



**Congreso Nacional del Medio Ambiente**  
Cumbre del Desarrollo Sostenible

## COMUNICACIÓN TÉCNICA

# Preparación de carbones activados a través de la valorización de residuos lignocelulósicos y su aplicación al control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles.

Autor: Maria Teresa Izquierdo

Institución: Instituto de Carboquímica, CSIC.  
E-mail: [mizq@carbon.icb.csic.es](mailto:mizq@carbon.icb.csic.es)

Otros autores: M<sup>a</sup> Rosa Pino(Universidad San Jorge);Begoña Rubio(Instituto de Carboquímica, CSIC);Alicia Martínez de Yuso(Universidad San Jorge)



## RESUMEN:

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son contaminantes atmosféricos procedentes del uso de disolventes en la industria y del almacenamiento, distribución y uso de los combustibles fósiles. Tienen un efecto directo sobre la salud humana y además participan en reacciones con otros contaminantes en la atmósfera contribuyendo a la formación de ozono troposférico. Los datos de emisiones de COVs en España en 2006 (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2006) fueron de aproximadamente 1100 Ktm, de los que más de un 50% corresponden a emisiones debidas al uso de disolventes, tanto por tratamiento de superficies, fabricación de plásticos, industria farmacéutica, textil y química. Según el Programa Nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COV y NH<sub>3</sub> en BOE 23/09/2003, se fijan el total de las emisiones de COVs en España en el 2010 en 662 Ktm, lo que supone una reducción respecto de las emisiones del año 2000 del 57%. La adsorción de los COVs sobre carbones activados puede operar bajo un amplio rango de condiciones. Son capaces de trabajar a bajas concentraciones, pueden adsorber eficazmente moléculas de distinto tamaño y propiedades químicas (polaridad, miscibilidad, etc) y tienen la ventaja de que permiten en muchos casos la recuperación del compuesto adsorbido por desorción. En este trabajo se han preparado carbones activados a partir de la activación química de la cáscara de almendra, siguiendo un diseño experimental que permite el estudio de la influencia de las condiciones de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas de los carbones activados obtenidos. Se ha obtenido la capacidad máxima de adsorción de tolueno en ciclos de adsorción-desorción en modo estático a temperatura ambiente. Se ha estudiado la influencia de la porosidad y de la química superficial en la capacidad máxima de adsorción. Ello va a permitir disponer de carbones activados con una elevada eficacia de adsorción de tolueno, que podrán ser aplicables al control de emisiones de otros COVs, y que además permiten la valorización de residuos de origen lignocelulósico.



## 1. INTRODUCCIÓN

En España se produce una gran cantidad de material lignocelulósico como son madera de poda, serrín, cáscara de almendra, hueso de oliva... Estos residuos son considerados biomasa residual seca, grupo en el que se incluyen los subproductos sólidos no utilizados en las actividades agrícolas (leñosos y herbáceos), en las forestales y en los procesos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera. Dentro de este tipo de biomasa, se puede diferenciar la de origen forestal y la de origen agrícola.

Los residuos lignocelulósicos tienen un precio de venta muy bajo, ya que su eliminación por parte de quien los produce tiene un coste y resultan molestos para la instalación que los genera. El precio de la cáscara de almendra es de 0.09 €/kg así como los de otros residuos lignocelulósicos son 0.08 €/kg para el hueso de aceituna, 0.09 €/kg para la astilla de encina o 0.11 €/kg para la cáscara de piñón. La producción española está alrededor de 2 millones de toneladas de cáscara de almendra al año.

Actualmente los residuos lignocelulósicos encuentran su mayor aplicación en la producción de energía, ya sea energía térmica o eléctrica (mediante procesos térmicos de combustión, pirólisis o gasificación) o energía mecánica en forma de biocarburantes (mediante procesos biológicos de fermentación). Sin embargo, parte de estos residuos acaban siendo no utilizados o dispuestos de forma no controlada cuando se trata de productores a pequeña escala.

Este proyecto pretende proporcionar una solución alternativa al aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos utilizándolos como precursor para la preparación de carbones activados con propiedades adsorbentes.

Los carbones activados tienen capacidades reconocidas de adsorción y versatilidad de uso en diferentes aplicaciones [1]. Se pueden preparar carbones activados capaces de adsorber eficazmente moléculas de distinto tamaño y propiedades químicas (polaridad, miscibilidad, etc) a partir de residuos lignocelulósicos.

