°C. Mientras que en la etapa dos, la biomasa se pirolizó a 550°C y posteriormente se llevó a cabo la activación química con KOH para nuevamente ser pirolizada a las mismas condiciones. Los resultados de análisis de propiedades texturales como el análisis de remoción de Cadmio (material residual presente en minas)- llevado a cabo por los autores, arrojo que los mejores resultados fueron obtenidos en los carbones que fueron sintetizados mediante la etapa 2 como era de esperarse pues se realizó doble tratamiento térmico que proporciona una pre etapa de carbonización, mejorando las propiedades electroquímicas.

En estos casos, es necesario evaluar la relación producción/sostenibilidad ambiental, pues la síntesis de carbón activado mediante una etapa de pirolisis es energéticamente más amigable con el medio ambiente, mientras que la síntesis mediante dos etapas tiene mayor impacto energético y ambiental. Los autores sugieren que la obtención de carbón activado mediante dos etapas solo es sostenible si viene acoplada como un producto secundario tras la obtención de biochar.

E. Cascaras de frutas: Naranja y ciruela Mombim.

Las cascarias de naranja por su potencial contenido de carbono ha sido ampliamente estudiada como se evidencia a continuación:

Köseoglu et al [48] sintetizaron carbones activados a partir de residuos de cascara de naranja específicamente pieles blancas de esta recolectados de las industrias locales de restaurantes y zumos de frutas. Las cascarias sufieron un lavado exhaustivo con agua desionizada para la remoción de material particulado. Posteriormente secadas y trituradas hasta un tamaño de 4mm. El método de síntesis utilizado fue la activación química con cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y carbonato de potasio (K_2CO_3). En ambas rutas se mantuvo una relación 1:1 de agente químico: precursor. Las muestras se secaron a 110°C. La carbonización se realizó en un reactor tubular. La impregnación de la muestra se llevó a cabo bajo atmosfera inerte de N_2 y a una rampa de calentamiento de 10°C/min durante 1 hora. La temperatura de activación varió en un rango de rango de 500-1000 ° C. El contenido de carbono de

activado sintetizado arrojaron un contenido de carbono de alrededor de 70%. Los resultados texturales indican que las utilizations de estos agentes oxidantes no convencionales mejoran los resultados en cuanto a l área de superficie BET, los resultados de los carbones activados sintetizados fueron mayores a 1215 m^2g^{-1} un valor relativamente considerable si se compara con los otros valores de carbones citados en la presente revisión.

Peña y colaboradores [49] sintetizaron carbón activado por pirolisis de cáscaras de naranjas. Inicialmente, se realizó un proceso de secado y triturado hasta lograr un diámetro de 2 mm. La activación se realizó por mecanismos químicos mediante impregnación con soluciones de ácido fosfórico a diferentes concentraciones 32%, 36%, 40% y 48% a una temperatura de 373 K durante 2 horas. Finalmente, el material se carbonizó en un horno horizontal Carbolite en atmósfera inerte, a una velocidad de calentamiento de 3 $Kmin^{-1}$ hasta una temperatura máxima de 723 K por un tiempo de 2 horas. Se obtuvieron resultados de la relación entre el área superficial BET y el volumen de micropro. Entre los resultados más relevantes, se destaca el aumento de la concentración de agente activante pues promueve una mayor área superficial, sino además una tendencia similar en cuanto al volumen de micro-poro. El valor mayor valor de área superficial obtenido el cual pertenece a la muestra activada con la solución del 48 % p/V de H_3PO_4 , es de de 1203 m^2g^{-1} , mostrando paralelamente un mayor tamaño de microporos (0,26 cm^3g^{-1}) y mesoporos (0,43 cm^3g^{-1}).

Castro et al [50], en su proyecto de investigación, utilizaron cascara de naranja realizando un secado inicial de las mismas y endureciéndolas al sol por un día. Se incineraron las cascarias donde cada 100g de cascara se obtuvo 50.8 g de precursor de carbón. La activación física, se llevó a cabo en una mufla a una temperatura de 600°C. Posteriormente, el proceso paso a ser activada con ácido fosfórico a una temperatura de 100°C en proporción y tiempo variado. Para retirar el sobrante de ácido fosfórico se enjuago con agua destilada y se realizó una filtración al vacío y se dejó secar. Se aplicaron pruebas como la colorimetría, haciendo pasar una disolución colorante vegetal azul en agua, para medir la absorbancia en un espectrofotómetro.

