

**PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO FÍSICAMENTE A ESCALA DE
LABORATORIO A PARTIR DE CUESCO DE PALMA AFRICANA Y SU
APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO**

JERALDIN LIZETH BASTIDAS MONCAYO

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2016

**PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO FÍSICAMENTE A ESCALA DE
LABORATORIO A PARTIR DE CUESCO DE PALMA AFRICANA Y SU
APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO**

JERALDIN LIZETH BASTIDAS MONCAYO

**Trabajo de grado presentado como requisito
para optar al título de Ingeniera Química**

Director: Julio Muñoz Castro

Ingeniero Químico

Codirector: Juan Manuel Barraza Burgos, Ph.D.

Profesor Titular

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2016

RESUMEN

Una manera de aprovechar el cuesco de palma africana, residuo agroindustrial procedente de las extractoras de aceite de palma que durante años ha contaminado el suelo colombiano, es usarlo como precursor de carbón activado.

En este trabajo se produjeron carbones activados a partir de cuesco de palma africana procedente de San Andrés de Tumaco (Nariño, Colombia) mediante la activación física en una sola etapa de calentamiento. Esta investigación hace parte de un proyecto titulado *“Producción de carbón activado físicamente a escala de laboratorio a partir de cuesco de palma africana y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales”* financiado por el programa Jóvenes Investigadores e Innovadores de la Gobernación de Nariño.

La activación física en una sola etapa de calentamiento del cuesco de palma africana se evaluó a través de un diseño experimental 2^3 donde los factores considerados fueron la temperatura de activación (700 - 900°C), el tiempo de activación (1- 2h) y el tipo de gas activante (CO_2 y vapor de agua); la tasa de calentamiento, el flujo de gas activante y el tamaño de partícula del cuesco de palma se mantuvieron constantes en toda la investigación. El rendimiento y área superficial específica fueron las variables de respuesta escogidas para evaluar la producción de carbón activado mediante la activación física directa, siendo el rendimiento una relación de masa de carbón activado respecto a la masa inicial del cuesco de palma, y el área superficial, la cual se estima usando la carga máxima de azul de metileno en la monocapa, calculada a partir del modelo de isoterma de adsorción (Langmuir, BET, Dubinin- Raduskevich) que mejor se ajustó a las isotermas de adsorción experimentales de azul de metileno.

A través de la metodología de superficie de respuesta y optimización multirespuesta se encontró que las mejores condiciones de operación fueron: temperatura de activación 900°C, tiempo de activación 1h, vapor de agua como gas activante, tasa de calentamiento 10°C/min, flujo de vapor de agua 0.056 mol/min y tamaños de partícula del cuesco de palma entre 0.8mm y 2mm. A estas condiciones, el área superficial aproximada de los carbones activados fue del orden de 952 m²/g y el rendimiento del 9.5% aprox. Finalmente se realizó un análisis de prefactibilidad económica usando el valor presente neto (VPN) y la tasa interna de retorno (TIR) para determinar si el proyecto de una planta de carbón activado por activación física en una sola etapa del cuesco de palma africana con una producción de 3tonCA/día sería factible económicamente.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	12
1. MARCO TEÓRICO.....	14
1.1 CARBÓN ACTIVADO.....	14
1.2 MATERIA PRIMA	14
1.2.1 Biomasa residual de la industria de aceite de palma.....	15
1.2.2 Cuesco de palma.	16
1.3 ACTIVACIÓN FÍSICA.....	16
1.3.1 Activación física en 2 etapas.....	17
1.3.2 Activación física en 1 etapa.....	18
1.3.3 Atmósfera de reacción.....	18
1.4 ANTECEDENTES.....	19
1.5 PROCESO DE ADSORCIÓN.....	22
1.5.1 Isotermas de adsorción.....	23
1.5.2 Modelos de isotermas de adsorción.....	24
1.5.2.1 Modelo isoterma BET.....	24
1.5.2.2 Modelo isoterma Langmuir.	26
1.5.2.3 Modelo de isoterma Dubinin-Raduskevich.....	26
1.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	28
2. METODOLOGÍA.....	29
2.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS.....	29

2.2 SELECCIÓN, ADECUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	29
2.2.1 Muestreo y cuarteo.	29
2.2.2 Adecuación de la materia prima.	31
2.2.3 Análisis de la materia prima.	31
2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	32
2.4 ACTIVACIÓN FÍSICA.....	33
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS.....	34
2.5.1 Adsorción de azul de metileno.	34
2.5.1.1 Curva de calibración.	35
2.5.1.2 Carga máxima de azul de metileno.	35
2.5.2 Análisis granulométrico.	36
2.5.3 Área superficial específica.....	36
2.5.4 Rendimiento.	36
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	37
3.1 CARACTERIZACIÓN Y ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	37
3.1.1 Análisis granulométrico.....	37
3.1.2 Análisis próximo y elemental.	38
3.1.3 Molienda.	39
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS.....	40
3.2.1 Rendimiento.	40
3.2.2 Análisis granulométrico.	41
3.2.3 Isotermas de adsorción de azul de metileno.	43

3.2.4	Proceso de adsorción.	55
3.2.5	Área superficial específica.	56
3.3	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	58
3.3.1	Efecto de las variables de operación en el rendimiento del carbón activado.	59
3.3.2	Efecto de las variables de operación en el área superficial del carbón activado.	63
3.4	OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN.....	68
4.	ANÁLISIS DE COSTOS DE PRODUCCIÓN.....	72
4.1	COSTO INICIAL DE INVERSIÓN.....	74
4.2	COSTOS TOTALES DE MANUFACTURA.....	75
4.3	RENTABILIDAD.....	77
4.4	SENSIBILIDAD DEL PROYECTO	78
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	80
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma. (Tomada de Gómez et al., 2010).....	15
Figura 2. Partes del fruto del cuesco de palma. (Tomada de Gómez et al., 2010).....	16
Figura 3. Activación física en dos etapas.....	17
Figura 4. Activación física en una etapa.....	18
Figura 4. Esquema del proceso de adsorción y desorción de sólidos porosos. (Tomada de Gómez et al., 2010).....	22
Figura 5. Proceso de molienda.....	31
Figura 6. Dominio experimental.....	33
Figura 7. Esquema lateral montaje de activación física. (1) reactor, (2) horno, (3) ingreso de gases, (4) Generador de $H_2O(g)$ o CO_2 , (5) termocupla, (6) salida de gases, (7) mallas soporte.....	34
Figura 9. Analisis granulometrico de la materia prima. (a) Analisis granulometrico diferencial; (b) Analisis granulometrico acumulado retenido.....	37
Figura 10. Rendimiento promedio de los carbones activados obtenidos experimentalmente.....	40
Figura 11. Análisis granulométrico de los carbones activados obtenidos. (a) Análisis granulométrico retenido para los carbones activados con CO_2 ; (b) Análisis granulométrico para los carbones activados con $H_2O(g)$	42

Figura 12. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 1h con CO ₂ . (a) Prueba; (b) Réplica.....	43
Figura 13. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 1h con H ₂ O(g). (a) Prueba; (b) Réplica.	44
Figura 14. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 2h con CO ₂ . (a) Prueba; (b) Réplica.....	45
Figura 15. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 2h con H ₂ O(g). a) Prueba; b) Réplica.....	46
Figura 16. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 800°C y 1.5h con CO ₂ . (a) Prueba; (b) Réplica.....	47
Figura 17. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 800°C y 1.5h con H ₂ O(g). (a) Prueba; (b) Réplica.....	48
Figura 18. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 1h con CO ₂ . (a) Prueba; (b) Réplica.....	50
Figura 19. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 1h con H ₂ O(g). (a) Prueba; (b) Réplica.....	51
Figura 20. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 2h con CO ₂ . (a) Prueba; (b) Réplica.....	53
Figura 21. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 2h con H ₂ O(g). (a) Prueba; (b) Réplica.....	53
Figura 22. Área superficial específica promedio de los carbones activados producidos.....	56

Figura 23. Comparación entre el rendimiento estimado por el modelo estadístico y el rendimiento experimental de todos los tratamientos.....	60
Figura 24. Efectos de las variables de operación sobre el rendimiento de carbón activado. (a) Diagrama de Pareto estandarizado; (b) Efectos de interacción.....	61
Figura 25. Superficies de respuesta para el rendimiento de carbón activado. (a) Superficie de respuesta para CO ₂ ; (b) Superficie de respuesta para H ₂ O(g).....	62
Figura 26. Comparación entre el área superficial estimada por el modelo estadístico y el área superficial experimental obtenida.....	65
Figura 27. Efectos de las variables de operación sobre el área superficial del carbón activado. (a) Diagrama de Pareto estandarizado; (b) Efectos de interacción.....	66
Figura 28. Superficies de respuesta para el área superficial del carbón activado. (a) Superficie de respuesta para CO ₂ ; (b) Superficie de respuesta para H ₂ O(g).....	67
Figura 29. Superficies de respuesta para la función deseabilidad. (a) Superficie de respuesta para CO ₂ ; (b) Superficie de respuesta para H ₂ O(g); (d) Grafica de contorno para H ₂ O(g).....	70
Figura 30. Deseabilidad observada experimentalmente en los tratamientos realizados.....	71
Figura 31. Esquema productivo.....	72
Figura 32. Flujo de caja del proyecto.....	77

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Aprovechamiento del cuesco de palma africana. (Adaptada de García et al., 2010).....	16
Tabla 2. Reacciones de activación con CO ₂ y H ₂ O(g). (Tomada de Gómez et al., 2010).....	19
Tabla 3. Antecedentes de la preparación de carbón activado por activación física en dos etapas.....	20
Tabla 4. Comparación entre la adsorción física y la adsorción química.....	23
Tabla 5. Equipos utilizados para la producción de carbón activado a escala de laboratorio.....	30
Tabla 6. Matriz de factores y niveles normalizados.....	32
Tabla 7. Análisis próximo y elemental del cuesco de palma africana.....	38
Tabla 8. Parámetros de molienda obtenidos según los trenes propuestos.....	39
Tabla 9. Parámetros tren de molienda favorables.....	40
Tabla 10. Parámetros de las isothermas de adsorción de los carbones activados a 700°C, 1h.....	44
Tabla 11. Parámetros de las Isothermas de adsorción de los carbones activados a 700°C, 2h.....	47
Tabla 12. Parámetros de las Isothermas de adsorción de los carbones activados a 800°C, 1.5h.....	49

Tabla 13. Parámetros de las Isotermas de adsorción de los carbones activados a 900°C, 1h.....	51
Tabla 14. Carga máxima de azul de metileno de carbones activados comerciales.....	52
Tabla 15. Parámetros de las Isotermas de adsorción de los carbones activados a 900°C, 2h.....	54
Tabla 16. Energías libres de adsorción media para las condiciones experimentales estudiadas.....	55
Tabla 17. Área superficial específica y rendimiento de los carbones activados obtenidos experimentalmente.....	58
Tabla 18. ANOVA del diseño experimental 2^3 para el rendimiento de carbón activado....	59
Tabla 19. ANOVA del diseño experimental 2^3 para el área superficial específica del carbón activado.....	64
Tabla 20. Condiciones óptimas para la producción del carbón activado.....	71
Tabla 21. Equipos principales en la producción de carbón activado.....	73
Tabla 22. Precios comerciales de los equipos.....	74
Tabla 23. Costos iniciales de inversión para la producción de carbón activado.....	75
Tabla 24. Costos totales de manufactura en la producción de carbón activado.....	76
Tabla 25. Análisis de sensibilidad para el valor presente neto.....	78

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con los balances de materia de una planta extractora de aceite de palma africana, se estima que en promedio por cada 100 kg de racimos frescos de palma se producen 22 kg de aceite crudo y 8.5kg de cuesco como parte de los residuos sólidos (Báez, 2005).

Colombia es considerada líder de la producción de palma africana en América Latina y cuenta con una participación del 2% a nivel mundial (Martínez, 2013). Comúnmente los residuos generados en esta industria se utilizan en calderas para generación de vapor, como material de relleno en caminos rurales y como complemento alimenticio de animales. Sin embargo, lo anterior solo equivale al 5% del total de cuesco producido en las extractoras (García et al., 2010), razón por la cual durante años la extracción de aceite de palma africana contamina el suelo colombiano con el cuesco restante que no es usado integralmente, causando un gran impacto ambiental.

Una alternativa para reutilizar el cuesco de palma, es usarlo como precursor de carbón activado. Gracias a sus propiedades únicas, el carbón activado se usa para la adsorción de contaminantes en corrientes gaseosas y líquidas, la remoción de sustancias orgánicas, el tratamiento de aguas residuales, la extracción de algunos minerales, la recuperación de solventes, como combustible nuclear, entre otros (Zapata et al., 2005; Foo & Hameed, 2002).

Los métodos más usados para la producción de carbón activado a partir de biomasa y otros materiales son la activación química y la activación física. En la activación química, el material se impregna con diferentes sustancias, tales como ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH , K_2CO_3 , entre otras; que promueven reacciones de deshidratación y oxidación para posteriormente carbonizarlo a temperaturas entre 400°C y 900°C (Ospina et al., 2014). La activación física convencional consta de dos etapas: la carbonización del material en atmósfera inerte a temperaturas inferiores a 800°C (Gómez et al., 2010) y la activación del carbonizado en donde los gases de activación usados comúnmente son el vapor de agua ($\text{H}_2\text{O(g)}$) y CO_2 , con temperaturas que oscilan entre 800°C y 1100°C (Shabanzadeh, 2012; García & Machado, 2011).

Un proceso alternativo que ha llamado la atención es la activación física en una sola etapa, en el cual la carbonización y la activación tienen lugar simultáneamente en presencia de la misma atmósfera activante, lo que sugiere que al no realizar la etapa de carbonización se mejorarían los costos de inversión y de operación a nivel industrial (Gómez et al., 2010; Shabanzadeh, 2012).

En el presente trabajo se preparó carbón activado por activación física en una sola etapa del cuesco de palma africana usando CO_2 y $\text{H}_2\text{O(g)}$ como agentes activantes. Se pretende conocer el efecto de la temperatura de activación, tiempo de activación y tipo de atmósfera activante en el rendimiento y el área superficial específica de los carbones activados obtenidos experimentalmente y determinar las mejores condiciones de operación del proceso. También se realizó un análisis de prefactibilidad económica para determinar si la producción a escala industrial de carbón activado por activación física en una sola etapa de cuesco de palma africana sería factible económicamente.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CARBÓN ACTIVADO

Se puede definir al carbón activado como un material fabricado con alto grado de porosidad (volumen de poros superior a 0.2 g/l) y extensa área superficial específica (mayor a 400 m²/g) (Gómez et al., 2010), buenas propiedades mecánicas, alto grado de reactividad superficial entre otras (Yahya et al., 2015). Estas características le permiten ser un adsorbente versátil y eficaz, capaz de adsorber compuestos orgánicos e inorgánicos, de corrientes gaseosas o líquidas. Su comportamiento como adsorbente se ve condicionado por el valor del área superficial, por la proporción y los tamaños de poros internos y su estructura química (García & Machado, 2011).

El carbón activado posee varios tamaños de poros de los cuales según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), basados en su diámetro de poro se pueden distinguir los siguientes (Días et al, 2007):

- (1) Microporos: menores a 2nm.
- (2) Mesoporos: entre 2 y 50 nm.
- (3) Macroporos: mayores a 50 nm (típicamente de 200 a 2000 nm).

Según su funcionalidad se puede decir que la adsorción se realiza en los micro y mesoporos, y que los macroporos en la mayoría de los casos permiten el transporte de las sustancias al interior del material (Gómez et al., 2010; García & Machado, 2011).

1.2 MATERIA PRIMA

La materia prima seleccionada como precursor influye en las características, la calidad y las propiedades del material adsorbente. El carbón activado puede ser producido a partir de diversos materiales, esta elección se hace básicamente considerando características como la abundancia, bajos costos, dureza, estructura inherente de poros, bajo contenido de cenizas y material inorgánico (Gómez et al., 2010; Yahya et al., 2015). Entre algunos materiales de interés están el

carbón bituminoso, el lignito, los materiales lignocelulósicos y los subproductos agroindustriales los cuales son rentables por su abundancia y su bajo costo (Yahya et al., 2015).

Muchos sectores agroindustriales se caracterizan por la generación de biomasa en cantidades importantes, ejemplo de lo anterior en Colombia es el sector palmero (García et al., 2010). Según FEDEPALMA (2015), la producción nacional de aceite de palma alcanzó una cifra record de 1,200,000 toneladas en el último año (equivalente a 464,000 toneladas de cuesco de palma africana) (hasta septiembre del 2015), lo anterior representa un incremento del 10% frente al cierre de septiembre del 2014.

1.2.1 Biomasa residual de la industria de aceite de palma.

El aceite que se extrae representa aproximadamente el 20% del peso total del fruto, la biomasa residual del proceso como se puede observar en la Figura 1 está conformada por el material que no es aprovechado como los racimos de fruta vacíos, la fibra y el cuesco, representando el 42% de la masa total de racimos de fruta fresca (García et al., 2010; Gómez et al., 2008).

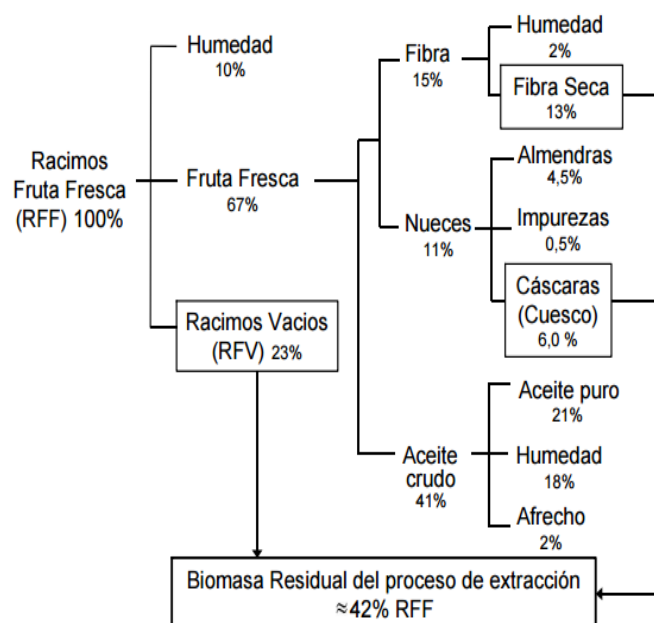


Figura 1. Balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma. (Tomada de Gómez et al., 2010).

1.2.2 Cuesco de palma.

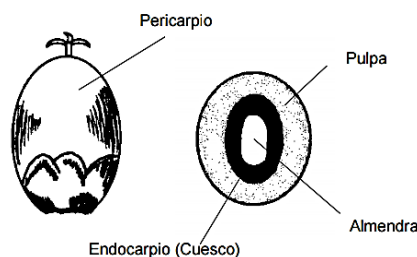


Figura 2. Partes del fruto del cuesco de palma. (Tomada de Gómez et al., 2010).

El cuesco de palma es el endocarpio del fruto o la cáscara que recubre la almendra (Figura 3); este material representa del 5 al 7% del peso total del fruto. Este subproducto se obtiene de forma concentrada, lo que reduce los costos de recolección y transporte, además posee una estructura porosa inicial y buenas propiedades mecánicas, su humedad depende de la zona geográfica de procedencia (Gómez et al., 2008). El aprovechamiento o beneficio del cuesco no es integral, ya que se aprovecha menos del 6% del total producido, de la siguiente manera como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Aprovechamiento del cuesco de palma africana. (Adaptada de García et al., 2010).

Biomasa residual	Aprovechamiento	%
Cuesco de palma africana	Vías	0.40
	Calderas	3.58
	Compostaje	0.26
	Venta	0.86
	Prensas	0.24

1.3 ACTIVACIÓN FÍSICA

Un método de obtención de carbón activado ampliamente usado es la activación física o térmica, en donde se hace reaccionar el material precursor con un gas de reacción con el propósito de elevar el número de poros y aumentar su volumen acumulado, obteniendo como resultado una

estructura porosa con valores altos de área superficial específica interna. En este proceso las principales variables que deben considerarse son la temperatura, el tipo de atmósfera activante y el tiempo de gasificación y puede llevarse a cabo en una o dos etapas (Gómez et al., 2010).