En este trabajo se presenta la utilización de los carbones activados preparados a partir de la cáscara de almendra para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos compuestos son contaminantes atmosféricos procedentes del uso de disolventes en la industria y del almacenamiento, distribución y uso de los combustibles fósiles. Casi una cuarta parte de los compuestos orgánicos volátiles emitidos a la atmósfera provienen del uso de disolventes, tanto en el ámbito industrial como en el doméstico. Tienen un efecto directo sobre la salud humana y además participan en reacciones con otros contaminantes en la atmósfera contribuyendo a la formación de ozono troposférico, también conocido como smog fotoquímico, por lo que los COV's también son conocidos como precursores de ozono.

La preparación de carbones activados a partir de determinados residuos lignocelulósicos, se conoce ampliamente [2, 3]. Sin embargo, se ha prestado menos atención al desarrollo de estos carbones activados atendiendo a dos aspectos fundamentales: la optimización del método de producción para la recuperación de disolventes en función de las características químicas de los mismos y la presencia de disolventes a bajas concentraciones. Es decir, no todo adsorbente es el adecuado para cualquier disolvente. Disolventes oxigenados, aromáticos, saturados, etc, requieren un carbón activado diseñado a medida. Se ha prestado escasa atención a corrientes que contienen COVs en bajas concentraciones, multicomponentes y en presencia de humedad. Este último aspecto es crucial cuando se diseña un sistema basado en la adsorción, pues los gases efluentes siempre contienen vapor de agua, que afecta negativamente a la capacidad de adsorción de los adsorbentes en general y a los carbones activados en particular.



Los resultados que se presentan en este trabajo son preliminares y se enmarcan en un proyecto de investigación más amplio en el que se planteará el estudio de la adsorción para mezclas multicomponentes de COVs en modo dinámico sobre los carbones activados obtenidos, así como estudio de la capacidad de adsorción de compuestos orgánico volátiles en presencia de humedad.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS

Se han preparado carbones activados a partir de cáscara de almendra mediante una etapa de carbonización-activación con ácido fosfórico.

El precursor empleado para la producción de los carbones fue cáscara de almendra molida a un tamaño de 0,2 – 1 mm procedente de Vera del Moncayo (Zaragoza). El contenido de cenizas de la cáscara es de 2.5%. Más detalles de la caracterización analítica del material de partida se encuentran en [4].

Se utilizó un diseño experimental simplex centrado para la obtención de los valores de los parámetros de preparación de los carbones. Los parámetros que se han tenido en cuenta en el diseño experimental son: la temperatura y el tiempo de carbonización activación así como el ratio de impregnación empleado.

El rango de la temperatura de entrada al diseño experimental fue de 400 °C a 800 °C ya que en la bibliografía consultada los valores de temperatura generalmente empleados se encuentran en ese rango. El rango de tiempo isoterma de carbonización-activación de los carbones fue de 0,5 – 2 horas, tiempo medio encontrado en la bibliografía consultada. El rango del ratio de impregnación (relación entre la cantidad de ácido y de precursor, en masa) empleado fue de 0,5 – 1,5, estos valores se encuentran por debajo de los utilizados en la bibliografía consultada ya que se tienen en consideración los criterios de la química verde, reduciendo así la cantidad de ácido empleado para la producción de los carbones. La elección de agente activante, el ácido fosfórico, requiere menor temperatura de activación y es menos contaminante que otros agentes como el  $ZnCl_2$ .

Se han preparado un total de 12 carbones siguiendo el diseño experimental. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de preparación de los carbones activados así como la nomenclatura de los mismos.

Tabla 1. Condiciones de preparación de los carbones activados

T <sup>a</sup> (°C)	ratio impregnación *	t (min)	Referencia
800	0.50	30	AT800R05t30
400	1.50	30	AT400R15t30
400	0.50	120	AT400R05t120
600	1.00	30	AT600R1t30
600	0.50	75	AT600R05t75
400	1.00	75	AT400R1t75
667	0.67	45	AT667R067t45
467	1.17	45	AT467R117t45
467	0.67	90	AT467R067t90
533	0.83	60	AT533R083t60
533	0.83	60	AT533R083t60(2)
800	1.50	120	AT800R15t120



\*ratio de impregnación: cociente entre la masa de agente activante y la masa de precursor

El sistema de referencia empleado para las muestras responde a la siguiente interpretación: A que corresponde al precursor empleado (cáscara de almendra); T corresponde a la temperatura de carbonización-activación utilizada, seguida del valor expresado en °C; R corresponde al ratio de impregnación empleado, seguido de su correspondiente valor; y t que corresponde al tiempo de carbonización-activación, seguida del valor empleado en minutos.