Al realizar la activación en conjunto (física y química) se obtuvieron mejores resultados que utilizando los procesos individualmente. A través de las pruebas antes mencionadas se comprobó que las cascarias de naranja son de una calidad medianamente adecuadas para la elaboración de carbón activado.

Ciruela mombin (Ciruela amarilla)

Las ciruelas de mombin se usaron como material precursor de carbono en la síntesis de carbones activados [51]- Estas fueron lavados y secados por convección natural, trituradas usando un molino de discos y tamizadas a un tamaño de 420

μm . El material resultante fue utilizado en la síntesis de carbono. La composición del material precursor fue 1.96% de ceniza, 9.7% de humedad, 9.47% de lignina, 14.87% de celulosa y 8.23% de hemicelulosa. El bajo contenido de humedad y ceniza, así como la fracción lignocelulósica de este residuo hace de este residuo un material precursor con gran potencial para preparar el carbón activado, ya que la composición de la lignocelulósica el material tiene una influencia directa sobre la porosidad del carbono [52,53].

En este estudio se realizó la síntesis de carbones por dos vías: activación química con H_3PO_4 y activación química con KOH y su posterior comparación. En ambas activaciones se utilizó una relación molar de 1.5: 1 de agente activante: precursor. El material fue secado a 105°C durante 24h. Posteriormente se carbonizó en una mufla bajo flujo de N_2 hasta 500°C durante 1h.

Entre los resultados se destaca que la activación con H_3PO_4 proporcionó un mayor rendimiento, en comparación KOH . Esta tendencia es consistente con los datos reportados por otros autores para el carbono producido de otros precursores por activación con agentes ácidos y alcalinos, probablemente debido a los diferentes mecanismos de acción de los agentes químicos utilizados en la impregnación [54,55]. La caracterización textural indica que el material sintetizado con mayor área fue de $505\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

F. Cáscaras de coco

El efecto de la modificación química de carbón activado con soluciones diluidas de ácido nítrico utilizando técnicas de análisis químico sobre matrices de cascara de coco [56]. El proceso de carbonización se llevó a cabo mediante el uso del ácido nítrico (HNO_3), partiendo de la base que este promueve la formación de grupos oxigenados en comparación con otros reactivos. El tratamiento se llevó a cabo en un tiempo de 2 horas a una temperatura de 200°C con diferentes concentraciones de ácido: $0,1\text{ molL}^{-1}$, $0,55\text{ molL}^{-1}$, 1 molL^{-1} .

La modificación química del carbón activado de cascara de coco con soluciones diluidas de ácido nítrico originó un incremento de los grupos ácidos (carboxílicos, lactonas y fenoles) También causó una disminución del Ph en el punto de carga cero, las cenizas y el contenido de compuestos solubles en agua y en ácido de acuerdo con el incremento de la concentración de la solución oxidante.

Otro estudio relacionado con el aprovechamiento de la cáscara de coco es mediante la implementación de métodos fisicoquímicos para la obtención de material final de alta calidad, sometido a un tratamiento con vapor para aumentar su contenido relativo de lignina y su accesibilidad química [57]. La aplicación de vapor es un pre tratamiento que consiste en la exposición de las fibras a una alta presión de vapor (1.5-3.0 MPa) por un corto periodo de tiempo (1-10 minutos), seguida por una expansión súbita del material a

presión atmosférica. Una ventaja del pretratamiento con vapor reside en que la cantidad de energía que requiere es mucho menor que la necesaria en otros procesos físicos como la pirolisis, donde se deben mantener temperaturas elevadas durante grandes lapsos de tiempo.