1.3.1 Activación física en 2 etapas.

Este método consta de una etapa inicial de carbonización o pirólisis usualmente a temperaturas menores a los 800°C (T_c), en esta etapa se da la degradación térmica de la materia prima en atmósfera inerte, se liberan hidrocarburos livianos, hidrógeno, oxígeno entre otros; como consecuencia el material resultante (carbonizado) posee una estructura porosa elemental poco desarrollada (Lua et al., 2004) y tiene una densidad aparente menor a la inicial, cada materia prima tiene una forma particular de descomponerse y así mismo da lugar a carbonizados con estructuras y características diferentes (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

La segunda etapa consiste en la activación del carbonizado, en donde este se pone en contacto con un gas de reacción a temperaturas entre los 800 y 1100°C (T_a), el oxígeno presente en el gas reacciona con el carbono presente en el esqueleto del carbonizado produciendo un quemado selectivo y generando porosidad. Esta etapa es completamente independiente de la carbonización y tiene como propósito el incremento del número de poros y el aumento del diámetro de los ya existentes (Shabanzadeh, 2012). En la Figura 3 se muestra un proceso típico de activación física en 2 etapas.

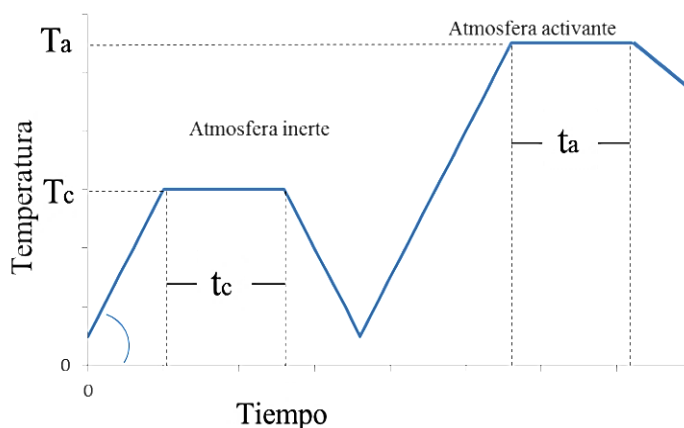


Figura 3. Activación física en dos etapas.

1.3.2 Activación física en 1 etapa.

En este método no hay una etapa previa de carbonización o pirólisis (Figura 4)., el material precursor se calienta en presencia del gas de reacción y se lleva a la temperatura de activación definida la cual es comúnmente inferior a los 1100°C En esta etapa se liberan volátiles como CO, CO₂, H₂, CH₄, C_nH_m y H₂O entre otros (Gómez et al., 2010).

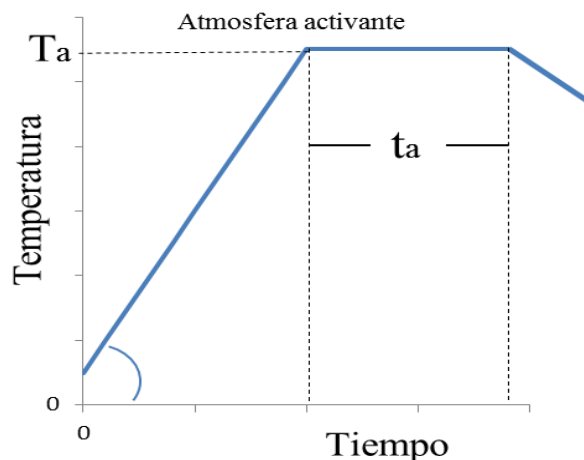


Figura 4. Activación física en una etapa.

Según Gómez et al. (2010), para desarrollar carbones activados de áreas superficiales similares entre sí, por el proceso de activación física en una etapa y el de dos etapas a partir del mismo precursor lignocelulósico, se necesitan temperaturas relativamente más altas y tiempos de activación más largos para la activación en una etapa. Con respecto a la porosidad desarrollada en los carbones preparados concluyen que es completamente diferente para cada método de activación. Por su parte, Shabanzadeh (2012) comparó la activación de pellets de madera en una y dos etapas y no observó diferencias considerables en las cualidades del carbón activado producido.

1.3.3 Atmósfera de reacción.

Las características del carbón activado dependen en gran medida del agente activante (gas de reacción) que este en contacto con el carbonizado, debido a la forma en la que se transporta el gas en el interior del material y la forma de reaccionar con los átomos de carbono de la

estructura. Los gases usados convencionalmente son el $\text{H}_2\text{O(g)}$, el CO_2 y el oxígeno; el uso industrial de este último como gas de reacción es limitado porque las reacciones son altamente exotérmicas y poseen una elevada velocidad de reacción lo que dificulta en gran medida el control del proceso; como consecuencia, a presión atmosférica el oxígeno molecular consume el carbono del material por las reacciones de ignición en la superficie, sin penetrar en el interior del carbonizado. En la activación con CO_2 y $\text{H}_2\text{O(g)}$, las reacciones entre el gas y los átomos de carbono son de carácter endotérmico como se puede observar en la Tabla 2, sus productos están en fase gaseosa y la velocidad de reacción se ve retardada por el monóxido de carbono y el hidrógeno respectivamente (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Tabla 2. Reacciones de activación con CO_2 y $\text{H}_2\text{O(g)}$. (Tomada de Gómez et al., 2010).

Agente activante	Nombre de la reacción	Reacción (gas/sólido)	ΔH_r [kJ/mol] (T=298 K, P= 1 bar)
Vapor de agua	R. heterogénea con vapor de agua 1	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	119
	R. Hidrogenación	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-87
Dióxido de carbono	R. Boudouard	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	162

1.4 ANTECEDENTES

El proceso de activación física de biomasa ha sido estudiado por varios investigadores, su interés en la biomasa radica en que es una materia prima con gran disponibilidad, bajo costo y su uso representa una alternativa para la disposición de los residuos (Yahya et al., 2015).

La activación física en dos etapas ha sido un proceso usado por varios investigadores para activar diversos tipos de biomásas. Algunos resultados obtenidos en diversas investigaciones así como los agentes activantes usados se recopilan en la Tabla 3.

Tabla 3. Antecedentes de la preparación de carbón activado por activación física en dos etapas

Material precursor	Agente activante	Área superficial (m²/g)	Referencia
Cascara de nuez	H ₂ O (g)	792	(Gonzalez et al., 2009)
Cascara de almendra	H ₂ O (g)	601	(Gonzalez et al., 2009)
Hueso de aceituna	H ₂ O (g)	813	(Gonzalez et al., 2009)
Bagazo de caña de azúcar	H ₂ O (g)	995	(Devnarain et al., 2002)
Cascara de coco	H ₂ O (g)	1926	(Li et al., 2008)
Cuesco de palma	CO ₂	973	(Sumathi et al., 2009)
Cascara de pistacho	CO ₂	778	(Lua et al., 2004)
Racimos vacíos de palma	H ₂ O (g)	720	(Kadir et al., 2014)
Cascara de maní	H ₂ O (g)	97.1	(Girgis et al., 2002)

Debido a que la producción de carbón activado requiere una considerable cantidad de energía y grandes flujos de gases inertes y de reacción, la activación física en una sola etapa es considerada una posible alternativa para reducción de costos y tiempos del proceso (Savova et al., 2001; Shabanzadeh, 2012). En consecuencia algunos investigadores han preparado carbones activados mediante este método de activación a partir de varios precursores. Shabanzadeh (2012) activó pellets de madera usando CO₂ como gas activante a 850°C, el carbón activado obtenido alcanzó un valor de área superficial de 936.4 m²/g, en su estudio concluyó que los valores altos de temperatura, tiempo de residencia y flujo de gas mejoran las características finales del carbón.

Minkova et al., (2001) prepararon carbón activado usando como materias primas bagazo, desechos de oliva, pellets de paja, madera de abedul, pellets de miscanthus; activaron estos materiales a 800°C con H₂O(g). Los carbones activados obtenidos presentaron diferencias, las cuales según sus autores son atribuidas a las diferencias entre los materiales precursores; se caracterizaron según el número de yodo (mg I₂/g carbón), siendo 1000 el mayor valor, obtenido para los huesos de aceituna y 700 el menor obtenido para la paja, según El-Hendawy et al. (2001) 1mg I₂= 1m², por lo tanto se alcanzaron áreas hasta de 1000 m²/g.

El-Hendawy et al. (2001) activaron mazorcas de maíz con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 700°C en una sola etapa y a 850°C en dos etapas, los carbones lograron $786 \text{ m}^2/\text{g}$ y $607 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial respectivamente, siendo esencialmente mesoporosos. Las cascaras de maní fueron usadas como precursores por Girgis et al. (2002), para la activación física con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ en una etapa a 600°C y dos etapas a 700°C , logrando materiales con áreas superficiales de $253 \text{ m}^2/\text{g}$ y $97.1 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente.

Savova et al., (2001) desarrollaron procesos de activación en una etapa con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a 700°C para diferentes precursores, las áreas superficiales desarrolladas fueron $998 \text{ m}^2/\text{g}$ con cáscaras de almendras, $743 \text{ m}^2/\text{g}$ con cáscaras de nuez, $1190 \text{ m}^2/\text{g}$ con albaricoque, $875 \text{ m}^2/\text{g}$ con huesos de cereza y $497 \text{ m}^2/\text{g}$ con semillas de uva. Concluyeron que estas diferencias confirman la dependencia de los resultados con la naturaleza química del precursor y que la activación es más rápida cuando se hace directamente con la materia prima que con el carbonizado. También afirmaron que se obtienen mejores resultados con la activación en una etapa para tiempos de reacción y temperaturas iguales.

Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006) activaron en una y dos etapas huesos de aceituna a 850°C usando CO_2 como gas de reacción, produciendo carbones con áreas similares $1200 \text{ m}^2/\text{g}$. Aseguran que la etapa de carbonización no es un prerequisite necesario para obtener materiales con buenas características. Gómez et al. (2010) activaron cuesco de palma africana en una sola etapa con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ obteniendo carbones con áreas BET del orden de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ concluyendo que las reacciones de activación solo se dan una vez finalizan las reacciones de carbonización.

Lúa & Guo (2000) prepararon carbón activado a partir de cuesco de palma africana usando CO_2 , el área superficial específica que obtuvieron fue de $1410 \text{ m}^2/\text{g}$, ellos concluyeron que la influencia del flujo de CO_2 y del tamaño de partícula obtenido son insignificantes en el desarrollo de área superficial, además sugieren que mediante este método de activación y con esa materia prima se pueden obtener grandes áreas superficiales y buenas características de adsorción.

1.5 PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción consiste en la fijación de moléculas en la superficie de un sólido debido a la presencia de fuerzas de atracción intermoleculares en sitios específicos del sólido llamados centros activos (Gómez et al., 2010). El sólido se denomina adsorbente y la sustancia que será adsorbida se denomina adsorbato (Figura 5).

Según Gómez et al. (2010), existen dos teorías principales que describen el proceso de adsorción: la teoría del cubrimiento de superficie y la teoría de llenado de poros. En la adsorción por cubrimiento de superficie se supone que inicialmente las moléculas se adsorben en la superficie del sólido formando una monocapa, cuando esta última está totalmente formada, comienza la adsorción multicapa (adsorción de más capas de moléculas sobre la monocapa). A medida que el número de capas aumenta las fuerzas de adhesión disminuyen hasta que en capas posteriores solamente ocurre condensación. La teoría de llenado de poros aplica para sólidos microporosos y establece que el llenado de los poros se realiza de manera similar a llenado de un líquido en un recipiente.

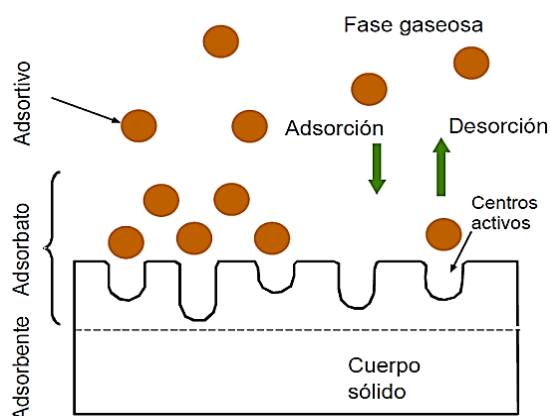


Figura 5. Esquema del proceso de adsorción y desorción de sólidos porosos. (Tomada de Gómez et al., 2010).

El proceso de adsorción puede ser físico o químico. La adsorción física ocurre cuando la unión de las moléculas al sólido ocurre por medio de fuerzas de van der Waals, dipolo-dipolo o fuerzas de London (Shabanzadeh, 2012). En la adsorción química la unión de las moléculas ocurre por medio de enlaces químicos, principalmente covalentes, de tal manera que la distribución electrónica de las moléculas adsorbidas y el sólido cambian (Gómez et al., 2010; Shabanzadeh,

2012). En la Tabla 4 se presentan las principales diferencias entre la adsorción física y la adsorción química.

Tabla 4. Comparación entre la adsorción física y la adsorción química.

Adsorción física	Adsorción química
Bajas entalpías de adsorción (5-50 KJ/mol)	Grandes entalpías de adsorción (200-400 KJ/mol)
Proceso de adsorción reversible	Proceso de adsorción irreversible
Fuerzas intermoleculares de van der Waals, dipolo-dipolo, fuerzas de London y puentes de hidrógeno	Fuerzas de atracción de valencia (enlaces químicos)
Multicapas moleculares pueden formarse	Generalmente, es formada monocapa molecular
Proceso presente a bajas temperaturas	Proceso presente a altas temperaturas
Proceso de adsorción no selectivo	Proceso de adsorción selectivo

1.5.1 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción son representaciones gráficas que muestran la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso de adsorbente y la cantidad de adsorbato en equilibrio presente en la fase gaseosa o líquida.

Las isotermas de adsorción son usadas para la caracterización y determinación del volumen de poros y área superficial de sólidos porosos como el carbón activado, permitiendo estimar la viabilidad económica de estos y su aplicación comercial para un soluto en específico (Chilton et al., 2002; Shabanzadeh, 2012).

1.5.2 Modelos de isotermas de adsorción.

Dentro de los principales modelos que describen e interpretan las isotermas de adsorción se encuentran los de Langmuir (1918), Brunauer, Emmett y Teller (BET) (1938) y Dubinin-Radushkevich (DR) (1947). Los modelos de Langmuir y BET se basan en modelos generales de adsorción y no se derivan de conceptos de porosidad (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). En un principio, estos modelos se derivaron para interpretar las isotermas de adsorción de sólidos no porosos en donde el área superficial tenía una interpretación física. Más tarde, estos modelos fueron aplicados a isotermas de materiales microporosos logrando derivar la capacidad de adsorción de la monocapa, concepto al cual su significado físico no ha sido resuelto hasta la fecha (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Por otro lado, el modelo de Dubinin-Radushkevich es un modelo derivado de las matemáticas de Gauss y su fundamentación radica en las estructuras porosas y sus distribuciones. De hecho, según Marsh & Rodríguez-Reinoso (2006), la ecuación DR es más relevante para el proceso de adsorción que el modelo de BET y Langmuir.

1.5.2.1 Modelo isoterma BET.

La teoría de isoterma BET desarrollada por Brunauer et al. (1938), es uno de los modelos de isotermas de mayor éxito para expresar los fenómenos de adsorción. El comportamiento de adsorción de múltiples capas, la capacidad de adsorción de la monocapa y los calores de adsorción involucrados pueden ser determinados usando este modelo de isoterma. Dada la capacidad de determinar las variables anteriores, el modelo de isoterma BET ha sido ampliamente utilizado para determinar áreas superficiales específicas y distribución de tamaños de poro de adsorbentes y catalizadores (Ebadi et al., 2009).

La forma más familiar del modelo de isoterma BET desarrollado originalmente para la adsorción en fase gaseosa (Ebadi et al., 2009) es:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (1)$$

Donde x es la presión relativa ($x = P/P^S$), q_m es la capacidad de adsorción de la monocapa, q es la cantidad de soluto adsorbido en la superficie sólida y c es una constante que involucra los calores de adsorción.

A pesar de que este modelo tiene una base teórica sólida, han surgido varias críticas como consecuencia de los postulados adoptados en su deducción. En primer lugar, el modelo asume que la superficie es energéticamente uniforme cuando la mayoría de los sólidos son energéticamente heterogéneos. En segundo lugar, el modelo supone que las capas adsorbidas por encima de la monocapa son totalmente equivalentes cuando sería lógico esperar que el potencial de adsorción disminuya progresivamente conforme se está más lejos de la superficie. Por otro lado, el modelo no incluye las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y únicamente es válido cuando la extensión de la superficie del sólido es muy grande comparada con el tamaño de la molécula adsorbida, lo cual es un problema en los microporos debido a que estos tienen tamaños comparables con los de las moléculas adsorbidas (Martínez, 1990; Samiey & Abdollahi, 2015).

Según Martínez (1990), dadas las críticas por las suposiciones del modelo de isoterma de adsorción de BET, el hecho de que la adsorción en un mismo adsorbente por diferentes adsorbatos (nitrógeno, oxígeno, argón, monóxido de carbono, dióxido de carbono y n-butano) suministre superficies específicas semejantes, no prueba la validez del método BET pero al menos la confirma.

Para estudios de adsorción en fase líquida, Ebadi et al. (2009) derivaron la forma correcta del modelo de isoterma BET:

$$q = q_m \frac{K_S C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_S C_{eq})} \quad (2)$$

Donde C_{eq} es la concentración de equilibrio de la fase líquida, K_S es la constante de equilibrio de adsorción de la primera capa y K_L es la constante de equilibrio de adsorción de las capas superiores.

1.5.2.2 Modelo isoterma Langmuir.

La teoría de isoterma de Langmuir (1918), fue desarrollada para describir la adsorción de los gases y tradicionalmente se ha utilizado para cuantificar y comparar el desempeño de diferentes adsorbentes. Langmuir (1918) idealizó la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente, cada uno de los cuales es capaz de adsorber una molécula. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la superficie.

El modelo de Langmuir es principalmente aplicable a fenómenos de quimisorción y supone potenciales de adsorción constantes en toda la superficie (Martínez, 1990). Dado que el modelo de isoterma de Langmuir es un caso especial de la teoría BET (Ebadi et al., 2009) este modelo también considera que la superficie es energéticamente uniforme y que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

Para estudios de adsorción en fase gaseosa, la ecuación de la isoterma de Langmuir (Ebadi et al., 2009) es:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{cx}{1 + cx} \quad (3)$$

Para estudios de adsorción en fase líquida, la forma de la ecuación de la isoterma de Langmuir (Ebadi et al., 2009) es:

$$q = q_m \frac{K_S C_{eq}}{1 + K_S C_{eq}} \quad (4)$$

1.5.2.3 Modelo de isoterma Dubinin-Raduskevich.

El modelo de isoterma DR fue derivado por Dubinin & Radushkevich (1947) al describir un adsorbente microporoso usando un modelo estadístico de distribución Gausseana para la energía de adsorción en la superficie (Foo & Hameed, 2010). Este modelo describe los procesos de adsorción de manera similar a Langmuir, pero difieren en que el modelo de isoterma DR no

asume una superficie homogénea o potencial de adsorción constante dado su origen de derivación (Guo et al., 2015).

Para estudios de adsorción en fase líquida, la ecuación de la isoterma DR (Foo & Hameed, 2010; Guo et al., 2015) es:

$$q = q_m \exp(-k_{ad}\varepsilon^2) \quad (5)$$

Donde k_{ad} es la constante isotérmica de Dubinin-Radushkevich relacionada con la energía de adsorción y ε es el potencial Polanyi (Guo et al., 2015) y está dado por:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (6)$$

Donde R representa la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Según Foo & Hameed (2010), el modelo DR ha tenido mucho éxito al modelar isotermas a concentraciones de soluto de rango intermedio y alto, pero es poco satisfactorio a concentraciones bajas dadas sus propiedades asintóticas que hacen difícil predecir la ley de Henry. La teoría de Dubinin-Radushkevich es aplicada generalmente para determinar el mecanismo por el cual la adsorción tiene lugar usando la energía libre de adsorción media E (Deniz, 2014), la cual está dada por:

$$E = \sqrt{\frac{1}{2k_{ad}}} \quad (7)$$

La Ec.(7) determina la energía libre de adsorción desde una distancia infinita de la solución hasta la superficie del sólido (Foo & Hameed, 2010). Para un valor de E por debajo de 8 KJ/mol, el proceso de adsorción se da de manera física, mientras que un valor entre 8 y 16 KJ/mol indica que el proceso de adsorción se da de manera química (Deniz, 2014; Moussavi & Khosravi, 2011; Ada et al., 2009; Ofomaja et al., 2010).