Para la preparación de los carbones activados se mezcla la cáscara de almendra constante con ácido fosfórico (concentración del 85%) y se mantienen en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora.

La pasta resultante se introduce en un reactor horizontal tubular de cuarzo (de 500 mm de longitud y 18 mm de diámetro interno) equipado con una entrada de gas y una salida para los gases. El reactor se introduce en un horno donde se calienta a la temperatura de carbonización-activación correspondiente. Una vez alcanzada la temperatura deseada se mantiene durante el tiempo especificado para cada experimento. Durante todo este proceso se hace pasar a través de la mezcla una corriente de nitrógeno con un caudal de 25 cm<sup>3</sup>/min como gas de purga.

Una vez finalizado el tiempo de carbonización-activación se deja enfriar hasta temperatura ambiente bajo la corriente de N<sub>2</sub>.

El carbón activado obtenido se introduce en un cartucho de extracción que se lava con agua en un extractor Soxhlet durante 48 h para eliminar el ácido. El secado del carbón se realiza a 100 °C haciendo vacío al principio para acelerar el proceso, durante 24 h.

Una vez secado el carbón se coloca en un recipiente etiquetado para su utilización posterior.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Las muestras obtenidas se han caracterizado mediante valoración ácido-base, espectroscopia infrarroja, desorción térmica programada y adsorción física de N<sub>2</sub>.

La valoración ácido-base mediante la metodología de Boehm [5] se ha utilizado para caracterizar los grupos oxigenados superficiales de las muestras obtenidas. Este método utiliza como bases hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico y etóxido sódico, que se ponen en contacto con el carbón activado, obteniéndose por retrovaloración la concentración de carboxilos, lactosas, fenoles y carbonilos presentes en las muestras. Se tomaron 0,5 g del carbón activado molido y se mezclaron con 50 ml de la base 0,1 N. La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente.

Tras la agitación se filtra la mezcla y se valora el líquido filtrado. Para la valoración se toman 3 alícuotas de 10 ml cada una que se valoran separadamente con HCl 0,1 N en presencia de un pHmetro y en constante agitación.

Para profundizar en la química superficial de los carbones activados obtenidos, se han obtenido los espectros de infrarrojo en un equipo Bruker Tensor 27. Se toma una pequeña cantidad del carbón molido y se coloca directamente en el compartimento de muestras del espectrómetro. El espectro de infrarrojos se obtuvo para un rango de longitud de onda de 4000 - 500 cm<sup>-1</sup>. Una vez obtenido el espectro se normalizó y corrigió la línea base de los espectros con el software del equipo (OPUS).

Se ha llevado a cabo un análisis termogravimétrico de las muestras de carbones activados. Para ello se introducen aproximadamente 20 mg de muestra en una cestilla de



Pt de una termobalanza TA Instruments, de brazos paralelos. La muestra se calienta a una velocidad de 10°C/min hasta 1000°C.

Se han realizado experimentos de desorción térmica programada (TPD) en un equipo no comercial, que consiste en un reactor tubular de cuarzo situado en un horno. Las muestras se calientan a 1100°C de temperatura en un caudal de Ar a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El seguimiento de las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> liberadas se realiza en línea mediante un espectrómetro de masas. Las calibraciones de CO y CO<sub>2</sub> se llevaron a cabo mediante gases patrón. En un experimento tipo, se colocan 0.5 g de carbón activado en el reactor de cuarzo en una corriente de 30 ml/min de Ar.

La superficie específica y el volumen de poro se han determinado a partir de la isoterma de N<sub>2</sub> a -196°C. La desgasificación se ha llevado a 150°C y 10<sup>-6</sup> mm Hg. La superficie específica se ha obtenido aplicando la ecuación BET a la rama de adsorción de la isoterma y el volumen de poro se ha obtenido a una presión parcial de 0.995.

### 2.3. ADSORCIÓN DE TOLUENO

La adsorción de vapores de tolueno sobre las muestras de carbones activados se ha llevado a cabo en un analizador gravimétrico VTI Co (Miami, EEUU). Se trata de un equipo que permite medir la cantidad adsorbida y desorbida mediante una microbalanza. La variación de masa se registra continuamente. La temperatura de la muestra es de 25°C y se sigue durante la duración del experimento. Un transductor de presión se utiliza para registrar la presión de vapor en cada momento.