La cáscara de coco triturada (35 g) fue introducida en un reactor, en donde se adiciona agua suficiente para generar vapor (70 mL), sin que la cáscara quede sumergida. El sistema se lleva a una temperatura de 210°C y a una presión de 1.8 MPa y se mantuvo en estas condiciones durante un lapso de tiempo de 2 horas. Posteriormente, se realizó la activación química con H_3PO_4 . Finalmente, la mezcla se dejó reposar durante 48 horas, agitando esporádicamente. Se introdujo en una mufla durante 1 hora, a una temperatura de 150°C . para elevar la temperatura hasta 475°C y se mantuvo durante 2 horas. El carbón activado obtenido se secó en un horno a 110°C . La calidad del carbón activado obtenido a partir de cáscara de coco, por el método de pretratamiento con vapor y posterior activación química, supera la del carbón activado comercial. Los autores concluyen que la calidad del carbón activado obtenido, determinada por el índice de yodo, depende de la severidad del pretratamiento con vapor realizado.

G. Cáscaras de Cacao

Saucier et al [58] realizaron la síntesis de carbón activado a partir de residuos de cascara de cacao, pero a diferencia de la mayoría de autores, realizaron la activación química por inducción de microondas para utilizar el material final en la eliminación eficiente de fármacos como diclofenaco de sodio y nimesulida. Las cascara de cacao fueron trituradas y secadas a 100°C durante 4h. La pasta resultante fue insertada en un reactor de cuarzo el cual estaba sumergido en un horno microondas, el tiempo de pirolisis usado fue inferior a 10 minutos. La atmosfera de pirolisis se mantuvo constante a 200 m L/min de N_2 . Para completar el proceso de activación se utilizó HCl . Los materiales obtenidos arrojaron áreas cercanas a $500\text{ m}^2/\text{g}$. Los ensayos de adsorción destacan que a un p H 7 se considera óptimo para la eliminación de productos farmacéuticos, eliminando cerca del 95.58%.

Por otro lado, Goncalves et al [59] prepararon carbones activados a partir de cascara de cacao para evaluar la adsorción de proteínas de suero. La materia prima fue secada a 110°C durante 24h, posteriormente trituradas hasta un rango de tamaño desde 0,5 mm a 1,70 mm. Para la activación de carbones activados, dos metodologías fueron empleados con modificación de la activación del agente: ZnCl_2 y H_3PO_4 . En ambos métodos el residuo se impregno del agente oxidante durante 30 minutos, seguido de una etapa adicional de secado a 110°C durante 24h. La carbonización del material se realizó en un horno tipo mufla con una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 500°C . El carbón activado obtenido se sumergió en una solución de HCl durante 20 minutos y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El

análisis FTIR de los carbones obtenidos indicaron que la impregnación con H_3PO_4 mejora las propiedades texturales debido a la acción de este agente químico que favorece la descomposición pirolítica del material inicial y la formación de estructuras reticuladas, así mismo favoreciendo la adsorción de la proteína estudiada.

Finalmente, Ribas et al [60] realizaron la comparación de un carbón activado comercial con un carbón sintetizado a partir de cascara de cacao. El carbón a partir de residuo agroindustrial sintetizado se mezcló con agentes químicos tales como: KOH, $Al(NO_3)_3$, Na_2SO_4 y H_2O hasta formar una pasta. Esta última se depositó en un cilindro húmedo durante 24h, posteriormente el cilindro seco se llevó a un reactor tubular en atmosfera de argón a una rampa de $20Kmin^{-1}$ hasta alcanzar una temperatura de 1073K en 30 minutos. El adsorbente, se enfrió a temperatura ambiente. De igual modo se realizó el mismo procedimiento utilizando solo HCl como agente químico.

El material sintetizado fue evaluado en dos efluentes de textiles industriales. El carbón activado a partir de cascara de cacao con mezclas de agentes oxidantes realizó de manera más efectiva los procesos de adsorción, pues los porcentajes de eliminación de ambos efluentes fueron 99,45% y 95,62% mientras que el carbón activado comercial utilizado fueron de 90,58% y 87,83%. Lo cual demuestra el éxito que puede tener el carbón activado a partir de cascara de cacao en efluentes de industriales textiles.