1.6 AREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

El área superficial específica constituye el área superficial total por unidad de masa para un sólido. Para sólidos porosos incluye el área superficial formada por la estructura porosa del material. Su determinación se realiza a partir de mediciones experimentales de isothermas de adsorción y cálculo de la capacidad de adsorción de la monocapa (q_m) (Gómez et al., 2010). Con el valor de q_m y el área proyectada de la molécula adsorbida es posible calcular el área cubierta por una capa de moléculas la cual se considera que es igual al área superficial del sólido (Gómez et al., 2010; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

El área superficial específica S (Martínez, 1990) está dada por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{q_m N_{Av} A_{mol}}{M} \quad (8)$$

Donde N_{Av} es el número de Avogadro, A_{mol} es el área proyectada de una molécula de adsorbato sobre una superficie plana y M es el peso molecular del adsorbato.

El valor encontrado para el área superficial específica de la Ec.(8), presenta graves dificultades debido a los distintos valores existentes de A_{mol} para una molécula, los cuales pueden ser causados por heterogeneidades superficiales del adsorbente, diferentes orientaciones de las moléculas poliatómicas, y si su forma geométrica no es esférica. Dado esto, el área superficial específica calculada por la Ec.(8) se toma como un parámetro aproximado (Martínez, 1990).

2 METODOLOGÍA

En este trabajo se preparó carbón activado mediante activación física o térmica en una sola etapa de calentamiento, usando como precursor cuesco de palma africana. Las variables consideradas en el proceso fueron la temperatura de activación (T_a), el tiempo de activación (t_a) y el tipo de gas activante (G_a), las demás variables como el tamaño de partícula, el flujo de gas activante y la tasa de calentamiento se mantuvieron constantes.

La materia prima fue seleccionada apropiadamente, acondicionada y analizada para su posterior activación en un módulo de 4 reactores de lecho fijo. El carbón activado obtenido fue caracterizado según análisis granulométrico, rendimiento y área superficial específica. El análisis de los datos experimentales se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA) y superficies de respuesta.

2.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

El material elegido como precursor es el cuesco de palma africana procedente de San Andrés de Tumaco del departamento de Nariño (Colombia).

Los materiales empleados para la ejecución de este proyecto son los gases activantes (CO_2 y $\text{H}_2\text{O(g)}$), el gas inerte (N_2) y el azul de metileno (empleado en los procesos de adsorción). Por otra parte los equipos principales requeridos en las operaciones unitarias realizadas, algunas de sus características importantes y sus respectivas referencias se muestran en la Tabla 5.

2.2 SELECCION, ADECUACION Y CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA

2.2.1 Muestreo y cuarteo.

Con el fin de obtener una muestra representativa del lote del material se realizó un muestreo siguiendo el protocolo establecido en la norma ASTM D2013. Para reducir el tamaño de la muestra representativa seleccionada, se realizó cuarteo sucesivo del material, esta técnica

consiste en extender y dividir la muestra en 4 partes, seleccionar 2 opuestas, mezclar el restante y dividir en 4 sucesivamente hasta obtener el tamaño de muestra deseado (Jiménez & Gonzales, 2014).

Tabla 5. Equipos utilizados para la producción de carbón activado a escala de laboratorio.

Equipo	Marca	Característica
Espectrofotómetro	Spectroquant Memmert BE300	Sirve para todas las mediciones en el rango UV/VIS, se trabajó a una longitud de onda de 662 nm.
Molino forrajero	TRAPP TRF 300	Trituradora de forraje para productos secos y verdes. Potencia 2 cv, rotación: 3000- 3600 rpm, motor de tipo monofásico. Los límites de condiciones ambientales para su buen funcionamiento son 40°C de temperatura y 80% de humedad relativa del aire.
Motor ro-tap	Siemens 4RF2092- 4YB90	Apto para tamices ASTM, copia el movimiento circular y de golpeo del tamizado manual, con un movimiento mecánico uniforme. Trabaja a 1800 rpm.
Mufla	Industrias Terrígeno D-8	Alcanza una temperatura máxima de 1200°C, posee resistencias tipo espiral ubicadas en las paredes del equipo, una termocupla tipo K ubicada en el centro de la pared posterior de la mufla, controles PID para la temperatura, su aislamiento es de ladrillo, y permite la evacuación de gases corrosivos.
Plancha de calentamiento	Corning PC-420D	Alcanza una temperatura máxima de 550°C, además permite la agitación magnética del material (60-1150 rpm).

2.2.2 Adecuación de la materia prima.

Se redujo el tamaño de partícula al cuesco de palma africana en un molino forrajero, el cual se adecuó para minimizar las fugas y pérdidas del material durante el proceso. La molienda se realizó en dos etapas, según la Figura 6.

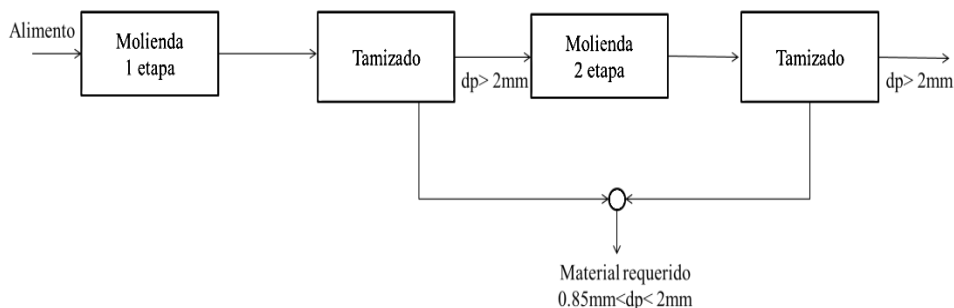


Figura 6. Proceso de molienda (dp diámetro de partícula).

El molino forrajero cuenta con dos cribas de diferentes diámetros (3mm y 5mm), que influyen directamente en la distribución granulométrica del material molido; por lo anterior, mediante pruebas de molienda se determinó la combinación de cribas más apropiada para disminuir las pérdidas del material y obtener la mayor cantidad de material con el tamaño de partícula deseado, adicionalmente se determinó el tiempo que se requiere para moler 1kg del material.

El cuesco obtenido después de la molienda se tamizó en una serie de tamices ASTM (4, 8, 10, 14, 16, 20, 35) para poder realizar análisis granulométrico después de la molienda y obtener el material del tamaño deseado 0.8 - 2mm.

2.2.3 Análisis de la materia prima.

A la materia prima antes del proceso de molienda se le realizó análisis granulométrico para conocer su distribución inicial de tamaños de partícula. El cuesco se tamizó con mallas ASTM (4, 8, 10, 14, 16, 20 y 35) en un vibrador tipo ro-tap.

Para el análisis próximo y elemental que permite conocer a detalle las características del material como humedad, materia volátil, entre otras, se seleccionó una muestra representativa del cuesco con el tamaño de partícula deseado para el proceso de activación (0.8 – 2mm) y se molió con un

molino de café Black & Decker Vv4 hasta que el tamaño de partícula fuese inferior a 0.25 mm. El material se entregó al laboratorio de Combustión Combustibles de la Escuela de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Universidad del Valle en donde se realizaron todos los análisis.

2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Los factores involucrados en la producción de carbón activado físicamente en una sola etapa considerados en este estudio son la temperatura de activación (T_a), el tiempo de activación (t_a) y el tipo de gas activante (G_a). Se implementó un diseño factorial 2^3 ya que este diseño permite observar y analizar los efectos de los factores involucrados, sus interacciones y encontrar las condiciones favorables para el proceso (Medina & López, 2011).

Tabla 6. Matriz de factores y niveles normalizados.

FACTOR	Nomenclatura	Unidades	NIVEL		
			-1	0	1
Temperatura de activación	T_a	[°C]	700	800	900
Tiempo de activación	t_a	[h]	1	1.5	2
Tipo de gas activante	G_a	-	CO ₂	-	H ₂ O (g)

La Tabla 6 muestra los factores examinados en este estudio y los niveles usados, este diseño cuenta con dos puntos centrales (debido a que uno de los factores es una variable discreta) los cuales se utilizan para estimar el error experimental y la capacidad de duplicación de los datos (Hammed et al., 2008).

En la Figura 7 se muestran los experimentos propuestos en los extremos del dominio experimental, se hizo replica en cada punto para observar la reproducibilidad del experimento, para un total de 20 tratamientos. El desarrollo experimental fue aleatorio con el fin de disminuir los efectos de los factores que no se controlaron. Como variables de respuesta se seleccionaron el rendimiento y el área superficial específica de los carbones activados obtenidos. Los análisis de varianza y superficies de respuesta se realizaron con el software STATGRAPHICS CENTURION versión 16.1.15.

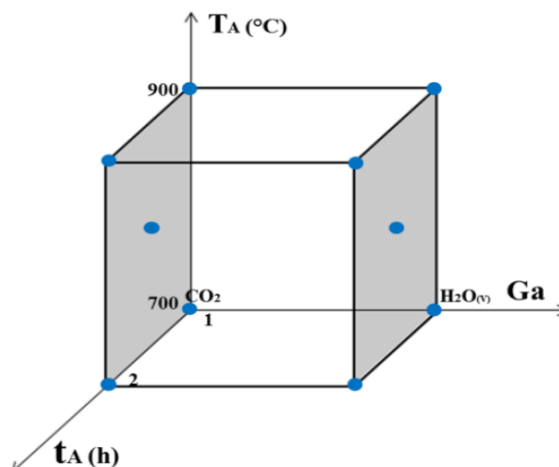


Figura 7. Dominio experimental estudiado.

2.4 ACTIVACIÓN FÍSICA

Los carbones activados se prepararon usando el método de activación física en una sola etapa. La activación del cuesco se llevó a cabo en un módulo de 4 reactores verticales (lecho fijo) de acero inoxidable, de 7.62 cm de longitud y 3.175 cm de diámetro interno, los cuales se calentaron en un horno eléctrico de 2600W que posee una termocupla tipo K en el centro del equipo y un control automático programable PID.

Para la activación física se depositaron 20 g de cuesco, este material se soportó sobre una malla de acero inoxidable mesh 40, situada en la parte inferior de cada reactor. Una vez ingresado el modulo en la mufla y antes de iniciar el calentamiento, se permite el ingreso de N_2 durante 10 minutos, para lograr una atmósfera inerte en el interior. La tasa de calentamiento usada para alcanzar la temperatura de activación deseada (T_a) en toda las corridas experimentales fue $10^\circ\text{C}/\text{min}$, según lo recomiendan Lua & Guo, (2000). Una vez se alcanzó la temperatura de activación, la muestra se mantuvo a temperatura constante durante un tiempo t_a . Los gases de activación entraron al horno con un flujo molar aproximado de 0.056 mol/min durante todo el proceso de activación y de enfriamiento hasta alcanzar los 300°C (Savova et al., 2001), una vez alcanzada esta temperatura se enfrió hasta temperatura ambiente con N_2 , el material se sacó de los reactores, se pesó y se almacenó. En la Figura 8 se muestra el esquema del montaje experimental usado para la activación física.

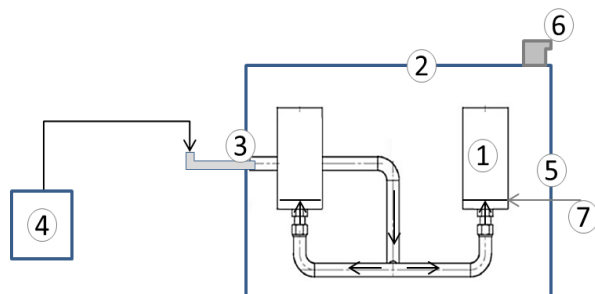


Figura 8. Esquema lateral montaje de activación física. (1) reactor, (2) horno, (3) ingreso de gases, (4) Generador de $H_2O(g)$ o CO_2 , (5) termocupla, (6) salida de gases, (7) mallas soporte.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

2.5.1 Adsorción de azul de metileno.

Las isotermas de adsorción de azul de metileno se determinaron experimentalmente por lotes, sin agitación, a temperatura ambiente ($25^{\circ}C$), el tiempo de contacto fue el necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio (cuando no se evidencia variación considerable en la concentración de la solución) y el diámetro de partícula del carbón activado usado fue el mismo para todos los tratamientos 0.5-0.85mm (pasante malla ASTM 20, retenido malla ASTM 35). Para cada uno de los 20 carbones preparados se realizaron isotermas con 6 puntos, en donde cada punto representa una relación inicial adsorbato/adsorbente diferente.

Las relaciones apropiadas para cada carbón se definieron mediante pruebas preliminares de adsorción, para los carbones preparados con CO_2 se usaron 6 relaciones mg azul de metileno/ mg carbón entre 0.02 y 0.24. Para el caso particular del carbón obtenido a $900^{\circ}C$, 2h se usaron relaciones entre 0.16 y 0.48 las cuales son más altas por que a relaciones más bajas se da una remoción completa del colorante.

Cuando el material fue activado con $H_2O(g)$ se emplearon 6 relaciones mg azul de metileno/ mg carbón entre 0.05 y 0.6. En los casos de $900^{\circ}C$, 1h y 2h se utilizaron relaciones entre 0.16 y 0.75. Las soluciones a varias concentraciones se prepararon a partir de una solución madre de 1000 ppm, tomado la alícuota necesaria según la Ec.(9):

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (9)$$

Donde V_1 es el volumen de la alícuota que se debe tomar de la solución madre, C_1 es la concentración de la solución madre (1000ppm), C_2 es la concentración de la solución que se va a preparar y V_2 el volumen deseable de la solución.

Las absorbancias iniciales y de equilibrio de cada solución se midieron en un espectrofotómetro de UV spectroquant a una longitud de onda de 662 nm. Para relacionar la absorbancia medida con la concentración de azul de metileno de la solución se realizó una curva de calibración.

2.5.1.1 Curva de calibración.

Se prepararon cinco soluciones con concentraciones entre 1 y 10 ppm y se midieron sus respectivas absorbancias. Los resultados de absorbancia según la concentración se graficaron y se linealizaron, obteniendo la ecuación característica $C = 5.0289 a$, donde C es la concentración de azul de metileno en ppm de la solución y a es la absorbancia que arroja el espectrofotómetro.

2.5.1.2 Carga máxima de azul de metileno.

La carga máxima de azul de metileno se define como la cantidad máxima de azul de metileno (mg) que adsorbe 1 gramo de adsorbente, este valor se calcula con los datos de la cantidad de azul de metileno que se adsorbió a partir de cada solución utilizando la Ec.(10).

$$q = \left[\frac{C_0 - C_e}{m_{CA}} \right] V \quad (10)$$

Donde C_0 (mg/L) es la concentración inicial de la solución, C_e (mg / L) es la concentración de la solución en el equilibrio, V (L) es el volumen de la solución tratada, y m_{CA} (g) es la masa del adsorbente.

Para determinar la carga máxima de azul de metileno según la isoterma de Langmuir linealizada, se graficó C_e/q en función de la C_e , el inverso de la pendiente de esta gráfica es la cantidad máxima de azul de metileno que puede adsorber 1g de carbón activado. Los valores hallados mediante la linealización de la isoterma de Langmuir se tomaron como valores iniciales para

realizar regresiones no lineales que se ajusten a la isoterma de Langmuir sin linealizar, a la isoterma BET y a la isoterma DR, para obtener los valores de la carga máxima de azul de metileno según sea el modelo propuesto para la isoterma, todos los cálculos efectuados se realizaron en el software ofimático Excel 2010.

2.5.2 Análisis granulométrico.

Se realizó análisis granulométrico del carbón activado, para esto se tamizó manualmente el material en tamices ASTM (16, 18, 20, 35), cada fracción se pesó y se almaceno por separado.

2.5.3 Área superficial específica.

El área superficial específica aproximada de cada carbón activado obtenido experimentalmente se calculó mediante la Ec.(8). Para este estudio, el area transversal de la molécula de azul de metileno usada fue de $120 \text{ \AA}^2$, valor que ha sido utilizado por varios investigadores como Brina & Battisti (1987), Potgieter (1991), Inel & Tümsek (2000) y Attia et al. (2008) para estimar áreas superficiales específicas de materiales porosos.

2.5.4 Rendimiento.

El rendimiento del carbón activado θ (% peso) se calculó por medio de la Ec.(11) (Cagnon et al., 2003).

$$\theta = 100 \left[\frac{w_f}{w_0} \right] \quad (11)$$

Donde w_0 es la masa inicial del material y w_f es la masa de la muestra después de la activación física.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN Y ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

3.1.1 Análisis granulométrico.

En la Figura 9(a) se muestra el análisis granulométrico diferencial del cuesco de palma africana y en la Figura 9(b) el análisis granulométrico retenido acumulado.

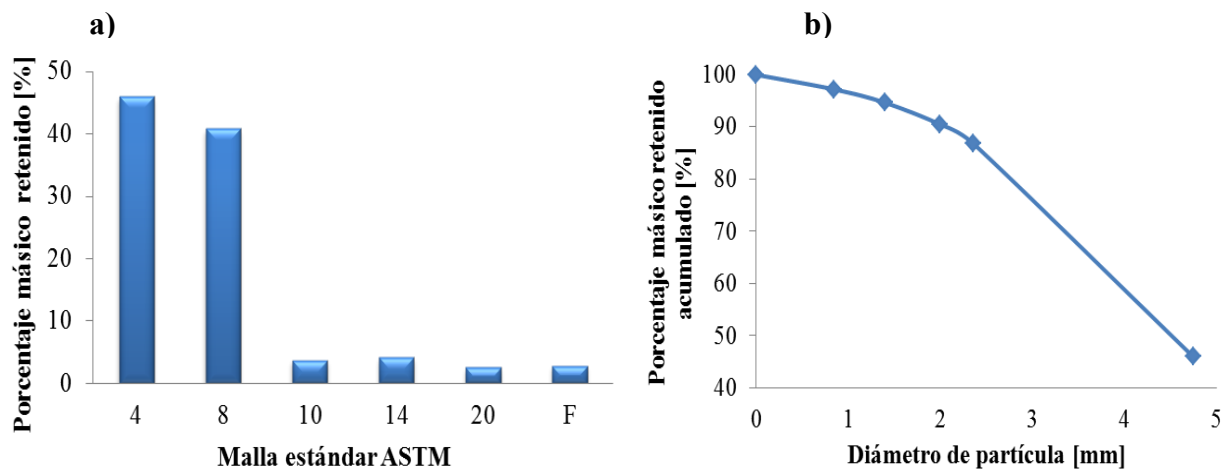


Figura 9. Analisis granulometrico de la materia prima. (a) Analisis granulometrico diferencial; (b) Analisis granulometrico acumulado retenido.

En la Figura 9 se observa que aproximadamente el 87% del cuesco de palma africana posee un tamaño de partícula mayor a 2.36mm (malla 8 ASTM). Dado que el tamaño de partícula incide de manera negativa en los fenómenos de transferencia de masa y calor en el interior de los granos de cuesco de palma (camino difusional más largo) (Gómez et al., 2010), en este estudio se utilizó un tamaño de partícula comprendido entre 0.85mm y 2mm (malla 10 y 20 ASTM). Sin embargo, este último solo representa un 11.4% aprox. del cuesco de palma africana, por lo que se hace necesario un proceso de reducción de tamaño.

3.1.2 Análisis próximo y elemental.

En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos y las normas usadas para la caracterización del cuesco de palma africana.

Tabla 7. Análisis próximo y elemental del cuesco de palma africana.

Análisis próximo		
Característica	Valor	Método
Humedad total (% peso)	7.79	ASTM D3302
Materia volátil (% peso)	74.14	ASTM D7582
Cenizas (% peso)	2.87	ASTM D7582
Carbón fijo (% peso)	15.21	ASTM D3172
Poder calorífico BTU/lb	8,180	ASTM D5865
Análisis Elemental		
Característica	Valor (% peso)	Método
Carbono	49.81	ASTM D5373
Hidrógeno	5.51	ASTM D5374
Nitrógeno	0.53	ASTM D 5375
Azufre	0.04	ASTM D 4239
Oxígeno	33.45	ASTM D 5373

En la Tabla 7 se observa el alto contenido de materia volátil (74.14%), lo cual es un indicador de que el cuesco es un material con predisposición de desarrollar área superficial (Kopp, 1997) ya que la liberación de volátiles favorece la creación de la estructura porosa. Por otra parte el bajo contenido de cenizas (2.87% en base húmeda) y el alto contenido de carbono (49.81%) permiten inferir que el cuesco es una materia prima apta para ser usada como precursor de carbón activado (Yahya et al., 2015); además cabe considerar que la cantidad de azufre presente es baja (0.04%), evitando así distintos problemas medioambientales y de operación, debidos a la oxidación del azufre que provoca concentraciones tóxicas en los gases de escape y corrosión (Cortés, 2009).