En un experimento tipo se colocan 80 mg de muestra en una cestilla de acero inoxidable y se desgasifica in situ a 150°C a vacío hasta pesada constante.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla 2 muestra las superficies específicas y el volumen de poro de las muestras de carbones activados obtenidas. Las isotermas corresponden al tipo I de la clasificación BDDT, con histéresis en la desorción hasta presiones parciales medias. Este hecho, junto con las elevadas superficies específicas obtenidas, confirma que se han preparado carbones activados con un importante desarrollo tanto de la microporosidad como de la mesoporosidad. Esta caracterización debe completarse obteniendo las isotermas de adsorción con CO<sub>2</sub> a 0°C para obtener el volumen de microporo y el porcentaje de microporosidad.

Tabla 2. Caracterización textural de las muestras

	<b>S<sub>BET</sub> m<sup>2</sup>/g</b>	<b>V<sub>p</sub> (p/p<sub>0</sub>=0.995) cm<sup>3</sup>/g</b>
AT800R05t30	525	0.321
AT400R15t30	608	0.387
AT400R05t120	743	0.456
AT600R1t30	920	0.600
AT600R05t75	510	0.318
AT400R1t75	1132	0.709
AT667R067t45	626	0.397
AT467R117t45	1130	0.729
AT467R067t90	837	0.550
AT533R083t60	884	0.589

AT533R083t60(2)	918	0.622
AT800R15t120	991	0.713

En la Figura 1 se muestran las curvas de pérdida de peso, TGA, y las curvas diferenciales, DTA, para los carbones activos obtenidos. La cáscara de almendra se compone de celulosa, hemicelulosa, lignina y otros polímeros, y por consiguiente el efecto de las condiciones de preparación será una combinación de su efecto sobre cada uno de sus componentes. A las temperaturas de preparación de estos carbones, la hemicelulosa ya se ha descompuesto, por lo que no aparece en las curvas DTA el pico correspondiente. El segundo proceso, correspondiente a la degradación de la celulosa, ocurre a temperaturas alrededor de 300°C. Sin embargo en el carbón activado AT400R15t30 se puede observar una banda ancha que no aparece en el resto de carbones que puede atribuirse a la degradación de la celulosa, ya que el tiempo de carbonización ha sido en este caso muy corto. A temperaturas de carbonización más elevadas, con tiempos de carbonización mayores, se observa únicamente el pico correspondiente a la degradación de la lignina, que se desplaza a temperaturas más elevadas conforme aumenta la temperatura de carbonización.