IV. CONCLUSIONES

Se evidencia, a partir de la revisión científica realizada, el potencial de los residuos agroindustriales y su aplicabilidad como una materia prima renovable y económica que puede sustituir los procesos de síntesis convencionales de carbón activado y las diversas aplicaciones para este. En términos de procesos de síntesis, se puede concluir que el mecanismo de activación para la síntesis de carbones activados es más ventajoso sobre la activación física generando mayores rendimientos en cuanto a áreas superficiales mayores, mejor tamaño y distribución de poros y menor costo energético. Se destaca, además, que el potencial de desechos agroindustriales generados en la región Caribe Colombiana que podrían ser ampliamente utilizados en la síntesis de carbón activado.

REFERENCIAS

[1] J. N. Sahu, J. Acharya, B.C. Meikap, "Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response Surface methodology," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 1974–1982, 2010.
 [2] J. Yang, K. Qiu, "Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues," *Chem. Eng. J.*, vol 167, pp. 148–154, 2011.

[3] R.G. Pereira, C.M. Veloso, N.M. da Silva, L.F. de Sousa, R.C.F. Bonomo, A.O. de Souza, M.O.D.G. Souza, R.D.C.I. Fontan, "Preparation of activated carbons from cocoa shell and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption," *Fuel Process Technol.*, vol 126, pp. 476–486.
 [4] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, "Lipase supported on mesoporous materials as a catalyst in the synthesis of biodiesel from Persea americana mill oil," *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol 77, pp.32–38, 2012.
 [5] Q. Hu, Y. Lu, G.P. Meisner, "Preparation of Nanoporous carbon particles and their cryogenic hydrogen storage capacities," *J. Phys. Chem.*, vol C 112, pp. 1516–1523, 2008.
 [6] R. Goncalves Pereira, C. Martins Veloso, N. Mendes da Silva, L. Farias da Sousa, R.C. Ferreira Bonomo, A. Oliveria de Souza, M. Oliveira da Guarda Souza, R. Ilheú Fontan, "Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela sedes using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption" *Fuel Processing Technology*, vol 126, pp. 476-486, 2017.
 [7] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, "Lipase supported on mesoporous materials as a catalyst in the synthesis of biodiesel from Persea americana mill oil," *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol 77, pp.32–38, 2012.
 [8] A. Martínez de Yuso, B. Rubio, M.T. Izquierdo, "Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons," *Fuel Process. Technol.*, vol 119, pp. 74–80, 2014.
 [9] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, "Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions," *Chem. Eng. J.*, vol 94, pp. 231–239, 2003.
 [10] W.T. Tsai, C.Y. Chang, S.L. Lee, "Preparation and characterization of activated carbons from corn cob," *Carbon*, vol 35, pp. 1198–1200, 1997.
 [11] Z. Hu, M.P. Srinivasan, "Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell," *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol 27, pp. 11–18, 1999.
 [12] W.M.A.W. Daud, W.S.W. Ali, M.Z. Suleiman, "The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon," *Carbon*, vol 38, pp. 1925–1932, 2000.
 [13] F. Sua´ rez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon, "Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol 63, pp. 283–301, 2002.
 [14] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation," *Carbon*, vol 38, pp. 1873–1878, 2000.
 [15] A.C. Lua, T. Yang, J. Guo, "Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol 72, pp. 279–287, 2004.
 [16] J. Martinez, S. Norland, T.F. Thingstad, D.C. Schroeder, G. Bratbak, W.H. Wilson, A. Larsen, "Variability in microbial