3.1.3 Molienda.

El proceso de molienda se ejecutó en dos etapas, como se explicó en la sección 2.2.2. Con el propósito de determinar una buena combinación del tamaño de criba usado para cada etapa, se realizaron diferentes pruebas de molienda. Los criterios considerados para la elección son los parámetros estimados en la Tabla 8, en donde se presentan los resultados obtenidos para cada proceso planteado.

Tabla 8. Parámetros de molienda obtenidos según los trenes propuestos.

Tren de molienda propuesto	1		2		3		4	
	1et	2et	1et	2et	1et	2et	1et	2et
Tamaño de cribas (mm)	3	3	3	5	5	5	5	3
Pérdidas (% másico)	8.5		8.3		10.0		13.0	
Material requerido (% másico) (dp=0,85-2mm)	38.0		36.0		33.0		35.1	
Fondos (% másico)	21.00		21.20		12.90		9.97	

Se puede observar en la Tabla 8 que la mayor cantidad de material con el tamaño de partícula requerido (38%), se obtuvo con el proceso 1, pero a su vez este proceso genera una gran cantidad de fondos (21%), los cuales no se pueden usar ni reintegrar al proceso y deben considerarse como pérdidas definitivas de la molienda. Por otra parte con el proceso 4 se obtiene un valor intermedio para la cantidad de material deseado (35.1%), pero se reducen sustancialmente la producción de fondos (9.97%), obteniendo más material con potencial para reutilizarse en la molienda. La cantidad de pérdidas del material por fugas en el molino es manipulable mediante la adecuación del equipo, por lo cual este parámetro no fue definitivo en la elección. En consecuencia se seleccionó el proceso 4 como el más apto para obtener los resultados deseados. En la Tabla 9 se recopilan los parámetros de molienda favorables encontrados.

Tabla 9. Parámetros tren de molienda favorable.

Tamaño de criba en la primera etapa	5 mm
Tamaño de criba en la segunda etapa	3 mm
Tiempo de molienda requerido	3 min/Kg de cuesco
% Material requerido obtenido	35.1 %
% Pérdidas por fondos	9.97%
% Pérdidas por fugas	13 %

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS

3.2.1 Rendimiento.

El rendimiento de la producción de carbón activado se calculó según la Ec.(11) y se definió como la relación entre el peso de la muestra después de la activación y el peso de cuesco de palma africana que es ingresado a los reactores (sección 2.5.4). El efecto de las condiciones experimentales del proceso de activación física en una sola etapa sobre el rendimiento del carbón activado se muestra en la Figura 10.

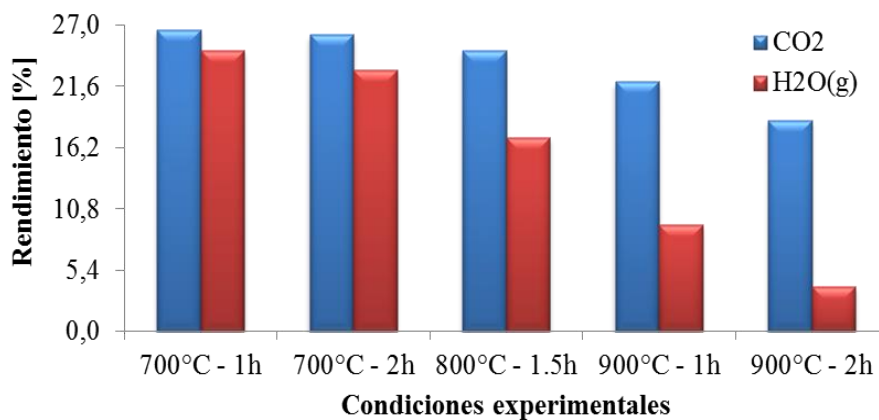


Figura 10. Rendimiento promedio de los carbones activados obtenidos experimentalmente.

En la Figura 10 se observa que el $\text{H}_2\text{O(g)}$ produce un menor rendimiento de carbón activado que el CO_2 en todas las condiciones experimentales. Las diferencias de rendimiento producidas por los dos gases activantes se hacen más pronunciadas con el aumento de la temperatura y el tiempo de activación, debido principalmente a los efectos combinados de liberación de volátiles y la pérdida de carbono fijo.

Para los carbones activados producidos con CO_2 se obtuvieron rendimientos del 26.7% para las condiciones experimentales más livianas y 18.7% para las condiciones más severas, los cuales se traducen en una liberación de materia volátil y humedad del 89.5% para las condiciones más livianas y del 99.2% para las más severas. Dado lo anterior, los carbones activados producidos con CO_2 no presentaron pérdida de carbono fijo (El peso combinado de los contenidos de carbono fijo y cenizas del cuesco de palma africana es del 18.08%, ver Tabla 7).

Para los carbones activados producidos con $\text{H}_2\text{O(g)}$ se obtuvieron rendimientos del 24.8% para las condiciones experimentales más livianas y 4.0% para las condiciones severas, las cuales se traducen en una liberación de materia volátil y humedad del 91.8% para las condiciones más livianas y del 100% para las condiciones más severas. A diferencia de los rendimientos obtenidos con CO_2 , la activación física con $\text{H}_2\text{O(g)}$ si produjo pérdida de carbono fijo, posiblemente por las diferencias en las entalpías de reacción (ver Tabla 2). Dado que la reacción con $\text{H}_2\text{O(g)}$ posee una entalpía de reacción menor a la del CO_2 , esta reacción empieza a darse a una menor temperatura y se ve favorecida a temperaturas altas debido al carácter endotérmico de las reacciones de activación. A 900°C , las pérdidas de carbono fijo para 1h fueron del 56.7% y para 2h del 92.6%, mostrando un efecto importante del tiempo de activación a temperaturas altas como se determinará más adelante.

3.2.2 Análisis granulométrico.

Como consecuencia de la liberación de volátiles y las reacciones de activación del cuesco de palma se da una contracción volumétrica de las partículas (Gómez et al., 2010), razón por la cual el producto de la activación posee diferentes tamaños de partícula que su precursor. En la Figura 11 se presenta la distribución granulométrica promedio para cada tratamiento.

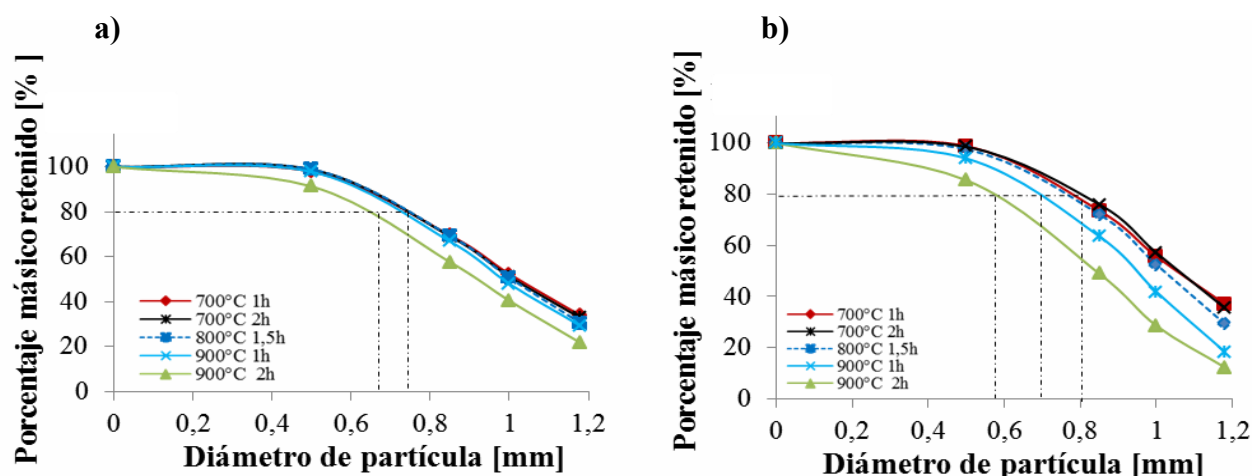


Figura 11. Análisis granulométrico de los carbones activados obtenidos. (a) Análisis granulométrico retenido para los carbones activados con CO₂; (b) Análisis granulométrico para los carbones activados con H₂O(g).

De la Figura 11 se puede inferir que para ambas atmósferas activantes la disminución del tamaño de partícula se hace más notoria a temperaturas elevadas (900°C), este comportamiento es similar a los encontrados por Gómez et al. (2010, 2008). Según Levenspiel (2004) la disminución del tamaño de partícula es común cuando las reacciones sólido-gas, se dan con materiales carbonosos que tienen bajo contenido de cenizas.

La activación con CO₂ genera productos con distribuciones de tamaño de partícula similares, para todos los tratamientos el 80% del material tiene un tamaño de partícula superior a 0.73mm aprox., excepto para las condiciones de 900°C - 2h en donde el 80% del material tiene un tamaño superior a 0.64mm aprox. A las condiciones extremas el material obtenido es más pequeño, debido a que las reacciones de activación se ven favorecidas por las altas temperaturas y el tiempo prolongado de reacción.

Un comportamiento parecido se observó para la activación con H₂O(g), en donde el aumento en la temperatura y en el tiempo de reacción benefició la producción de materiales con tamaños de partícula más pequeños. Para 900°C, el 80% del carbón producido a 1h y 2h tuvo un tamaño mayor a 0.70mm y 0.59mm respectivamente. Para los tratamientos restantes el comportamiento observado fue similar entre sí, obteniéndose el 80% del producto con tamaño superior a 0.80mm. Considerando el tamaño inicial del material que se encontraba entre 0.8mm y 2mm, la mayor reducción se encontró a 900°C y 2h (0.59mm).

3.2.3 Isotermas de adsorción de azul de metileno.

A partir de los datos experimentales obtenidos para cada tratamiento (con su respectiva replica) según el procedimiento explicado en la sección 2.5.1, se realizaron isotermas de adsorción de azul de metileno, las cuales fueron ajustadas mediante regresiones no lineales a los modelos de isotermas de Langmuir, BET y DR, descritos en la sección 1.5.2.

En las Figuras 12 y 13 se observan las isotermas experimentales resultantes y sus ajustes, cuando las condiciones de preparación del adsorbente fueron 700°C-1h para CO₂ y H₂O(g).

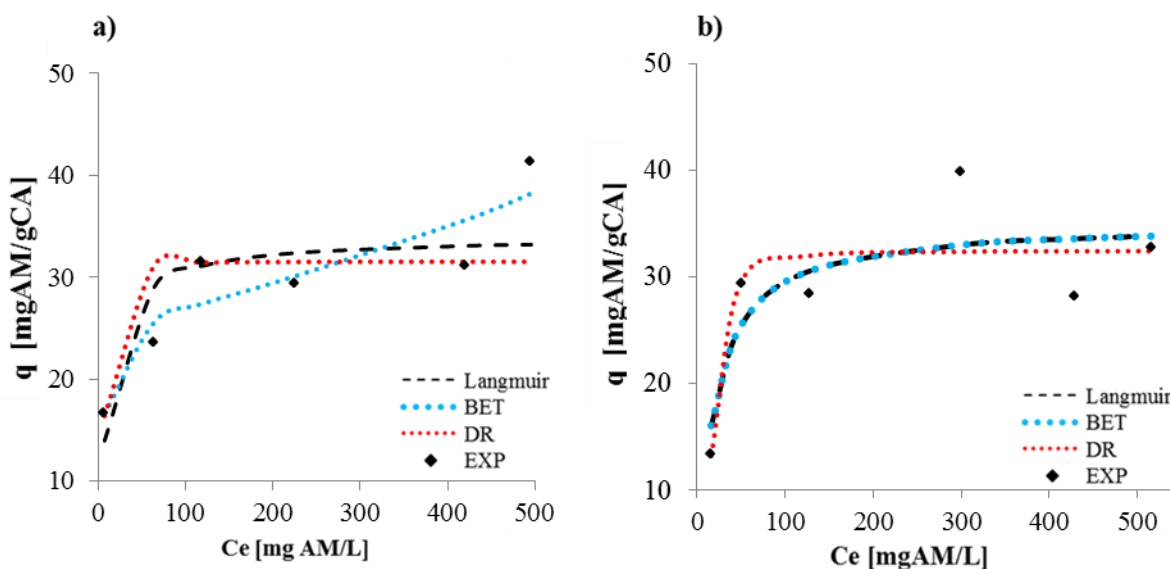


Figura 12. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 1h con CO₂. (a) Prueba; (b) Réplica.

La cantidad de colorante adsorbido sobre el carbón activado esta expresado por q [mgAM/gCA], este parámetro según las Figuras 12 y 13 toma valores experimentales más altos para el caso de la activación con H₂O(g), variando desde 25 hasta 100 mg/g aproximadamente, lo anterior sugiere mayor superficie del material cubierta por el adsorbato. La forma de las isotermas según la clasificación propuesta por Giles et al. (1960) es tipo L, la cual insinúa que a medida que se va realizando la adsorción, es más difícil para el adsorbato encontrar sitios disponibles, lo que implica que la adsorción de las moléculas no necesariamente se da verticalmente. Por otro lado sugiere que este tipo de isotermas puede ocurrir cuando existe una atracción considerablemente alta entre el adsorbato y el adsorbente.

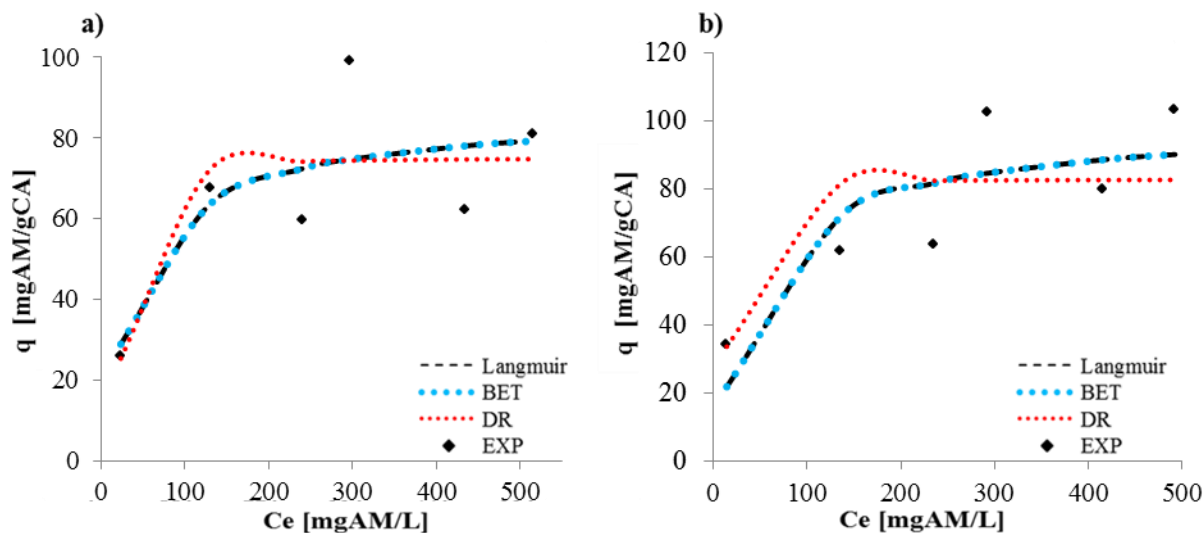


Figura 13. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 1h con H₂O(g). (a) Prueba; (b) Réplica.

Los resultados y parámetros obtenidos en los distintos ajustes y cálculos realizados a las isotermas de adsorción según las ecuaciones de la sección 1.5.2 se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros de las isotermas de adsorción de los carbones activados a 700°C, 1h.

Modelo	Parámetro	CO ₂		H ₂ O(g)	
		Prueba 1	Replica	Prueba 1	Replica
BET	q_m [mg MB/g]	26.70	35.04	86.42	99.58
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	2.263 E-1	5.312 E-2	2.149 E-2	1.922 E-2
	K_L [(mg/L) ⁻¹]	6.447 E-4	0	0	0
	R^2	0.95	0.90	0.84	0.86
Langmuir	q_m [mg MB/g]	33.94	35.40	86.42	99.58
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	9.309 E-2	5.312 E-2	2.149 E-2	1.922 E-2
	R^2	0.89	0.90	0.84	0.86
DR	q_m [mg MB/g]	31.54	32.43	74.94	82.64
	k_{ad} [(mol/KJ) ²]	6.83	39.24	100.38	33.33
	R^2	0.85	0.92	0.84	0.81

Para las Figuras 12(b) y 13 el ajuste de los modelos Langmuir y BET entregaron resultados iguales, esto sucede porque la constante de equilibrio de adsorción de las capas superiores para el modelo BET es cero (Tabla 10), mostrando la posible adsorción en monocapa, la cual es estudiada específicamente por el modelo de Langmuir. Según la Tabla 10 el modelo BET fue el que mejor se ajustó a las isotermas de adsorción para los adsorbentes preparados con $H_2O(g)$, con $R^2=0.84$ para la prueba $700^\circ C-1h$ y $R^2=0.86$ para su réplica. A su vez el carbón preparado con CO_2 también presentó mejor ajuste a este modelo mostrando R^2 de 0.95 y 0.90 para la prueba y su réplica respectivamente.

La carga máxima de azul de metileno es un parámetro que se vio altamente influenciado por el cambio de atmósfera activante, ya que a las mismas condiciones de temperatura y tiempo se reportaron valores muy diferentes. Según la isoterma BET el valor promedio encontrado para la carga máxima de azul de metileno fue de 93 mgAM/gCA para la activación con $H_2O(g)$, este valor conjunto con el menor rendimiento másico a las mismas condiciones de temperatura y tiempo, insinúa que la activación con $H_2O(g)$ generó una mayor estructura porosa que la activación con CO_2 , para la cual se obtuvo una carga máxima promedio de 30.87 mgAM/gCA .

En las Figuras 14 y 15 se muestran las isotermas experimentales resultantes con los respectivos ajustes a los modelos, cuando las condiciones de preparación del adsorbente fueron $700^\circ C-2h$ para CO_2 y $H_2O(g)$.

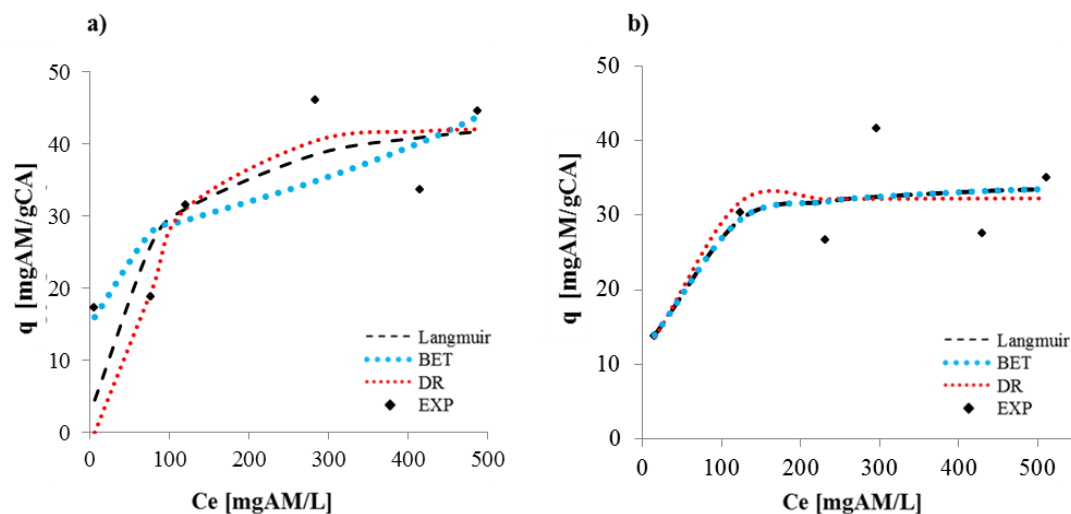


Figura 14. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a $700^\circ C$ y 2h con CO_2 . (a) Prueba; (b) Réplica.