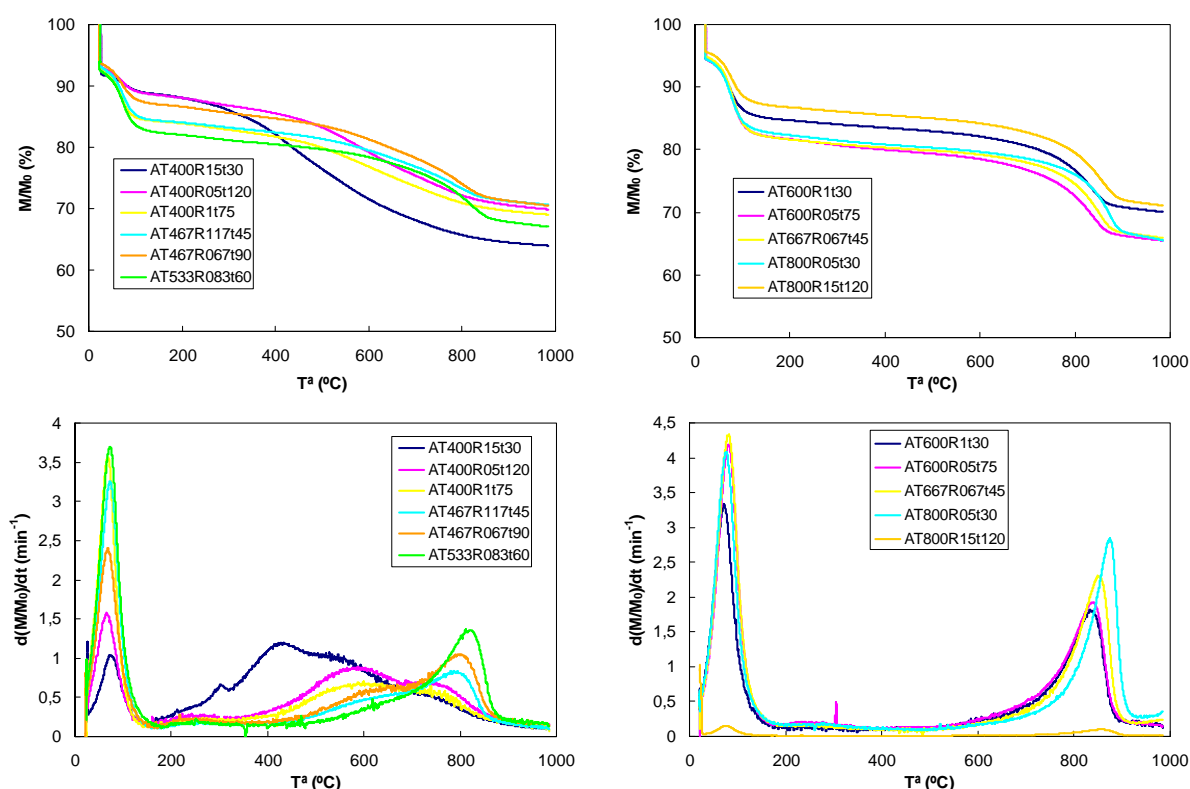


Figura 1. Curvas TGA y DTA de los carbones activados.

Una de las características importantes de los carbones activados es la química superficial. Dependiendo de la polaridad del disolvente a eliminar, la presencia de determinados grupos oxigenados superficiales puede ser beneficioso o al contrario, afectar a la capacidad de adsorción.

Para profundizar en la caracterización de las características químicas de la superficie de los carbones activados obtenidos, se han utilizados tres técnicas complementarias para identificar y, en su caso, cuantificar, los grupos oxigenados superficiales.

Se encuentra descrito en la literatura que el CO<sub>2</sub> liberado durante los experimentos de TPD deriva de compuestos como ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas, mientras que el CO liberado procede de compuestos tipo fenoles, carbonilos y quinonas. Los primeros se descomponen típicamente en el rango de temperaturas de 150-600°C y los segundos en el rango 600-1000°C [6].

En la Figura 2 se muestran los perfiles de evolución de CO<sub>2</sub> y CO de algunas muestras seleccionadas. Se puede observar que se libera más cantidad de CO que de CO<sub>2</sub>, debido principalmente a las temperaturas de carbonización utilizadas. Las muestras obtenidas a menores temperaturas de carbonización presentan bandas correspondientes a carboxilos, que desaparecen a temperaturas de carbonización mayores. Las cantidades de CO liberadas son mayores para los carbones obtenidos a mayor temperatura, presentando en este caso una única banda que desplaza su máximo por encima de 800°C, y que presenta un hombro por encima de 600°C. A temperaturas de carbonización más bajas, este hombro se identifica claramente con una banda, que casi desaparece a 533°C. Estos perfiles parecen indicar que la contribución de fenoles y lactonas es inferior a la contribución de carbonilos.