- population dynamics between similarly perturbed mesocosms,” *J. Plankton Res.*, vol 28, pp 783–791, 2006.
- [17] M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, M.A. Lillo-Rodenas, D. Carzrola-Ameros, A. Linares-Solano, “Chemical reactions between carbons and NaOH and KOH – an insight into chemical activation mechanisms,” *Carbon*, vol 41, pp. 265–267, 2003.
- [18] R.M. Suzuki, A.D. Andrade, J.C. Sousa, M.C. Rollemberg, “Preparation and characterization of activated carbon from rice bran,” *Bioresour. Technol.*, vol 98, pp. 1985–1991, 2007.
- [19] D. Prahaz, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, “Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization,” *Chem. Eng. J.*, vol 140, pp. 32–42, 2008.
- [20] I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, “Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol 127, pp. 111–119, 2007.
- [21] B.H. Hameed, F.B.M. Daud, “Adsorption studies of basic dye on activated carbón derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat,” *J. Chem. Eng.*, vol 139, pp. 48–55, 2008.
- [22] H. Deng, L. Yangb, G. TAO, J. Daia, “Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – application in methylene blue adsorption from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol 166, pp. 1514–1521, 2009.
- [23] P. Sugumaran, S. Seshadri, “Evaluation of selected biomass for charcoal production,” *J. Sci. Ind. Res.*, vol 68, pp. 719–723, 2009.
- [24] P. Ravichandran, P. Sugumaran, S. Seshadri, Preparation and characterization of activated carbons derived from palmyra waste of coastal region, in: *Proceedings of International Conference on “Impact of Climate Change on Coastal Ecosystem, India, 2011.*
- [25] E. Koseoglu, C. Akmil-Basar, “Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbón from agricultural waste biomass”, *Advanced Powder Technology*, vol 26, pp. 811–818, 2015.
- [26] W.T. Tsai, C.Y. Chang, S.L. Lee, WPreparation and characterization of activated carbons from corn cob”, *Carbon*, vol 35, pp. 1198–1200, 1997.
- [27] K. Kadirvelu, C. Namasivayam, “Activated carbon from coconut coir pith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution,” *Adv. Environ. Res.*, vol 7, pp. 471–478, 2003.
- [28] D. Prahaz, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, “Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization,” *Chem. Eng. J.*, vol 140, pp. 32–42. -29], 2008.
- [30] T. Horikawa, Y. Kitakaze, T. Sekida, J.I. Hayashi, M. Katoh, “Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo,” *Bioresour. Technol.*, vol 101, pp. 3964–3969, 2010.
- [31] T. Budinova, E. Ekinci, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbohm, V. Minkova, “Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation”, *Fuel Process. Technol.* Vol 87, pp. 899–905, 2016.
- [32] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbón from lignin by chemical activation,” *Carbon N. Y.*, vol 38, pp. 1873–1878, 2010.
- [33] A. A. D.D. Do, “The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation,” *Carbon N. Y.*, vol 34, pp. 471–479, 1999.
- [34] T. Horikawa, Y. Kitakaze, T. Sekida, J.I. Hayashi, M. Katoh, “Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo,” *Bioresour. Technol.*, vol 101, pp. 3964–3969, 2010.
- [35] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, “Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass” *J. Hazard. Mater.*, vol 165, pp. 481–485, 2009.
- [36] M.A. Lillo-Rodenas, D. Carzrola-Ameros, A. Linares-Solano, Chemical reactions between carbons and NaOH and KOH – an insight into chemical activation mechanisms,” *Carbon*, vol 41, pp. 265–267, 2003.
- [37]. G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive seed waste residue, *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol 82, pp. 79–85, 2005.
- [38] I.A. Aguayo-Villareal, A. Bonilla-Petriciolet, R. Muñiz-Valencia, “preparation of active carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metals irons,” *Journal of molecular liquids*, vol 230, pp. 686–695, 2017.
- [39] V. Hernández-Montoya, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, M.A. Pérez Cruz, “Role of the pericarp of *Carya illinoensis* as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol 92, pp. 143–151, 2011.
- [40] I.A. Aguayo-Villarreal, L.A. Ramírez-Montoya, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán, E.M. Ramírez-López, “Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems,” *Ind. Crop. Prod.*, vol 48, pp. 89–97, 2003.
- [41] J. Georgin, G. Luiz Dotto, M.A. Mazutti, E. L Foletto, “Preparation of activated carbón from peanut Shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 4, pp. 266–275, 2016.
- [42] Y. Kan, Q. Yue, D. Li, Y. Wu, B. Gao, “Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H₃PO₄” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol 71, pp. 494–500, 2017.
- [43] C. Carrillo Quijano. “Producción de carbón activado y sílice a partir de cascarilla de arroz - una revisión.” *Scientia Et Technica*, vol 18 (2), 422–429, 2013.