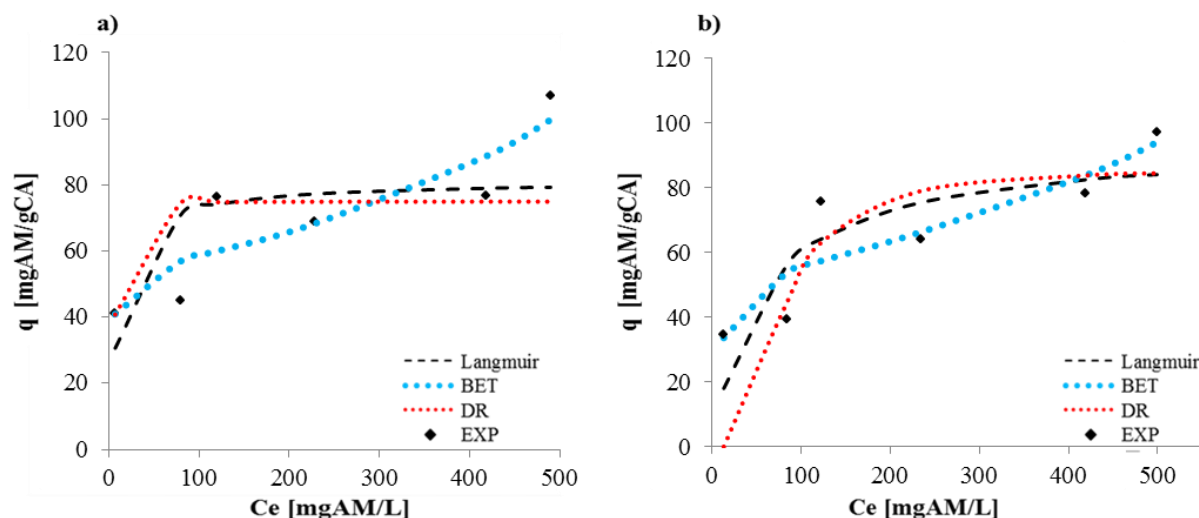


Figura 15. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 700°C y 2h con $H_2O(g)$. a) Prueba; b) Réplica.

En las Figuras 14 y 15 se observa que la cantidad de azul de metileno adsorbida sobre el carbón activado aumenta conjuntamente con la concentración en equilibrio hasta que se alcanza la saturación del adsorbente. Según Galán (2013) ese tipo de isotermas comúnmente están asociadas a procesos de adsorción en fase líquida, principalmente en sistemas de adsorción de colorantes en disolución acuosa sobre materiales carbonosos y al igual que para las condiciones anteriores su tendencia permite clasificarlas según Giles et al. (1960) como isotermas tipo L.

Los parámetros de los modelos ajustados a las isotermas y los cálculos realizados a partir de las mismas se presentan en la Tabla 11, en donde se puede apreciar que para todas las isotermas de adsorción el modelo que presentó mejor ajuste fue el modelo BET, el cual reportó para los adsorbentes preparados con CO_2 los siguientes factores de determinación: $R^2=0.84$ para la prueba y $R^2=0.87$ para la réplica, en el caso de los carbones activados con $H_2O(g)$ se obtuvo el mismo factor de determinación para la prueba y su réplica $R^2=0.91$.

El carbón activado con vapor de agua presentó los valores más altos para la carga máxima de adsorción, logrando en promedio 54.43 mgAM/gCA; por su parte el carbón activado con CO_2 logro una carga de 31.39 mgAM/gCA. En ambos casos la carga máxima de adsorción de azul de metileno promedio fue menor que las encontradas para 700°C-1h, lo que permite inferir que el tiempo en el rango estudiado no es una variable que favorezca la carga de adsorción de azul de metileno del carbón activado a esta temperatura.

Tabla 11. Parámetros de las Isotermas de adsorción de los carbones activados a 700°C, 2h.

Modelo	Parámetro	CO ₂		H ₂ O(g)	
		Prueba 1	Replica	Prueba 1	Replica
BET	q_m [mg MB/g]	27.70	35.08	54.14	54.71
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	2.043 E-1	4.224 E-2	4.353 E-1	1.145 E-1
	K_L [(mg/L) ⁻¹]	7.623 E-4	0	9.361 E-4	8.501 E-4
	R^2	0.84	0.87	0.91	0.91
Langmuir	q_m [mg MB/g]	47.08	35.08	81.14	93.60
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	1.602 E-2	4.224 E-2	8.778 E-2	1.777 E-2
	R^2	0.80	0.87	0.77	0.85
DR	q_m [mg MB/g]	42.95	32.30	74.95	86.12
	k_{ad} [(mol/KJ) ²]	778.26	36.35	5.40	768.19
	R^2	0.75	0.87	0.72	0.72

En las Figuras 16 y 17 se presentan las isotermas experimentales y los ajustes a los modelos de isotermas de adsorción cuando el material adsorbente fue preparado a 800°C – 1.5h con CO₂ y H₂O(g).

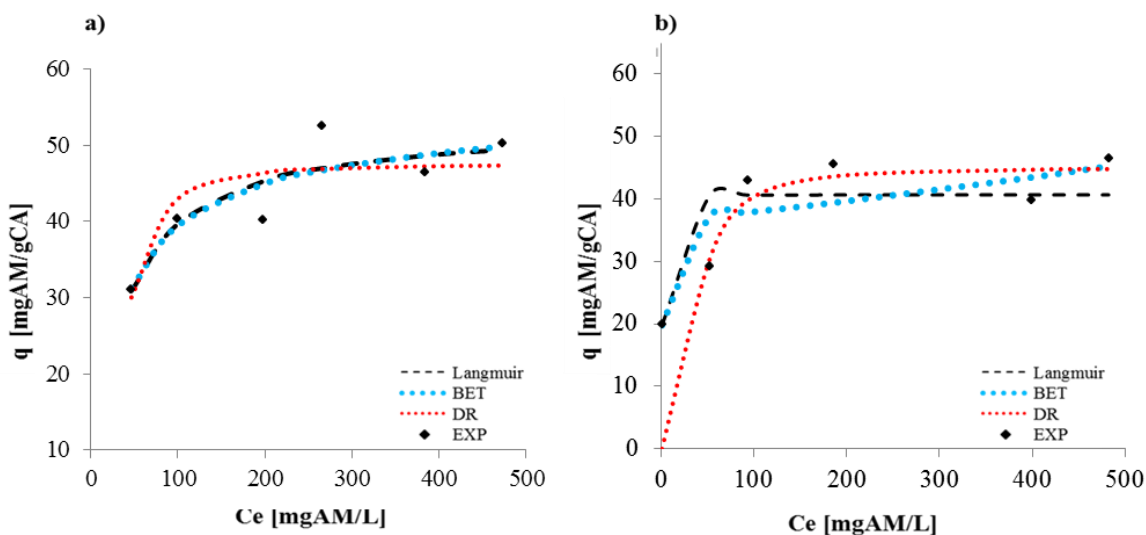


Figura 16. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 800°C y 1.5h con CO₂. (a) Prueba; (b) Réplica.

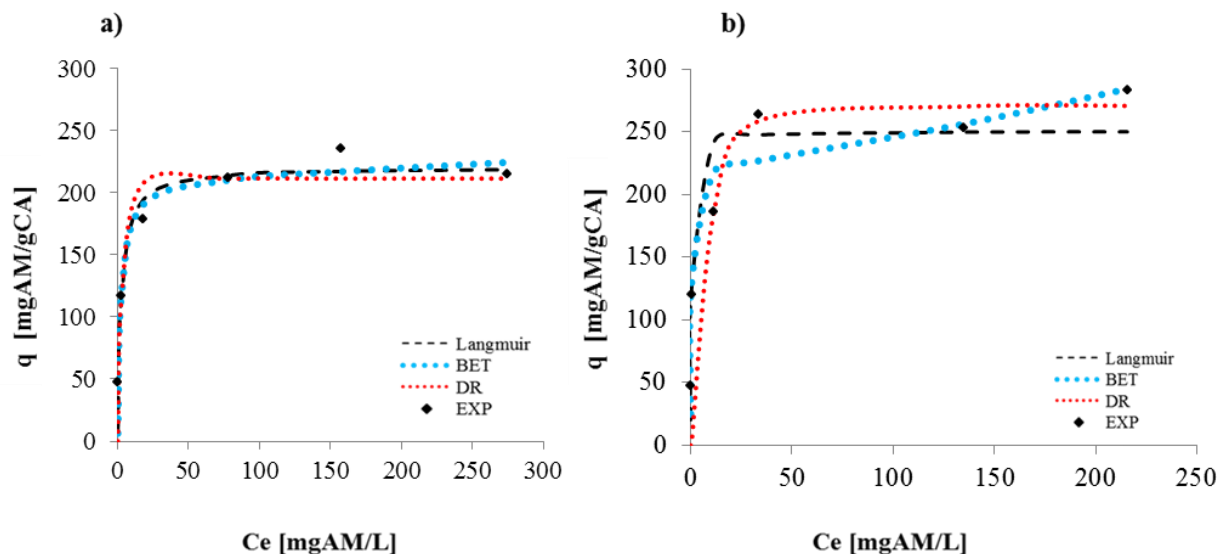


Figura 17. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 800°C y 1.5h con $H_2O(g)$. (a) Prueba; (b) Réplica.

En la Figura 16, las isotermas obtenidas para el carbón activado con CO_2 , al igual que en los casos anteriores, muestran tendencias que se adaptan a lo explicado por Giles et al. (1960) para las curvas tipo L, en donde los valores para q varían con los valores de la concentración de equilibrio hasta alcanzar la condición de equilibrio. Además el comportamiento similar entre el modelo BET y Langmuir puede ser atribuido a que los valores reportados para la constante K_L en el modelo BET son considerablemente bajos (del orden de 10^{-5}) aumentando las semejanzas en cuanto a la adsorción en monocapa. Las isotermas mostradas en la Figura 17, tienen una tendencia un poco más definida y según Giles et al. (1960) podrían clasificarse como isotermas tipo H, las cuales son un caso especial de la curva L, en donde el soluto tiene alta afinidad con el adsorbente, provocando su adsorción completa en soluciones diluidas o al menos hasta una cantidad restante no medible, en efecto la parte inicial de la isoterma es vertical.

En la Tabla 12 se muestran los valores obtenidos de los parámetros para cada ajuste realizado, en ella se puede observar que los valores de la carga máxima aumentaron sustancialmente con el aumento de la temperatura si se comparan con los valores hallados para los carbones activados preparados a 700°C, sobre todo en la activación con vapor. Para las condiciones de preparación analizadas se puede inferir que un aumento en la temperatura genera cambios más significativos en la carga máxima de azul de metileno que el tiempo de activación.

Tabla 12. Parámetros de las Isotermas de adsorción de los carbones activados a 800°C, 1.5h.

Modelo	Parámetro	CO ₂		H ₂ O(g)	
		Prueba 1	Replica	Prueba 1	Replica
BET	q_m [mg MB/g]	50.45	36.05	212.08	220.59
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	3.423E-2	10.724	4.738E-1	3.653
	K_L [(mg/L) ⁻¹]	9.286 E-5	4.022 E-4	2.378 E-4	1.041 E-3
	R^2	0.97	0.92	0.96	0.96
Langmuir	q_m [mg MB/g]	52.84	40.69	220.71	250.42
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	3.019 E-2	8.532	4.132 E-1	2.538
	R^2	0.97	0.89	0.95	0.93
DR	q_m [mg MB/g]	47.56	45.01	211.62	271.02
	k_{ad} [(mol/KJ) ²]	166.05	174.81	0.974	8.9
	R^2	0.96	0.75	0.93	0.77

El mejor ajuste a los datos experimentales fue encontrado con el modelo de isoterma BET obteniendo para los carbones preparados con CO₂ los siguientes factores de determinación: $R^2=0.97$ para la prueba y $R^2=0.92$ para la réplica. Para los carbones activados con vapor de agua los factores de determinación fueron $R^2=0.94$ y $R^2=0.97$ para la prueba y su réplica respectivamente. Los valores encontrados para el factor de determinación aumentaron debido a que la dispersión de los datos encontrados experimentales disminuyó.

Para el carbón activado con CO₂ el valor promedio de carga máxima fue 43.25mgAM/gCA; como en casos anteriores, los valores más altos para este parámetro fueron encontrados para el carbón preparado con vapor de agua, alcanzando un valor promedio de 216.33 mgAM/gCA, el cual es mayor al valor logrado por Kannan & Sundaram (2001) (164.9 mgAM/CA), quienes activaron físicamente cáscaras de maní en dos etapas, usando como gas activante vapor. Por otra parte el valor para la carga máxima encontrado a 800°C, 1.5h y vapor de agua es superior a 210 mgAM/gCA, valor reportado para el carbón granular comercial producido a partir de carbón bituminoso por la empresa CPL Carbon Link. de Wigan (Reino Unido); mayor a 200mgAM/gCA, reportado para carbón activado granular producido a partir de carbón bituminoso por la empresa Xiamen Ail Carbon Corporation de China y también es superior al

valor de 105mgAM/gCA reportado por la empresa Jiangsu Zhuxi Activated Carbon Co., Ltda ubicada en Jiangsu (China), la cual produce carbón a partir de cascara de nuez. Con el fin de que la comparación anterior sea representativa, se realizó para carbones con tamaños de partículas similares al usado en este estudio, mostrando que a 800°C, 1.5h y con vapor de agua, probablemente se puede producir un carbón activado con características competitivas a nivel comercial.

En las Figuras 18 y 19 se presentan las isothermas de adsorción y sus pertinentes ajustes, para el carbón activado a 900°C- 1h con CO₂ y H₂O(g).

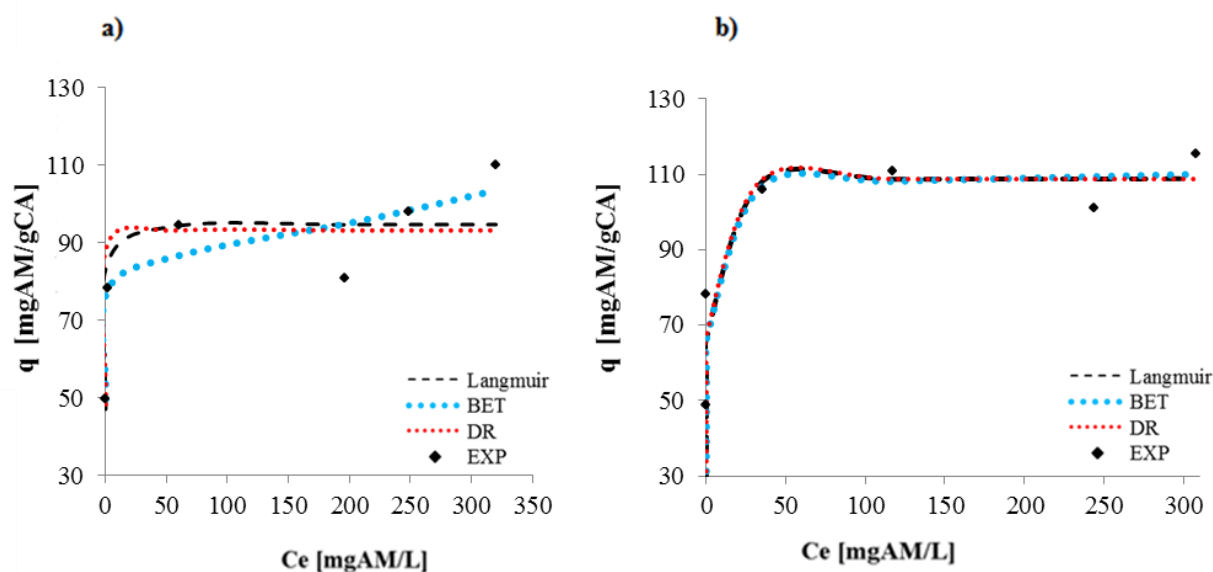


Figura 18. Isothermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 1h con CO₂. (a) Prueba; (b) Réplica.

Las isothermas presentadas en las Figuras 18 y 19, según la clasificación propuesta por Giles et al. (1960) son tipo H y el comportamiento más marcado se presenta en los adsorbentes activados con vapor. Al comparar estas isothermas con los tipos de isoterma obtenidos a 700°C, se podría inferir que si la activación se realiza a mayores temperaturas, la afinidad del material producido con el adsorbato aumenta. La pendiente de las curvas disminuye cuando aumenta la concentración de equilibrio, Galán (2013) propone que esa disminución es debida a que el número de centros activos disponibles para la adsorción de nuevas moléculas es cada vez menor.

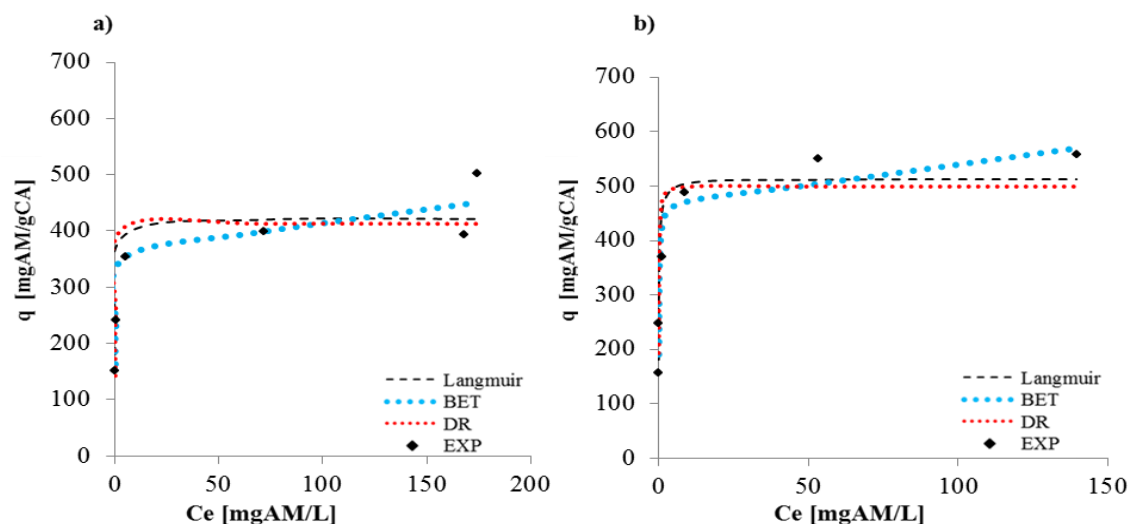


Figura 19. Isotermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 1h con H₂O(g). (a) Prueba; (b) Replica.

En la Tabla 13 se muestran los parámetros calculados para los ajustes realizados a las isotermas de adsorción obtenidas para 900°C- 1h.

Tabla 13. Parámetros de las Isotermas de adsorción de los carbones activados a 900°C, 1h.

Modelo	Parámetro	CO ₂		H ₂ O(g)	
		Prueba 1	Replica	Prueba 1	Replica
BET	q_m [mg MB/g]	88.04	107.33	370.724	472.01
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	5.16	4.52	3.73	7.93
	K_L [(mg/L) ⁻¹]	5.67E-4	2.37 E-4	1.03 E-3	1.23 E-3
	R^2	0.96	0.95	0.97	0.96
Langmuir	q_m [mg MB/g]	98.99	111.5	422.26	513.02
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	3.56	4.135	2.73	6.39
	R^2	0.94	0.95	0.95	0.94
DR	q_m [mg MB/g]	96.49	111.32	412.82	499.10
	k_{ad} [(mol/KJ) ²]	4.22 E-2	4.57 E-2	5.67 E-2	2.39 E-2
	R^2	0.92	0.921	0.92	0.92

Según los datos observados en la Tabla 13, el mejor ajuste a los datos experimentales fue encontrado con el modelo de isoterma BET, obteniendo para los carbones preparados con CO₂ $R^2=0.96$ para la prueba y $R^2=0.95$ para la réplica. Para los carbones activados preparados con vapor de agua, los factores de determinación fueron $R^2= 0.97$ y $R^2=0.96$ para la prueba y su réplica respectivamente. Los valores encontrados para el factor de determinación son los más altos reportados hasta el momento.

La carga máxima de azul de metileno duplicó su valor para cada carbón activado, en relación con los valores obtenidos para los carbones preparados a 800°C-1.5h (CO₂ y H₂O(g)), a pesar de que el tiempo de residencia se disminuyó en 30 minutos. Lo anterior confirma una mayor influencia de la temperatura de activación, mostrando un comportamiento similar a los casos anteriores. El aumento de la temperatura de activación en la preparación del carbón activado favorece la carga máxima de azul de metileno obtenida, dado que las reacciones de activación son endotérmicas (ver Tabla 2). El mayor valor promedio encontrado para la carga máxima de azul de metileno fue 421.37 mgAM/gCA obtenido con vapor de agua; esta superioridad que se ha mantenido constante, sugiere mayor reactividad de este gas y por lo tanto mayor desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados.

Tabla 14. Carga máxima de azul de metileno de carbones activados comerciales.

Empresa	País	Precursor	q_m [mg MB/gCA]
Beijing Pacific Activated Carbon Products Co, Ltd	China	Carbón bituminoso	230
		Cascara de coco	180
Shanxi Sincere Industrial Co. Ltda.	China	Carbón	360
		Cascara de coco	270
Global Adsorbents Put Ltda.	India	Carbón	240
KRAKATOA	Indonesia	Cascara de coco	280
Pingxiang Xingfeng Chemical Packing Co., Ltd.	China	Cascara de coco	300

La carga máxima de azul de metileno obtenida a 900°C – 1h con vapor de agua, es superior a los valores presentados por algunos carbones activados comerciales con el mismo tamaño de partícula usado en este estudio, como se observa en la Tabla 14.