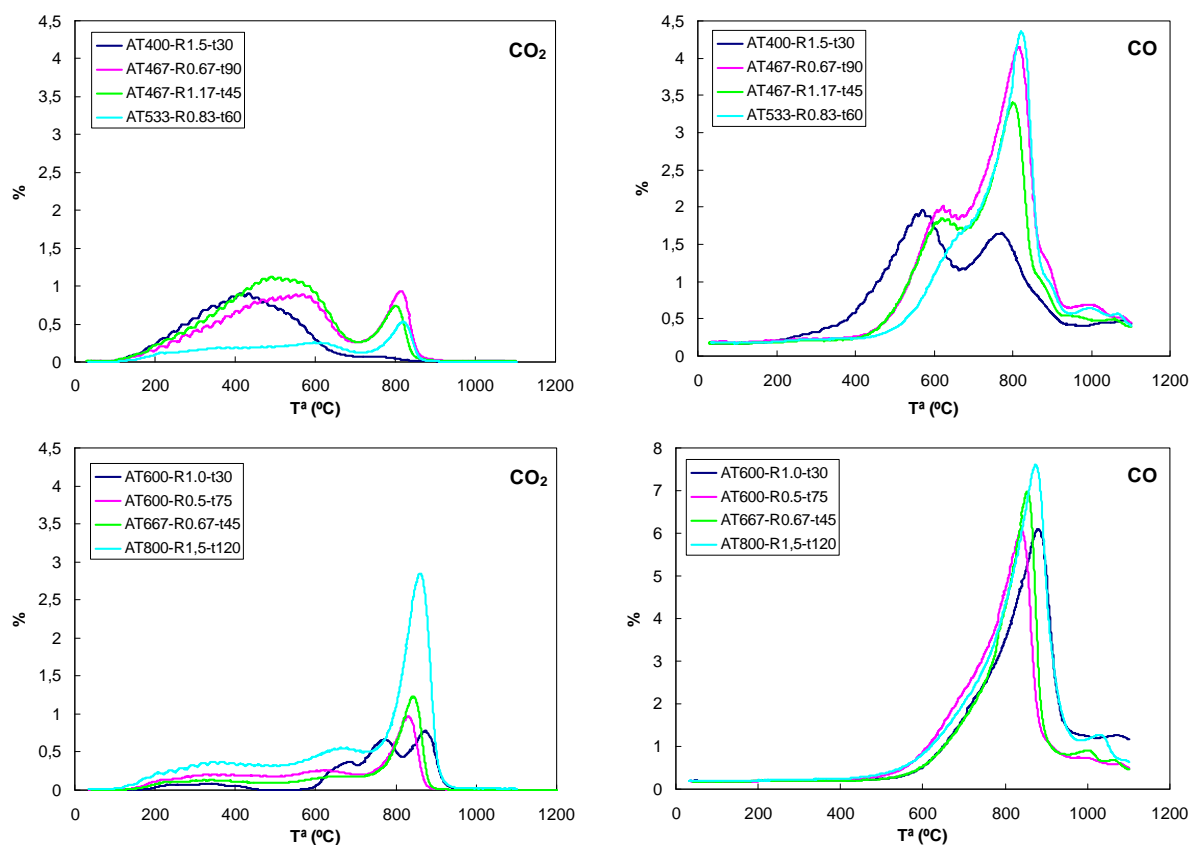


Figura 2. Perfiles de CO<sub>2</sub> y CO en experimentos de TPD.

La desorción térmica programada es una técnica “bulk”, por lo que se precisa de forma complementaria el uso de técnicas superficiales.

En la Figura 3 se muestran los espectros de infrarrojo obtenidos para los carbones activados preparados. Se presenta la zona 1700-650 cm<sup>-1</sup> por ser la más interesante desde el punto de vista del estudio de los grupos funcionales superficiales. Se puede observar que la forma de los espectros es similar, sin embargo los carbones activados

obtenidos a menor temperatura presentan bandas más agudas que los obtenidos a mayor temperatura. Las bandas alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$  son típicas de enlaces P=O y P-O-C. Las bandas pequeñas alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$  en el caso de los carbones activados obtenidos a menor temperatura se asignan generalmente a vibraciones C=O de cetonas, aldehídos, lactonas o grupos carboxilos. La débil intensidad de este pico sugiere que contienen pequeñas cantidades de grupos carboxilo. El hombro a  $1400\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de los carbones de menor temperatura se atribuye a grupos -OH. Esta contribución desaparece para los carbones obtenidos a mayores temperaturas. Las vibraciones C-H en anillos aromáticos se siguen en la zona  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  desapareciendo en los carbones de mayor temperatura (disminución de la intensidad de la banda alrededor de  $1570\text{ cm}^{-1}$ ), siendo en este caso mayor la contribución de C-H alifático.