- [44] N.A. Rashidi, S. Yusup. "Revisión sobre avances tecnológicos recientes en la producción de carbón activado a partir de residuos de la palma de aceite. Revista Palmas, vol 38(2), 86 – 118, 2017.
- [45] S. Acevedo Corredor. "Preparación y caracterización de carbón activado granular obtenido a partir de cuesco de palma africana (*Elaeis Guineensis*) para la adsorción de CO₂", Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [46] P.J. Villegas Aguilar, M. Quincoces Suárez, J.C Llópiz Yurell. "Producción de carbón activado mediante la gasificación de residuos de la industria azucarera." Centro Azúcar, vol 3, pp. 68-76, 2000.
- [47] A. Zubrik, M. Matik, S. Hrezdak, M. Lóvas, Z. Danková, M. Kovacova, J. Briancin, "Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis" *Journal of cleaner production*, vol. 143, pp. 643-653, 2017.
- [48] E. Koseoglu, C. Akmil-Basar, "Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbón from agricultural waste biomass", *Advanced Powder Technology*, vol 26, pp. 811-818, 2015
- [49] K. Peña, L.Giraldo, J.C. Moreno. "Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química. Caracterización física y química." *Revista Colombiana de Química*, vol 41(2), 311-323, 2012
- [50] L.Castro Cortes, N. Flores García, A. Martínez Morales, A. Márquez Moreno, A. "Elaboración de carbón activado a partir de cáscara de naranja." Presentado en XVII Concurso Universitario Feria de las Ciencias. Ciudad de México, 2009. Available at: <http://www.feriadelasciencias.unam.mx/antiores/feria17/104.pdf>
- [51] M.J Pinto Brito, C. Martins Veloso, R.C Ferrerina Bonomo, R.C. Ilheú Fontan, L. Soares Santos, K. Almeida Montero, "Activated carbons preparation from yellow mombin fruit stones for lipase immobilization", *Fuel processing Technology*, vol 156, pp. 421-428, 2017.
- [52] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbón production—a review," *Renew. Sust. Energ. Rev.* vol 11, pp 1966–2005, 2007.
- [53]. J.M.V. Nabais, C. Laginhas, M.M.L.R. Carrott, P.J.M. Carrott, J.E.C. Amorós, A.V.N. "Gisbert, Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass," *Appl. Surf. Sci.* vol 265, pp. 919–924, 2013.
- [54] W.C. Lim, C. Srinivasakannan, N. Balasubramanian, "Activation of palm shells byphosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol 88, pp. 181–186, 2010.
- [55] G.V. Nunell, M.E. Fernández, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, "Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater, *Biomass Bioenergy*" vol 44, pp. 87–95, 2012.
- [56] M. Hernández-Rodríguez, A. Otero-Calvis, J. Falcón-Hernández, José, Y. Yperman. "Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO₃." *Revista Cubana de Química*, vol 29(1), 26-38, 2017.
- [57] J. Velásquez, L. Mejía, F. Carrasquilla, R. López, B. Garcés. "Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco pre-tratada con vapor." *Revista Investigaciones Aplicadas*, vol 1(1), 1-5, 2007.
- [58] C. Saucier, M. Adebayo, E. Lima, R. Cataluña, P.S. Thue, L.D.T Prola, M.J. Puchana-Rosero, F. M. Machado, F.A. Pavan, G.L Dotto, "Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents," *Journal of hazard materials*, vol 289, pp. 18-27, 2015.
- [59] R. Goncalves Pereira, C. Martins Veloso, N. Mendes da Silva, L. Farias da Sousa, R.C. Ferreira Bonomo, A. Oliveria de Souza, M. Oliveira da Guarda Souza, R. Ilheú Fontan, "Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela sedes using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption" *Fuel Processing Technology*, vol 126, pp. 476-486, 2017.
- [60] M.C Ribas, M.A Adebayo, L.D.T. Prola, E. Lima, R. Cataluña, L. A Feris, M.J Puchana-Rosero, F.M Machado, F.A Pavan, T. Calvete, "Comparison of a homemade cocoa shell activated carbón with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol 248, pp. 315-326, 2014.