Las isothermas realizadas para el carbón activado a 900°C-2h y los ajustes realizados se muestran en las Figuras 20 y 21, las cuales según Giles et al. (1960) se podrían clasificar como isothermas tipo H. Para las isothermas mostradas en la Figura 20 todos los modelos se ajustaron de forma similar, por otro lado se puede observar que la tendencia observada de los datos experimentales en la Figura 21 es más definida y presenta menos dispersión que en casos anteriores.

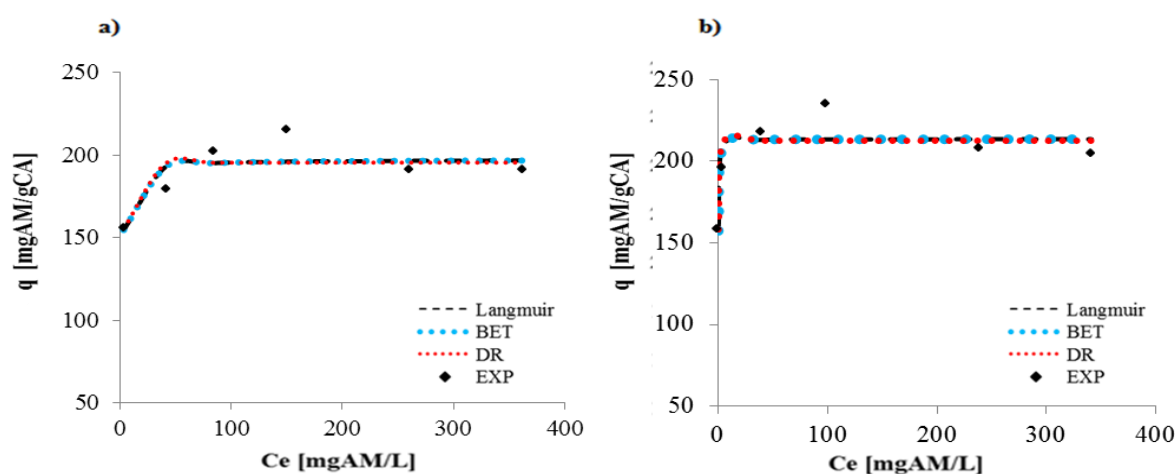


Figura 20. Isothermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 2h con CO₂. (a) Prueba; (b) Replica.

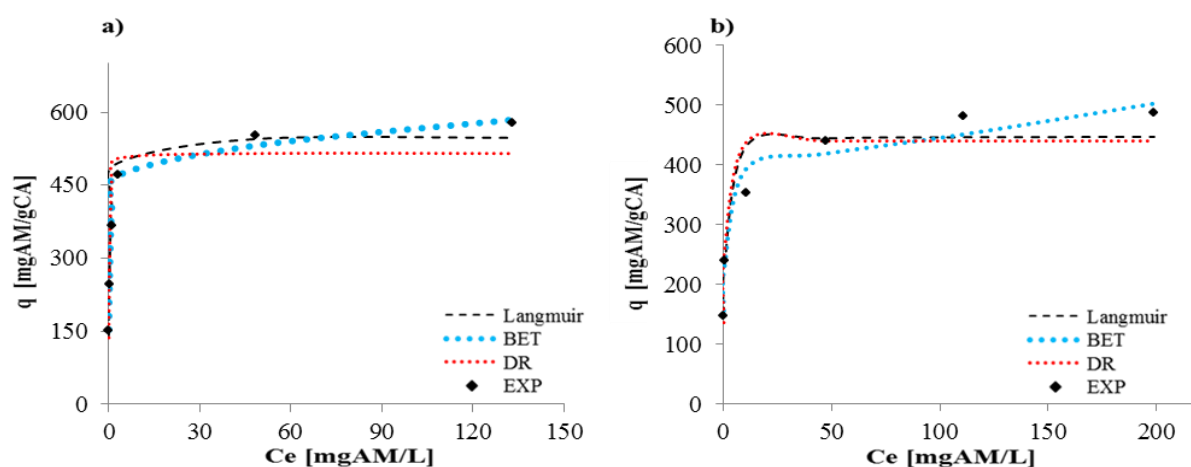


Figura 21. Isothermas de adsorción de azul de metileno de los carbones activados a 900°C y 2h con H₂O(g). (a) Prueba; (b) Replica.

En la Tabla 15 se muestran los parámetros calculados para cada modelo ajustado. Los valores de carga máxima de azul de metileno observados en la Tabla 15 para el carbón activado con CO₂, son el doble en comparación a los hallados para 900°C-1h, mostrando un efecto positivo del aumento del tiempo de residencia, este comportamiento difiere del presentado a temperaturas más bajas (700°C) en donde no se mostraron cambios significativos. Por otra parte la carga máxima para el carbón activado con vapor de agua también presenta un aumento en la carga máxima, pero este no es pronunciado.

El modelo BET presentó el mejor ajuste para todas las isothermas de adsorción experimentales a 900°C y 2h, tomando valores de 0.98 para el carbón activado con CO₂ y su réplica, y 0.99 para el carbón activado con H₂O(g). Cabe resaltar que el factor de determinación para el carbón activado con CO₂ fue igual para todos los modelos.

Tabla 15. Parámetros de las Isothermas de adsorción de los carbones activados a 900°C, 2h.

Modelo	Parámetro	CO ₂		H ₂ O(g)	
		Prueba 1	Replica	Prueba 1	Replica
BET	q_m [mg MB/g]	197.27	213.62	509.18	400.83
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	1.15	10.517	3.579	3.318
	K_L [(mg/L) ⁻¹]	0	0	9.791 E-4	1.024 E-3
	R^2	0.98	0.98	0.99	0.98
Langmuir	q_m [mg MB/g]	197.27	213.62	548.99	447.79
	K_s [(mg/L) ⁻¹]	1.15	10.517	2.886	2.616
	R^2	0.98	0.98	0.98	0.96
DR	q_m [mg MB/g]	195.55	212.65	515.26	439.98
	k_{ad} [(mol/KJ) ²]	4.957 E-1	1.976 E-2	4.344 E-2	5.72 E-2
	R^2	0.98	0.98	0.95	0.94

3.2.4 Proceso de adsorción.

A pesar de que el modelo DR no presentó el mejor ajuste para las isotermas de adsorción experimentales, este modelo permite predecir si la adsorción se realizó por quimisorción o por fisisorción mediante el cálculo de la energía libre de adsorción media usando la Ec.(7). En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 16. Energías libres de adsorción media para las condiciones experimentales estudiadas.

Condiciones experimentales	Energía libre de adsorción media [KJ/mol]	
	CO ₂	H ₂ O(g)
700°C, 1h	0.271	0.071
	0.113	0.122
700°C, 2h	0.025	0.304
	0.117	0.026
800°C, 1.5h	0.055	0.716
	0.054	0.237
900°C, 1h	3.442	2.970
	3.308	4.574
900°C, 2h	1.004	3.393
	5.030	2.957

Según la teoría de Dubinin- Raduskevich para un valor de E por debajo de 8 KJ/mol el proceso de adsorción se da de manera física, por lo tanto se puede sugerir que todas las adsorciones se realizaron por este método. En consecuencia el azul de metileno mantuvo su identidad durante todo el proceso, ya que no formó enlaces con el carbón activado. Además se puede inferir que la adsorción se efectuó en multicapas (como lo contempla el modelo BET) y por interacciones débiles entre el colorante y el carbón activado (posiblemente fuerzas de van der Waals, London o dipolo-dipolo). Por lo anterior, el proceso de saturación del carbón activado con azul de metileno se considera un proceso reversible y poco selectivo.

3.2.5 Área superficial específica.

Con la información obtenida de las isotermas de adsorción de azul de metileno, se determinó el área superficial específica de los carbones activados producidos por activación física en una sola etapa, utilizando la Ec.(8) indicada en la sección 1.6. Los resultados para cada tratamiento se incluyen en la Tabla 17 y se presentan en la Figura 22 en función de las condiciones experimentales estudiadas.

En la Figura 22 se observa que el $\text{H}_2\text{O(g)}$ produce una mayor área superficial aproximada que el CO_2 en todas las condiciones experimentales. Las diferencias de área superficial producidas por los dos gases activantes se hacen más pronunciadas con el aumento de la temperatura de activación, debido principalmente a: primero, la reactividad del $\text{H}_2\text{O(g)}$ con respecto a la del CO_2 , Gómez et al. (2010) afirma que la reactividad del $\text{H}_2\text{O(g)}$ en la activación física puede ser 4 veces mayor a la del CO_2 . Segundo, la reacción de activación con vapor de agua empieza a darse a una menor temperatura, dado que su entalpía de reacción es menor que la del CO_2 (ver Tabla 2). En tercer lugar, un aumento de la temperatura de activación se traduce en un aumento de la transferencia de calor desde el seno del gas activante hasta el centro del grano de cuesco de palma africana, propiciando a su vez el aumento de la transferencia de masa del vapor de agua y CO_2 hacia el interior del cuesco, provocando un contacto íntimo entre las moléculas de gas activante y los átomos de carbono facilitando las reacciones de activación.

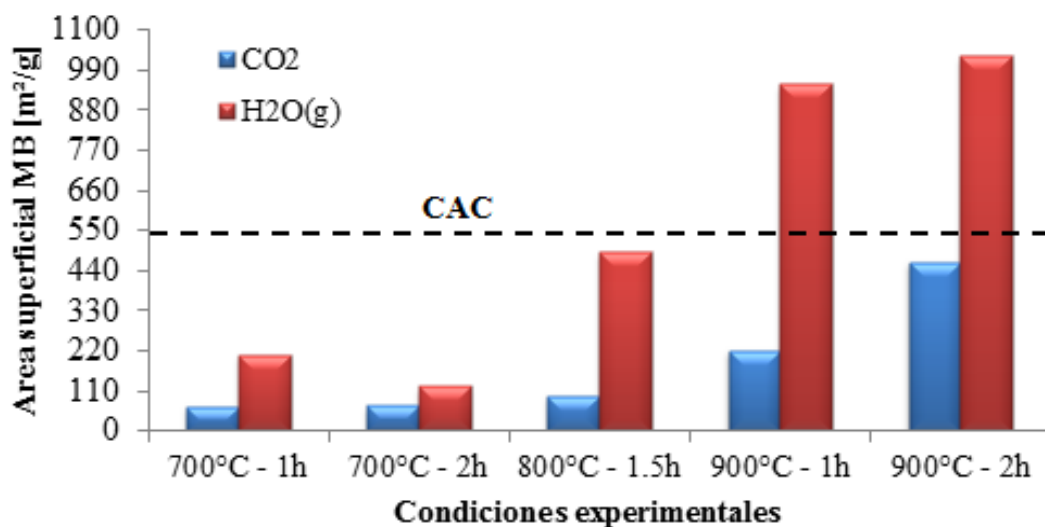


Figura 22. Área superficial específica promedio de los carbones activados producidos.

Otro factor influyente en el desarrollo del área superficial es el tamaño de la molécula del gas activante, pues para una molécula de gran tamaño penetrar el material a activar será mucho más difícil que para una molécula de gas activante de menor tamaño. Martínez (1990), reportan para una molécula de vapor de agua un área proyectada de $12.5 \text{ \AA}^2/\text{mol}$ y para el CO_2 de $18.7 \text{ \AA}^2/\text{mol}$.

El resultado de combinar los efectos del tamaño de la molécula, la reactividad así como otras variables mencionadas en los párrafos anteriores, hacen que el vapor de agua produzca una mayor área superficial específica que el CO_2 . Con respecto al efecto que tiene el tiempo de activación en el área superficial específica de los carbones activados, se observa para 700°C y 900°C que el tiempo no influyo significativamente en el desarrollo de porosidad de los carbones activados como se determinara más adelante.

Debido a que el proceso de activación de este trabajo no es usado convencionalmente a nivel industrial (Gómez et al., 2010), se hace necesario comparar las áreas superficiales específicas de los carbones activados obtenidos en el laboratorio con un carbón activado comercial. Como el método usado para la determinación de las áreas superficiales es aproximado, como se afirma en las secciones 1.6 y 2.5.3, se determinó el área superficial por el método de azul de metileno para el carbón comercial disponible en el laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Universidad del Valle obteniendo un valor aproximado de $540 \text{ m}^2/\text{g}$ con base en el modelo de isoterma de adsorción BET, el cual ajusto mejor las isotermas de adsorción de azul de metileno reportadas en la sección 3.2.3.

En la Figura 22 se observa que los carbones activados preparados con vapor de agua a una temperatura de activación de 900°C , presentaron mayor área superficial específica de azul de metileno que el carbón activado comercial (línea espaciada), mostrando la gran capacidad de adsorción de moléculas grandes. El método de área superficial específica con azul de metileno permite obtener una aproximación cuantitativa del área superficial de mesoporos y macroporos en materiales porosos, ya que la molécula de azul de metileno es muy grande ($120 \text{ \AA}^2/\text{mol}$ de área proyectada) y no puede ser adsorbida por los microporos. Goyal et al. (2004) obtuvieron áreas superficiales de carbón activado con azul de metileno que cubren entre el 50% y 100% del área total del material, evidenciando que las áreas superficiales encontradas para los tratamientos experimentales pueden llegar a ser mayores.

3.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

La matriz del diseño experimental y los valores obtenidos para las variables de respuesta (rendimiento y área superficial específica estimada por la adsorción de azul de metileno) se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Área superficial específica y rendimiento de los carbones activados obtenidos experimentalmente.

Temperatura activación [°C]	Tiempo activación [h]	Gas activante		Rendimiento [%]	Área superficial específica [m ² /g]
		CO ₂	H ₂ O(g)		
700	1	X		25.82	59.12
700	1	X		27.51	79.16
700	1		X	25.70	195.22
700	1		X	23.90	224.95
700	2	X		26.02	62.57
700	2	X		26.32	79.25
700	2		X	23.80	122.30
700	2		X	22.30	123.59
800	1.5	X		24.76	113.97
800	1.5	X		24.80	82.45
800	1.5		X	16.20	479.09
800	1.5		X	18.10	498.32
900	1	X		22.35	198.88
900	1	X		21.79	242.46
900	1		X	7.50	837.46
900	1		X	11.40	1066.27
900	2	X		18.20	445.64
900	2	X		19.13	482.57
900	2		X	4.30	1150.24
900	2		X	3.70	905.48

Para cada tratamiento experimental se realizó una réplica para determinar la reproducibilidad del experimento. Los análisis de varianza (ANOVA) y los modelos de regresión de superficie de respuesta para el rendimiento y el área superficial así como la optimización multirespuesta del proceso de activación física en una sola etapa se muestran en las siguientes secciones.

3.3.1 Efecto de las variables de operación en el rendimiento del carbón activado.

Los efectos de la temperatura de activación, tiempo de activación y tipo de gas activante así como sus interacciones sobre el rendimiento de carbón activado, fueron evaluados realizando un análisis de varianza (ANOVA) al diseño de experimentos. La Tabla 18 muestra el ANOVA obtenido en el software STATGRAPHICS CENTURIUM versión 16.1.15 para el rendimiento del carbón activado.

Tabla 18. ANOVA del diseño experimental 2^3 para el rendimiento de carbón activado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Valor-P
A:Temperatura de Activación	540.563	1	540.563	0.0000
B:Tiempo de Activación	30.8025	1	30.8025	0.0023
C:Gas Activante	318.402	1	318.402	0.0000
AB	10.923	1	10.923	0.0389
AC	124.322	1	124.322	0.0000
BC	2.7225	1	2.7225	0.2668
ABC	0.156025	1	0.156025	0.7846
Bloques	0.9245	1	0.9245	0.5095
Error total	21.8829	11	1.98935	
Total (corr.)	1050.7	19		
$R^2 = 97.9173 \%$				
$R^2(\text{ajustada por g.l.}) = 96.4026 \%$				
Error estándar del est. = 1.41044				
Error absoluto medio = 0.858				
Estadístico Durbin-Watson = 2.42679 (P=0.7882)				

El estadístico R^2 (coeficiente de determinación) indica que el modelo de regresión obtenido para el rendimiento del carbón activado (Ec.(12)) explica el 97.92% de su variabilidad, lo cual propone que el modelo de regresión predijo de manera satisfactoria los valores experimentales para el rendimiento en todos los tratamientos ejecutados. Lo anterior puede ser observado usando una gráfica de los datos experimentales versus los datos predichos por el modelo de regresión (Figura 23).

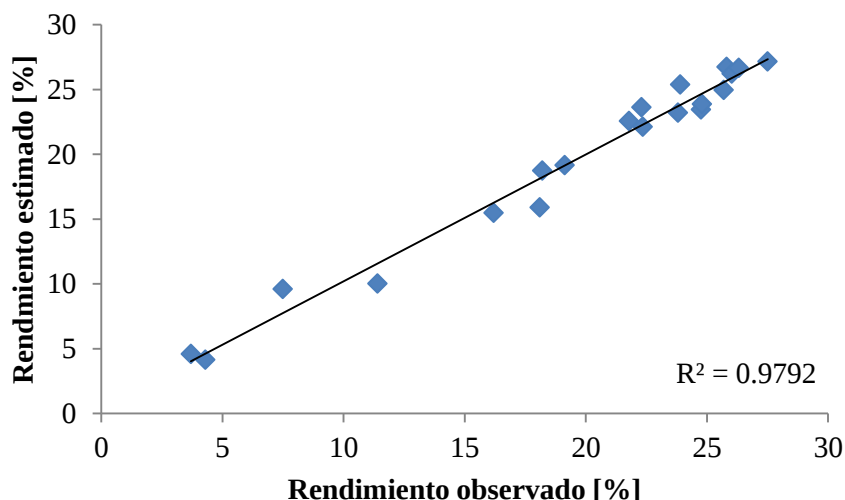


Figura 23. Comparación entre el rendimiento estimado por el modelo estadístico y el rendimiento experimental de todos los tratamientos.

En la Figura 23 se observa el gran ajuste que tuvo el modelo de regresión al predecir los datos experimentales, indicando que el modelo de regresión obtenido (Ec.(12)) explica adecuadamente el rango experimental estudiado.

De la Tabla 18 el factor “bloques” hace referencia a las réplicas realizadas a los tratamientos experimentales, es decir, evalúa que tan reproducible fue el diseño experimental estudiado. Como el valor-P para “bloques” (0.5095) es mayor a 0.05, se determina que la metodología experimental empleada es reproducible para el rendimiento del carbón activado en los rangos experimentales estudiados (Tabla 17).

El estadístico de Durbin-Watson determina si los errores presentan alguna correlación significativa. Puesto que su valor-P (0.7882) es superior que 0.05, no hay indicación de

autocorrelación de los errores, con un nivel de confianza del 95%, lo que significa que los errores son independientes.

En la Tabla 18 también se puede observar que 5 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que estos producen diferencias significativas sobre el rendimiento del carbón activado, con un nivel de confianza del 95%. En la Figura 24 se muestran los efectos que producen las variables de operación en el rendimiento.