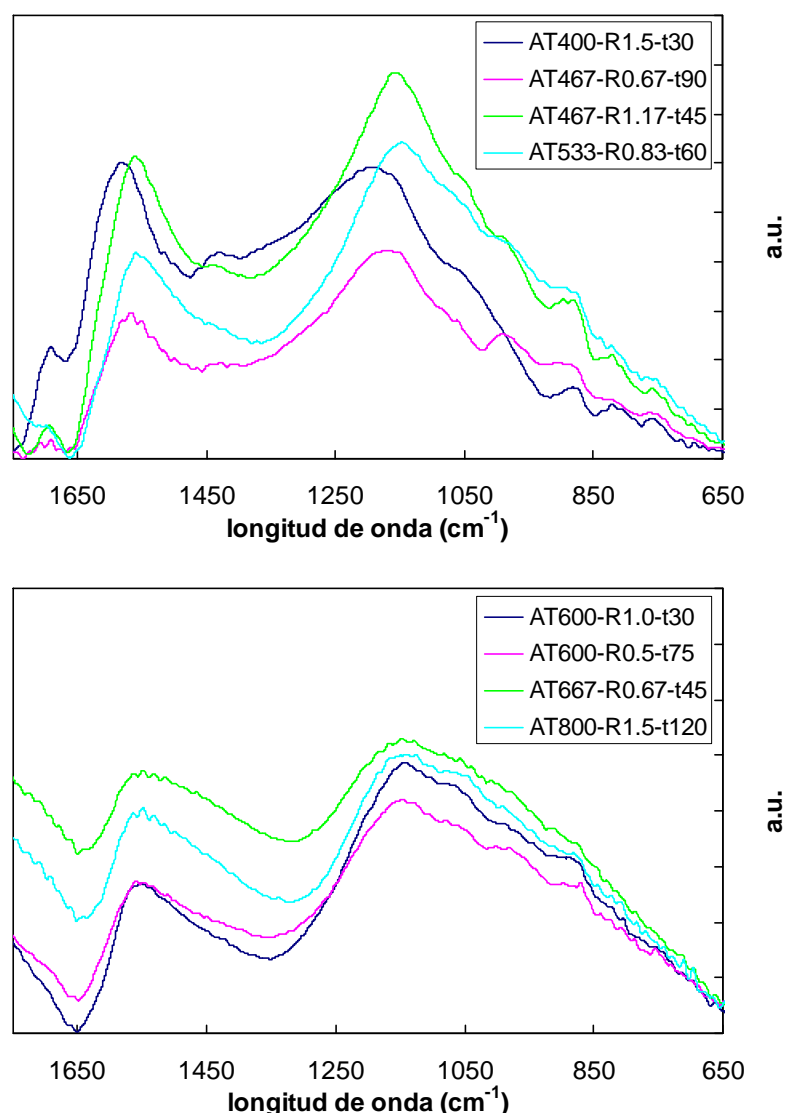


Figura 3. Espectros infrarrojo de muestras de los carbones activados.

La valoración según el método de Boehm permite cuantificar determinados grupos oxigenados de la superficie de los carbones activados: carboxilos, lactonas, fenoles y carbonilos. Aunque son una pequeña parte de los posibles grupos funcionales que se

pueden encontrar en la superficie de los carbones, son representativos de la zona de acidez de otros grupos oxigenados.

Como ya se ha comentado en la Introducción, se muestran aquí resultados preliminares de este estudio. En la Figura 4 se muestran los valores de mmol/g correspondientes a la retrovaloración con NaOH. En líneas generales se puede decir que a menores temperaturas, ratios de impregnación elevados y tiempos de carbonización bajos, la acidez de la superficie de los carbones activados obtenidos es mayor. Este resultado se completará con la utilización del resto de las bases definidas en el protocolo de Boehm.

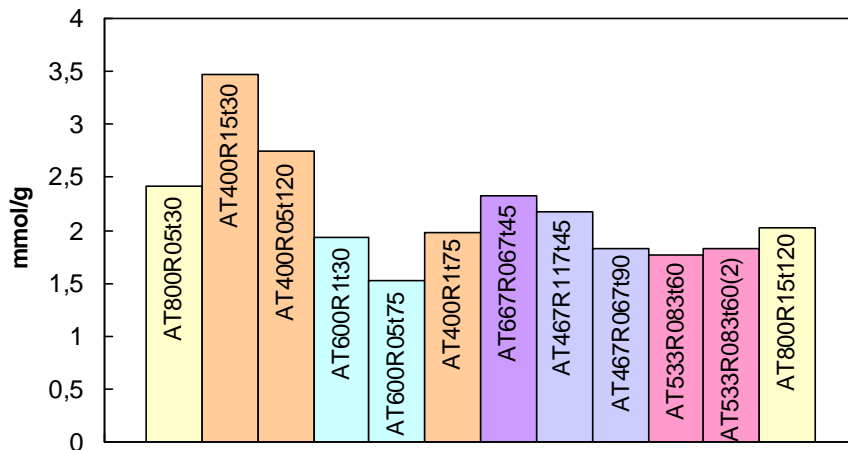
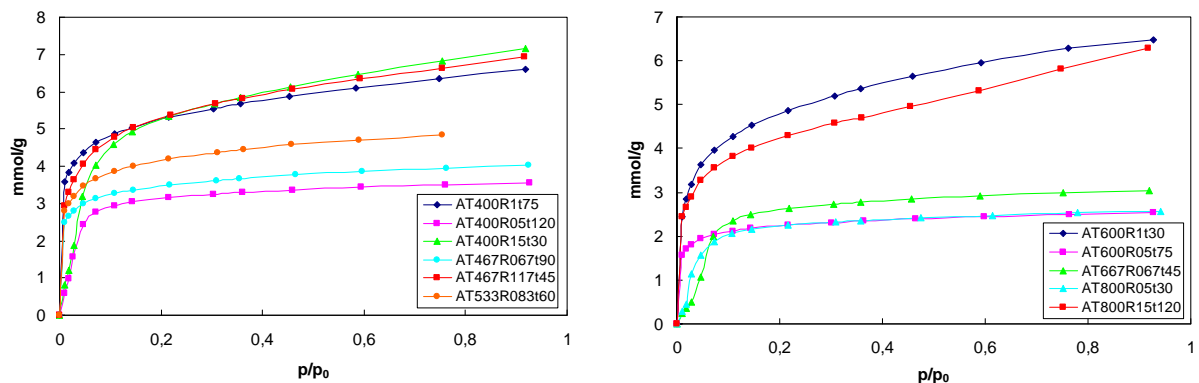


Figura 4. Valoración por el método de Boehm. Datos correspondientes a la valoración con NaOH.