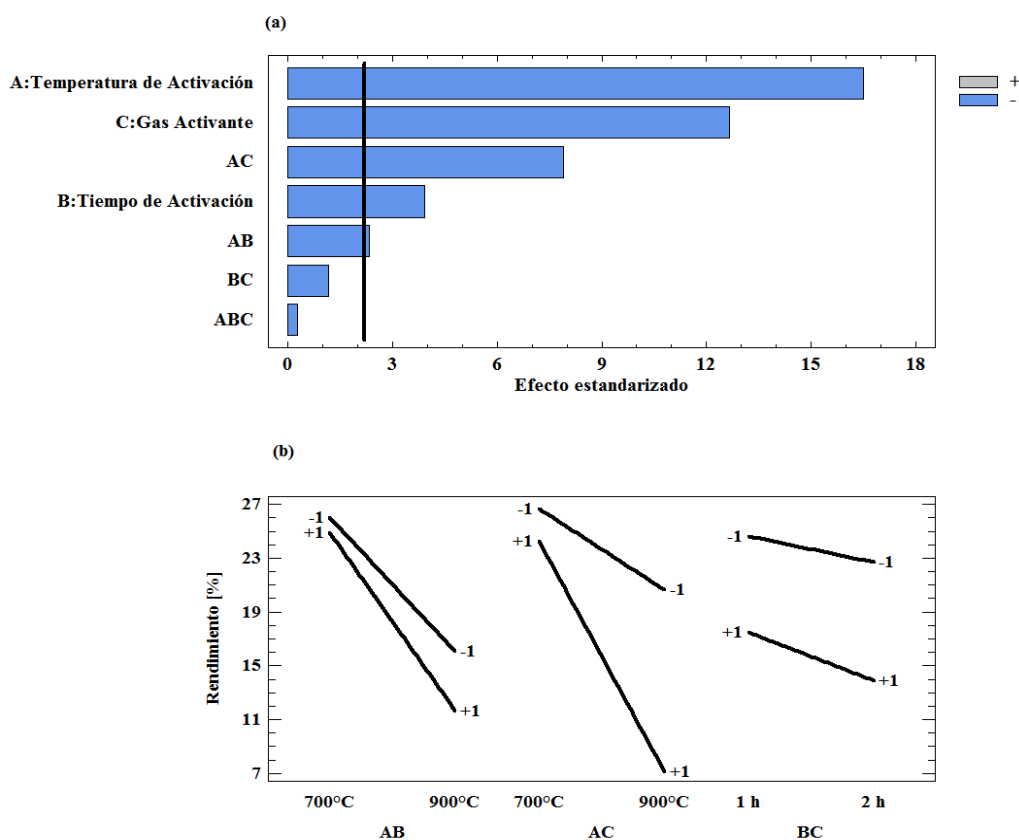


Figura 24. Efectos de las variables de operación sobre el rendimiento de carbón activado. (a) Diagrama de Pareto estandarizado; (b) Efectos de interacción.

En la Figura 24(a) se observa que la variable de operación que más efecto ejerce sobre el rendimiento del carbón activado es la temperatura de activación, el cual es tan fuerte que genera sinergismo con el tiempo de activación y tipo de gas activante, llegando a ser el efecto de esta última interacción mayor al efecto del tiempo de activación (considerado efecto principal). Estos sinergismos determinan que los efectos del tiempo de activación y gas activante no son

independientes y que su influencia en el rendimiento del carbón activado depende de la variación de la temperatura de activación.

Como se observa en la Figura 24(b) a 700°C, para tiempos de activación de 1h y 2h y gas activante CO₂ y H₂O(g) no se observaron diferencias notorias para el rendimiento del carbón activado, debido a la liberación incompleta de volátiles y humedad, así como la pérdida nula de carbono fijo. Para 900°C, se observaron diferencias significativas debido a la espontaneidad de las reacciones de activación a esta temperatura haciendo que un aumento del tiempo de activación signifique un aumento en la conversión de las reacciones y por ende una mayor pérdida de carbono fijo. Para el gas activante, la mayor pérdida másica de carbono fijo (menor rendimiento) se da con el vapor de agua debido a su gran reactividad y tamaño de la molécula como se mencionó en secciones anteriores.

Para mostrar la variabilidad del rendimiento del carbón activado en todo el rango experimental, se construyeron superficies de respuesta para el CO₂ y H₂O(g) las cuales se muestran en la Figura 25.

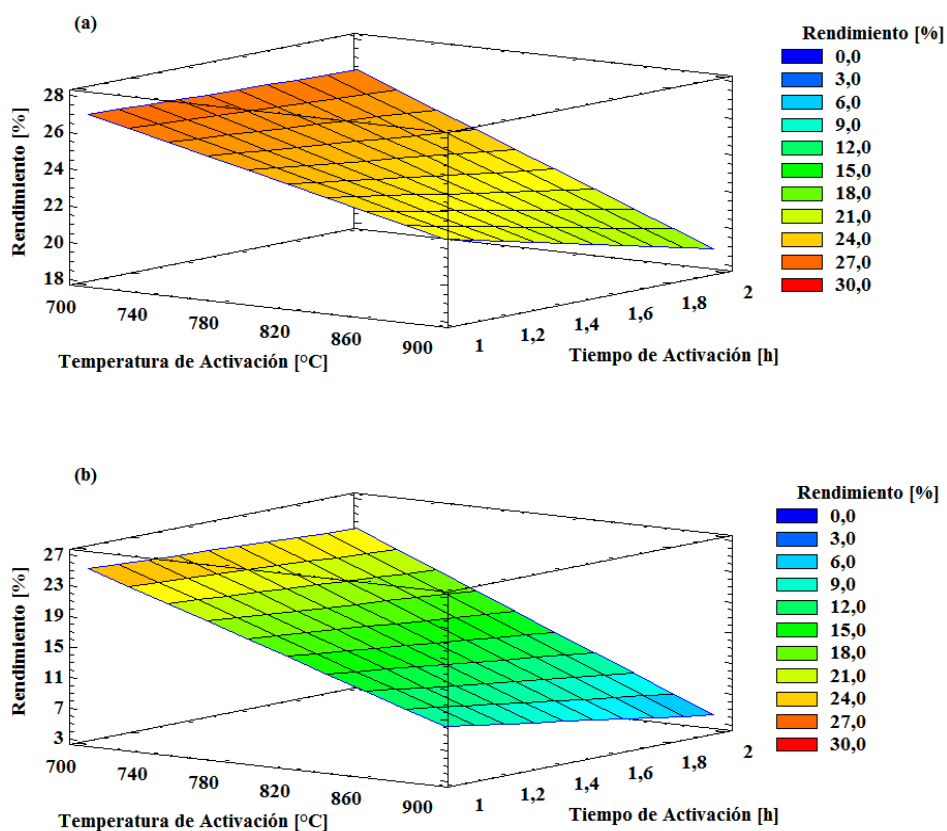


Figura 25. Superficies de respuesta para el rendimiento de carbón activado. (a) Superficie de respuesta para CO₂; (b) Superficie de respuesta para H₂O(g).

Dado el efecto negativo de las variables de operación sobre el rendimiento del carbón activado (Figura 24(a)), en la Figura 25 se observa para el CO₂ y H₂O(g) que a 700°C y 1h se obtienen los valores más altos para el rendimiento, 26.67% y 24.8% respectivamente. También se puede apreciar en la Figura 25(b) la gran variabilidad de rendimientos producidos por el vapor de agua evidenciando el gran efecto que produce la temperatura de activación y en menor medida el tiempo de activación sobre el rendimiento de carbón activado.

A través de la metodología de superficie de respuesta se obtiene que las condiciones de operación que maximizan el rendimiento del carbón activado son: temperatura de activación 700°C, tiempo de activación 1h y gas activante CO₂. La ecuación del modelo de regresión ajustado para el rendimiento de carbón activado es:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} [\%] = & 50.5125 - (3.3338 \times 10^{-2})A + (10.4450)B + (17.1775)C \\ & - (1.6525 \times 10^{-2})AB - (2.4912 \times 10^{-2})AC + (0.7550)BC \\ & - (1.9750 \times 10^{-3})ABC \end{aligned} \quad (12)$$

Donde la temperatura de activación (*A*) está dada en °C, el tiempo de activación (*B*) esta dado en h y el tipo de gas activante (*C*) toma el valor de -1 para CO₂ y +1 para H₂O(g).

3.3.2 Efecto de las variables de operación en el área superficial del carbón activado.

Para estudiar el efecto de las condiciones de preparación de los carbones activados y sus interacciones en el área superficial específica desarrollada, se realizó un análisis de varianza al diseño experimental con los respectivos valores hallados para esta variable de respuesta. El ANOVA obtenido para el área superficial específica del carbón activado se presenta en la Tabla 19.

Según el coeficiente de determinación, el modelo de regresión ajustado explica satisfactoriamente el 96.21% de la variabilidad de las áreas superficiales específicas de los

carbones activados obtenidos experimentalmente. Además, como se puede observar en la Figura 26, se inspeccionó la validez del modelo ajustado graficando los datos del área superficial experimentales versus los datos predichos por el modelo y se observó que el modelo predice los datos experimentales satisfactoriamente en el rango experimental estudiado.

Tabla 19. ANOVA del diseño experimental 2³ para el área superficial específica del carbón activado.

Variable	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Valor-P
A: Temperatura de Activación	1.20058 E6	1	1.20058 E6	0.0000
B: Tiempo de Activación	13696.0	1	13696.0	0.2222
C: Gas Activante	705696	1	705696	0.0000
AB	40965.8	1	40965.8	0.0469
AC	303584	1	303584	0.0001
BC	16428.8	1	16428.8	0.1841
ABC	1541.74	1	1541.74	0.6726
Bloques	720.12	1	720.12	0.7722
Error total	89979.3	11	8179.94	
Total (corr.)	2.37319 E6	19		
$R^2 = 96.2085 \%$				
R^2 (ajustada por g.l.) = 93.4511 %				
Error estándar del est. = 90.443				
Error absoluto medio = 51.696				
Estadístico Durbin-Watson = 1.7056 (P=0.2707)				

En la Tabla 19 se observa que para “bloques” el valor-P reportado (0.7722) fue notablemente mayor a 0.05, concluyendo que el experimento en los rangos experimentales estudiados es reproducible. Por otra parte el valor-P del estadístico Durbin-Watson (0.2707) es ampliamente mayor a 0.05, indicando que no existe autocorrelación de los errores con un nivel de confianza del 95%, lo cual significa que los errores son independientes

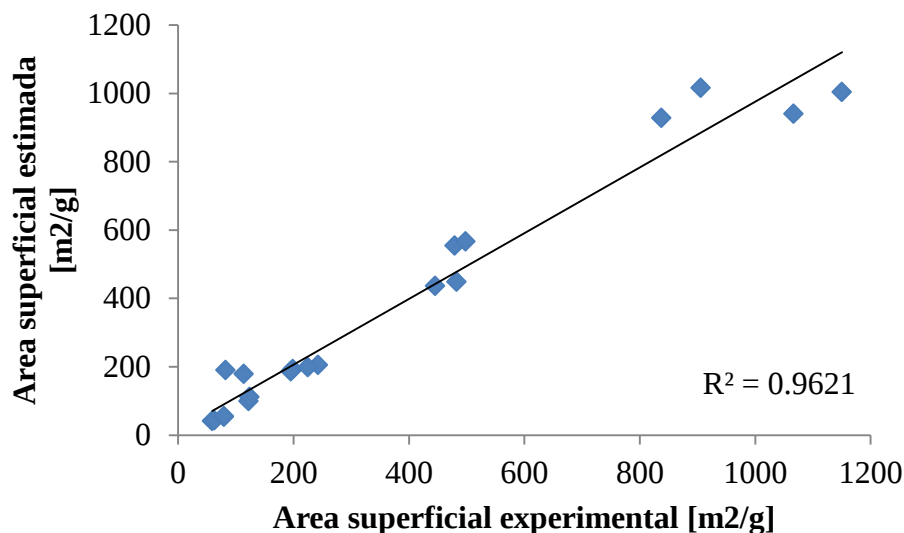


Figura 26. Comparación entre el área superficial estimada por el modelo estadístico y el área superficial experimental obtenida.

El ANOVA realizado proporciona la variabilidad de área superficial según cada uno de los efectos que causan los parámetros de preparación por separado y en sus interacciones. En la Tabla 19 se puede observar que los efectos de la temperatura de activación, el tipo de atmosfera activante, la interacción temperatura-gas activante y la interacción temperatura-tiempo de activación tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que estos efectos producen variaciones considerables en el área superficial específica de los carbones activados con un nivel de confianza del 95%. En la Figura 27 se presentan los efectos estandarizados de las variables involucradas en el proceso de activación física sobre el área superficial específica de los carbones activados.

En la Figura 27 (a) se puede apreciar que al igual que en el rendimiento, la condición de operación que ejerce el mayor efecto sobre el área superficial específica del carbón activado es la temperatura de activación debido a que todas las reacciones de activación son endotérmicas. El área superficial presenta un crecimiento proporcional al aumento de la temperatura, alcanzando los valores más altos a las condiciones de temperatura más severas (900°C). El tipo de gas activante es la variable que más efecto causa en el desarrollo de área superficial después de la temperatura, mostrando los mejores resultados cuando el gas activante es el vapor de agua. La interacción de estas variables muestra un efecto sinérgico significativo (Figura 27 (b)), siendo

este más pronunciado entre la temperatura de activación y el vapor de agua dado que el vapor de agua al tener una entalpia de reacción endotérmica menor a la del CO_2 , es más reactivo a temperaturas elevadas. El tiempo de activación por su parte no produce efectos significativos en la variación de los valores de área superficial. La interacción entre el tiempo de activación con el tipo de gas activante es poco significativa, presentando variaciones mínimas del área superficial si el gas activante es $\text{H}_2\text{O(g)}$, caso diferente para el CO_2 , en donde los valores de área superficial se ven muy favorecidos con el aumento del tiempo de activación a 900°C .

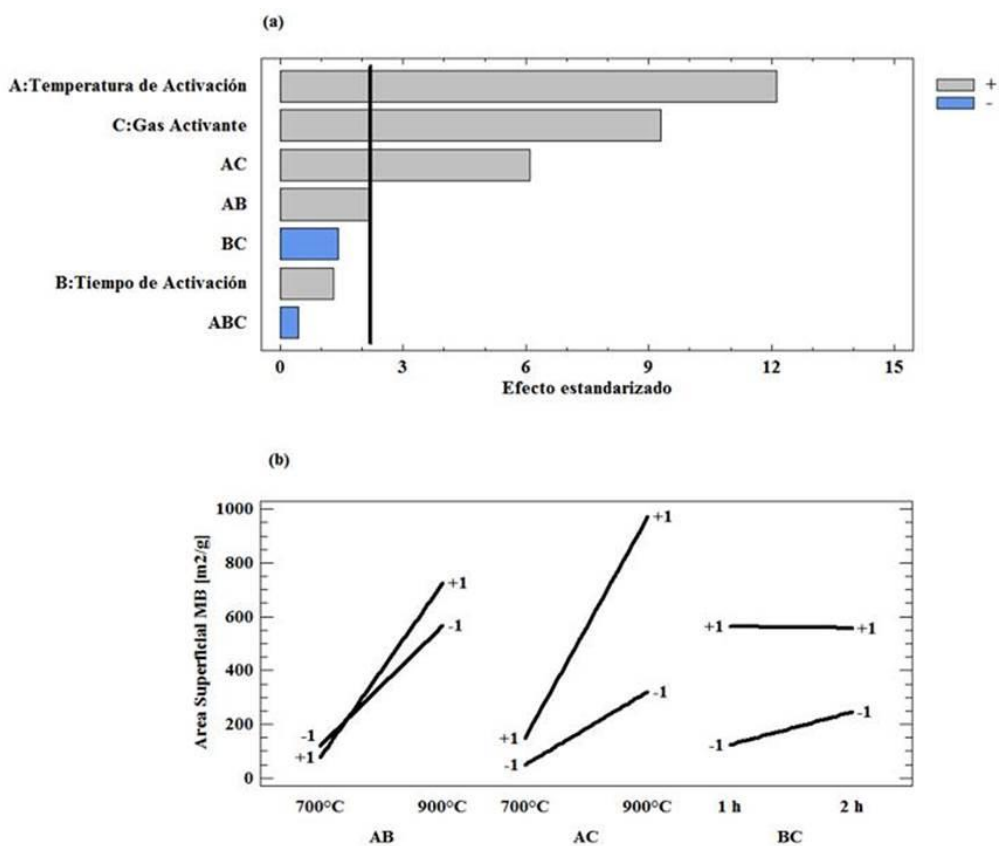


Figura 27. Efectos de las variables de operación sobre el área superficial del carbón activado. (a) Diagrama de Pareto estandarizado; (b) Efectos de interacción.

Con el fin de observar la variación del área superficial en todo el rango experimental estudiado, se usó la metodología de superficies de respuesta, la cual a su vez permite maximizar el valor de la variable de respuesta en mención. En la Figura 28 se observan las superficies de respuesta obtenidas con sus respectivas graficas de contorno para la activación con CO_2 y $\text{H}_2\text{O(g)}$ respectivamente.

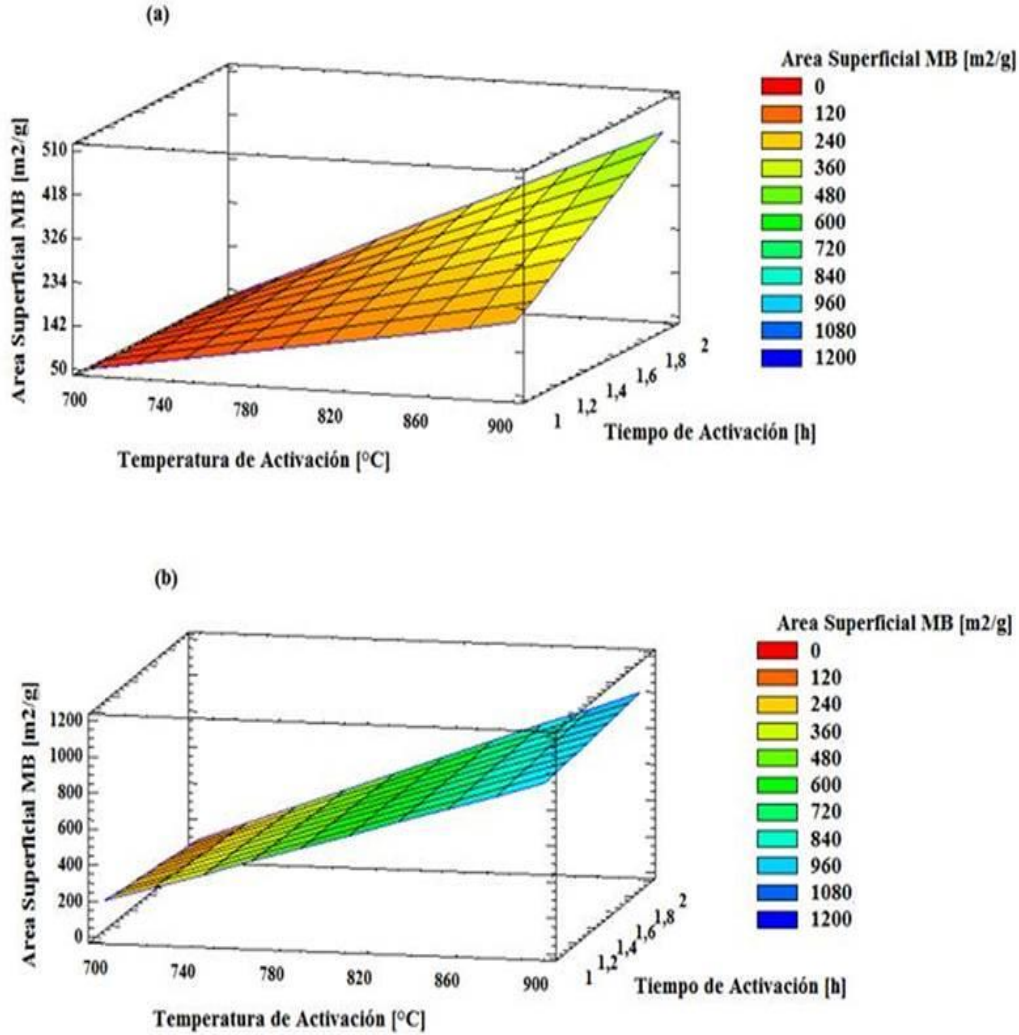


Figura 28. Superficies de respuesta para el área superficial del carbón activado. (a) Superficie de respuesta para CO₂; (b) Superficie de respuesta para H₂O(g).

Como se mencionó antes, el área superficial específica se ve fuertemente influenciada por la temperatura de activación como se puede observar en la Figura 28. Para el caso de la activación con CO₂ el aumento del área superficial es proporcional al aumento de la temperatura y en menor medida al tiempo de activación (Figura 28(a)). Cuando la activación se realiza con vapor de agua se observa una dependencia lineal con la temperatura de activación y una influencia mínima del tiempo, los valores de área superficial varían notablemente con pequeños cambios en la temperatura como se puede observar en la (Figura 28(b)), comportamiento no evidenciado

para el CO₂ (Figura 28(a)), en donde el aumento del área superficial se da por el aumento de la temperatura y tiempo de activación.

El valor óptimo alcanzado para el área superficial en el rango experimental estudiado (1010 m²/g aprox.) a través de la metodología de superficies de respuesta, se encuentra para la activación con vapor de agua y las condiciones severas (temperatura 900°C y 2h). La ecuación del modelo ajustado que muestra la variación de los valores de área superficial es:

$$\begin{aligned} \text{Area Superficial} \left[m^2/g \right] = & -692.343 + (1.2213)A - (751.085)B - (1053.59)C \\ & + (1.012)AB + (1.6720)AC + (92.9725)BC \\ & - (0.1963)ABC \end{aligned} \quad (13)$$

En donde la temperatura de activación (*A*) y el tiempo de activación (*B*) están especificados en sus unidades originales °C y h respectivamente, y el tipo de gas activante (*C*), debido a que es un factor categórico toma valores de -1 para el CO₂ y +1 para el H₂O(g).