Las capacidades de adsorción de tolueno de los carbones activos preparados en distintas condiciones se han determinado en un equipo que permite trabajar en modo estático. En la Figura 5 se presentan las curvas de adsorción en función de la presión relativa de tolueno. Se presenta los resultados en mmol/g (con el fin de aplicar el modelo de Langmuir) y en porcentaje en peso que, desde el punto de vista práctico, es una medida clara de la capacidad de retención de un sólido.



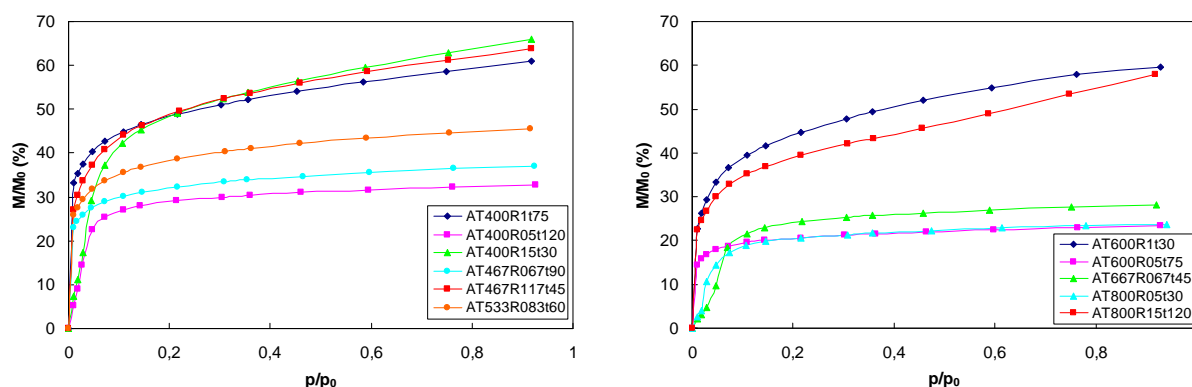


Figura 5. Capacidades de adsorción de tolueno de los carbones activados.

De modo general se puede decir que los carbones a menores temperaturas tienen mayores capacidades de adsorción de tolueno en las condiciones estudiadas (modo estático, ausencia de vapor de agua). Las mayores capacidades de adsorción se dan en las curvas que más se alejan del tipo I según la clasificación BDDT, que son las que más se alejan del modelo de Langmuir. La contribución en la zona de presiones parciales medias, debido a la presencia de mesoporosidad, es la responsable del aumento de la capacidad de adsorción.

El estudio detallado de las isotermas de adsorción de  $N_2$  complementado con la obtención de las isotermas de  $CO_2$ , así como el modelado de las curvas de adsorción de tolueno, permitirá establecer las características texturales óptimas para la adsorción. Además, una vez completado el estudio analítico de las muestras, se introducirán distintos parámetros en el diseño experimental realizado para obtener el análisis de componentes principales y determinar los parámetros de preparación más determinantes en la capacidad de adsorción máxima de estos materiales.

Se ha mostrado aquí los principales resultados obtenidos hasta la fecha de un trabajo que se enmarca dentro de un proyecto de investigación más amplio en el que se planteará el estudio de la adsorción para mezclas multicomponente de COVs sobre los carbones activados obtenidos.

## REFERENCIAS

- [1]. F. Rodríguez-Reinoso. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: *Introduction to carbon technologies*, Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alicante. 1997, pp 45.
- [2]. F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. Activated carbon- Production and Applications. En : *Porosity in Carbons : Characterization and Applications*. Ed. J.W. Patrick. Halsted Press, NY. 1995, pp 227.
- [3]. J. Guo, A.C. Lua. Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with  $H_2SO_4$  and KOH impregnation. *Micro. Meso Mat*, 32, 111-117, 1999.
- [4]. M.J. Blesa. Briquetado de lignitos con aditivos. Seguimiento físico-químico del proceso. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza 2002. PhD. pp 83-107.
- [5]. Boehm, H.P.. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759-769, 1994.
- [6]. R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon* NY: Marcel Dekker, 1988.