3.4 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN

Según (Gómez et al., 2010), las condiciones óptimas de producción de los carbones activados se establecen normalmente maximizando el rendimiento y el área superficial específica del carbón activado. Debido a que optimizar las diferentes variables de respuesta a las mismas condiciones de operación es difícil porque las regiones de interés de los factores son diferentes como se observa en las Figuras 25 y 28, se define una función de “deseabilidad” para cada una de las variables de respuesta involucradas (área superficial específica y rendimiento del carbón activado).

Las deseabilidades para cada respuesta se combinan para crear una sola función compuesta de deseabilidad, la cual al ser maximizada, intrínsecamente maximiza el área superficial específica y el rendimiento del carbón activado. La función deseabilidad permite introducir un coeficiente de impacto el cual cuantifica la importancia de las variables de respuesta y varía de 1 a 5, siendo

5 el valor asignado para la respuesta más importante. Comercialmente se espera que los carbones activados tengan un área superficial específica alta, por ello se le asignó el valor de impacto más alto (5) y para el rendimiento un valor intermedio (3).

Para cada corrida experimental, el software STATGRAPHICS CENTURION versión 16.1.15 calcula la deseabilidad predicha y la deseabilidad observada. La deseabilidad predicha está basada sobre los modelos de regresión desarrollados para el rendimiento y el área superficial de los carbones activados. La deseabilidad observada está basada sobre los valores experimentales de la respuesta. La Figura 29 muestra la función de deseabilidad predicha para el CO₂ y el H₂O(g).

En la Figura 29 se observa que cuando la activación física se realiza con CO₂, la deseabilidad predicha aumenta con el incremento de la temperatura y del tiempo de activación, alcanzando valores máximos (0.4 y 0.5) a tiempos de activación que oscilan entre 1.7 y 2 h y temperaturas de activación entre 860 y 900°C. En la Figura 29 (b,c) para la activación con vapor de agua, se observa que la deseabilidad predicha presentó un valor máximo en la parte interna del rango experimental, alcanzando valores de 0.5 a 0.6 a tiempos de activación comprendidos entre 1 y 1.5 h y a temperaturas de activación comprendidas entre 800 -900°C.

El punto negro observado en la Figura 29(c) representa el punto óptimo estadístico, predicho por los modelos de regresión, encontrado para la activación física en una sola etapa con una deseabilidad de (0.543). En efecto, las condiciones óptimas de operación predichas para la activación física de cuesco de palma en una etapa son: Temperatura de activación 861°C, tiempo de activación 1h y vapor de agua como gas activante, a estas condiciones el rendimiento óptimo es de 12.8% y el área superficial específica optima obtenida es de 791m²/g.

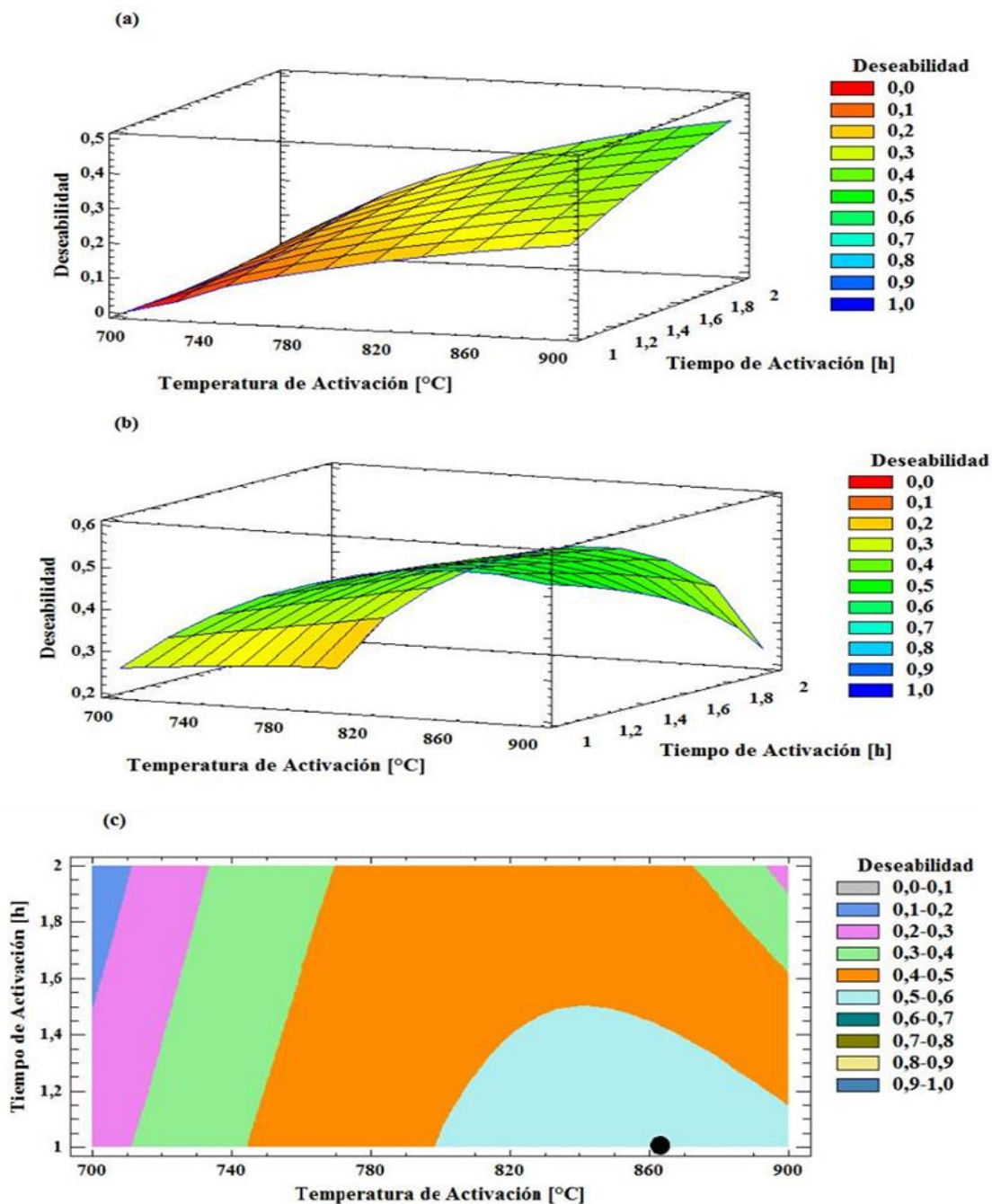


Figura 29. Superficies de respuesta para la función deseabilidad. (a) Superficie de respuesta para CO_2 ; (b) Superficie de respuesta para $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (c) Grafica de contorno para $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Por otra parte para determinar las mejores condiciones experimentales, se utilizó la deseabilidad observada, la cual se calculó en el software estadístico STATGRAPHICS CENTURION versión 16.1.15 para cada corrida experimental del diseño implementado (Figura 30).

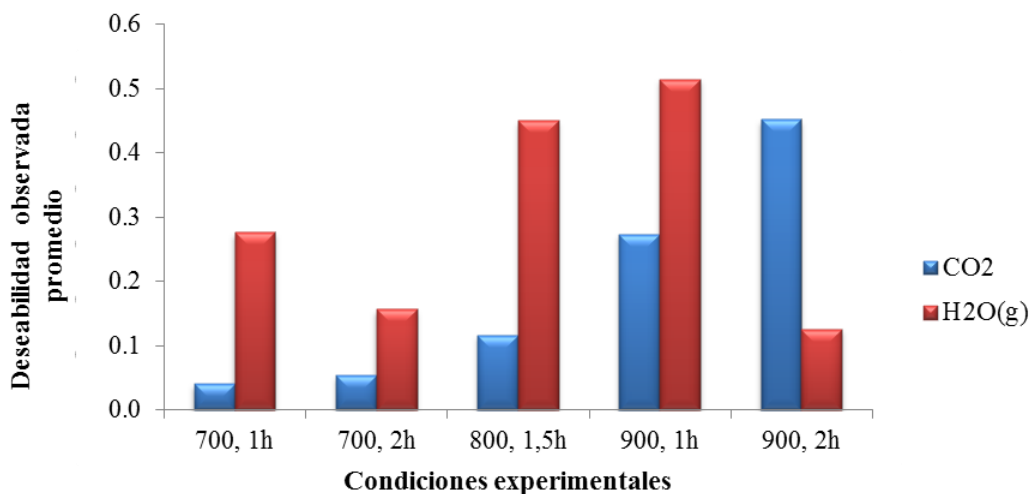


Figura 30. Deseabilidad observada experimentalmente en los tratamientos realizados.

En la Figura 30 se observa que el tratamiento experimental que mayor deseabilidad observada presentó fue el realizado a una temperatura de activación de 900°C, tiempo de activación 1h y vapor de agua como gas activante. En la Tabla 20 se presentan las condiciones óptimas de operación predichas por el modelo de regresión y las condiciones de operación favorables experimentales para la activación física en una sola etapa de cuesco de palma africana.

Tabla 20. Condiciones óptimas para la producción del carbón activado

Variable	Condiciones óptimas	
	Predichas	Experimentales
Temperatura de activación [°C]	861	900
Tiempo de activación [h]	1	1
Tipo de gas activante	H ₂ O(g)	H ₂ O(g)
Rendimiento [%]	12.8	9.50
Área superficial [m ² /g]	791	952
Tasa de calentamiento [°C/min]	10	
Flujo de gas activante [mol/min]	0.056	
Tamaño de partícula cuesco [mm]	0.85 - 2	

4. ANALISIS DE COSTOS DE PRODUCCIÓN

Los parametros de operación a nivel industrial del proceso de activacion se proponen según los resultados obtenidos para el optimo experimental, donde se obtuvo un area superficial aproximada de $952\text{m}^2/\text{g}$, en donde la activación se realizará con vapor de agua durante 1h a 900°C . A continuacion en la Figura 31 se muestran las etapas en el proceso de produccion de carbon activado y sus condiciones de operación acorde a los resultados del desarrollo experimental.

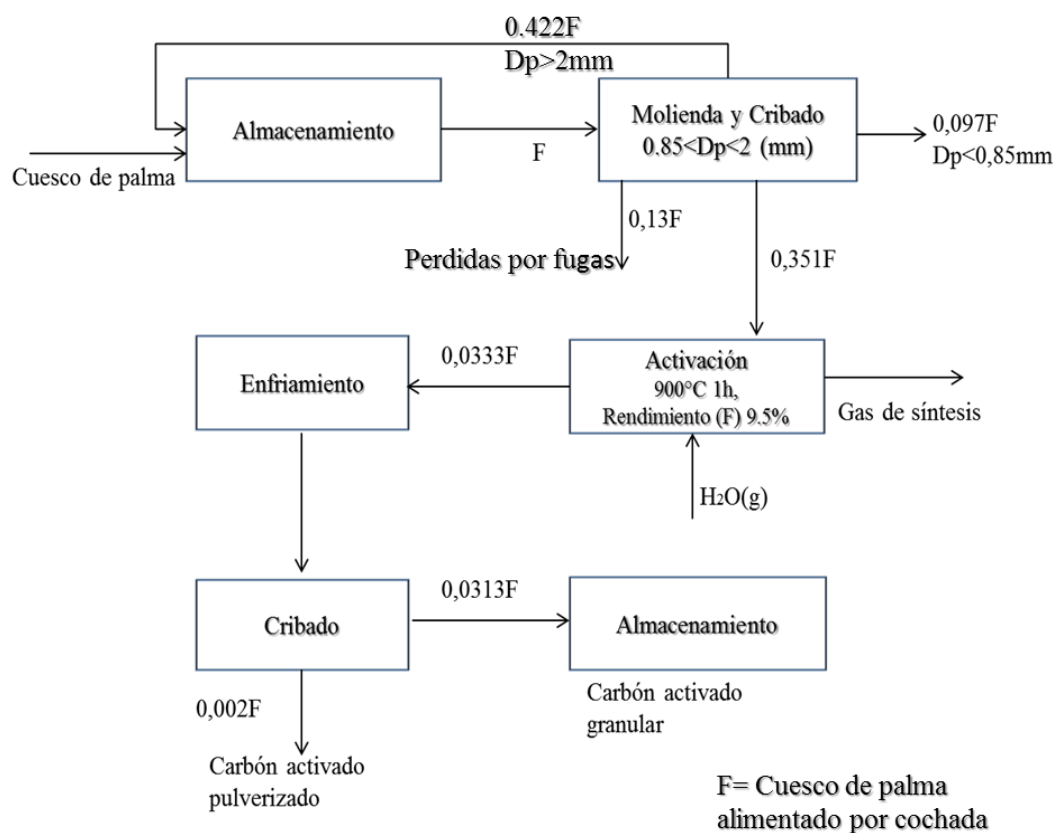


Figura 31. Esquema productivo

Los equipos principales requeridos para efectuar satisfactoriamente el proceso se resumen en la Tabla 21. La capacidad de operación de cada equipo se definio teniendo en cuenta una produccion de 3 ton/dia de carbon activado, cabe señalar que se plantea la produccion en

cochadas de duracion de 3 h (para un total de 8 cochadas diarias). En cada cochada se procesaran 11.98 ton de cuesco y se obtendran 0.375 ton de carbon activado, para un total de 3 ton/dia.

Tabla 21. Equipos principales en la producción de carbón activado

Etapas	Equipos	Capacidad
Molienda Cribado	2 Molino forrajero	4 (ton/h)
	2 Tamiz vibratorio	4 (ton/h)
Activación	Tanque de almacenamiento	10.87 m ³
	Horno vertical	4.2 ton
Enfriamiento	Enfriador rotatorio de contacto directo con vapor (300°C).	0.4 ton
	Enfriador rotario de contacto indirecto con agua de enfriamiento	
Cribado	Tamiz vibratorio	0.133 (ton/h)
Almacenamiento	Tanque de almacenamiento	7.73 m ³

El presente analisis de costos se encuentra dentro del análisis tipo V, según Turton et al. (2009) y genera un error entre $\pm [20-50\%]$. En la Tabla 22 se muestran los precios de mercado de los equipos referidos en la Tabla 21, estos se establecieron realizando cotizaciones comerciales (Alibaba) de equipos con capacidades similares o dado el caso ajustando el precio encontrado para equipos con capacidades diferentes con ayuda de la expresion $\text{Costo}_B / \text{Costo}_A = (\text{Capacidad}_B / \text{Capacidad}_A)^N$ recomendada por Turton et al. (2009) Towler& Sinnott (2008) , en donde el factor N es ajustable a cada equipo y se encuentra tabulado en Silla (2003).

Ligados a los gastos directos de compra de los equipos , se encuentran los gastos de transporte hasta la localizacion de la planta, los cuales según Silla (2003) significan aproximadamente el 10% del precio base de cada equipo.

Tabla 22. Precios comerciales de los equipos

Equipo	Potencia (kW)	Precio Base (USD)	Precio total con entrega en planta (USD)
2 Molino forrajero	7.5	6,000x2	13,200
2 Tamiz vibratorio	5.5	9,193x2	20,224.6
Tanque de almacenamiento	-----	42,061	46,267.1
Horno vertical	GN	73,000	80,300
Enfriador rotatorio de contacto directo con vapor (300°C).			
Enfriador rotario de contacto indirecto con agua de enfriamiento	5.5	29,900x2	65,780
Tamiz vibratorio	0.55	1,194	1,313.4
Tanque de almacenamiento	-----	37,711	41,482.1
Total			268,567.2

4.1 COSTO INICIAL DE INVERSIÓN.

El costo inicial de inversion es el valor del desembolso que la empresa hará en el momento de contraer la inversión, este no solo involucra costos directos como el valor de los equipos, la instalación, las tuberías, los edificios, la instrumentación, los controles, el terreno, también debe incluir costos indirectos que inciden en la construcción de la planta como los costos por ingeniería y supervisión, las tarifas de los contratistas, la contingencia entre otros.

Los valores para estos factores fueron estimados según el metodo propuesto por Peters & Timmerhaus (Peters & Timmerhaus, 1991; Couper, 2003) y los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 23.

Tabla 23. Costos iniciales de inversión para la producción de carbón activado

Inversión	Factor	Costos totales de inversión (USD)
Compra y transporte de equipos	C_e	268,567.2
instalación de equipos	$0.45C_e$	120,855.24
Instrumentación y controles	$0.09C_e$	24,171.048
Tuberías	$0.16C_e$	42,970.752
Instalaciones eléctricas	$0.1C_e$	26,856.72
Edificios y servicios	$0.25C_e$	67,141.8
mejoras de terreno	$0.13C_e$	34,913.736
Instalaciones de servicios industriales	$0.4C_e$	107,426.88
Terreno	$0.06C_e$	16,114.032
Ingeniería y supervisión	$0.33C_e$	88,627.176
Gastos de construcción	$0.39C_e$	104,741.208
Honorarios de contratistas	$0.17C_e$	45,656.424
Contingencia	$0.34C_e$	91,312.848
Capital de trabajo	$0.68C_e$	182,625.696
Costo total de capital de inversión		1,221,980.76

En la Tabla 23 el término capital de trabajo hace referencia al monto de dinero invertido en los recursos que requiere la empresa para poder operar, como los insumos, las materias primas y el pago mensual de los gastos de funcionamiento entre otros.

4.2 COSTOS TOTALES DE MANUFACTURA

Los costos de manufactura están vinculados a los gastos generados por la producción del carbón activado, estos costos se calcularon según el método planteado por Turton et al. (2009), considerando que la planta funcionará 320 días, 24h día (7,680 h de funcionamiento) y 3 turnos hombre diarios, en donde por cada turno trabajan 15 operarios. El consumo de utilidades en la

planta fue calculado según lo requerimientos del proceso. El resumen de las anualidades estimadas se pueden observar en la Tabla 24.

Tabla 24. Costos totales de manufactura en la producción de carbón activado

Parámetro		Factor	Costo anual (USD)
Materias primas [C_{RW}]	Cuesco de palma	\$0.01/kg	307,200
	Gas natural	\$0.42/m ³ ^[1]	190,427
	Utilidades Vapor	\$29.29/1,000kg ^[1]	721,447
	[C_{UT}] Agua de enfriamiento	\$14.8/1,000m ³ ^[1]	80
	Electricidad	\$0.06/kW ^[1]	13,617
Labores de operación [C_{OL}]		\$7.3/día*operario	105,600
Directores supervisores y labores eléctricas		0.18 C_{OL}	19,008
Mantenimiento y reparación		0.06FCI	61,394.46
Suministros operativos		0.009FCI	9,209.169
Cargos de laboratorio		0.15 C_{OL}	15,840
Patentes y regalías		0.03COM	62,941.08745
Costos directos de manufactura			1,506,763.716
Depreciación		0,1FCI	102,324.1
Impuestos y seguros locales		0,032FCI	32,743.712
Costos generales de planta		0.708 C_{OL} +0.036FCI	111,601.476
Costos fijos de manufactura			246,669.288
Costos de administración		0.177 C_{OL} +0.009FCI	27,900.369
Costos de distribución y venta		0.11COM	230,783.9873
Investigación y desarrollo		0.05COM	104,901.8124
Costos generales de manufactura			363,586.1687
Costos totales de manufactura [COM]			2,117,019.173

FCI= Capital fijo de inversión, [Costo total de capital de inversión- (Costo terreno+costo de capital de trabajo)], FCI= US\$1'023,241. [1] Tomados de Turton et al. (2009)

4.3 RENTABILIDAD

El ingreso del proyecto planteado radica en la venta del carbón activado producido a partir de cuesco de palma africana. La capacidad productiva de la planta es de 3 ton/día (960 ton anualmente) y para ello se consumen 30,720 ton de cuesco de palma, razón por la cual el proceso presenta un rendimiento de 3,1% con respecto a la materia prima empleada. Considerando un valor de mercado del carbón activado promedio \$2.53/kg (ICIS, 2005), se genera un posible ingreso anual de \$2'428,800.

La viabilidad a largo plazo del proyecto, depende de la recuperación y maximización de la inversión realizada. El tiempo necesario para alcanzar la recuperación total de la inversión se puede estimar mediante la revisión del flujo de caja y el número de años de duración del proyecto, depende de la forma y el tiempo en la que se desembolsa el capital fijo de inversión (costo total de inversión – [costo del terreno y el capital de trabajo]), esta relación se analizó con ayuda de la hoja de cálculo Capcost, recomendada por Turton et al. (2009), y los resultados obtenidos se resumen en la Figura 32.

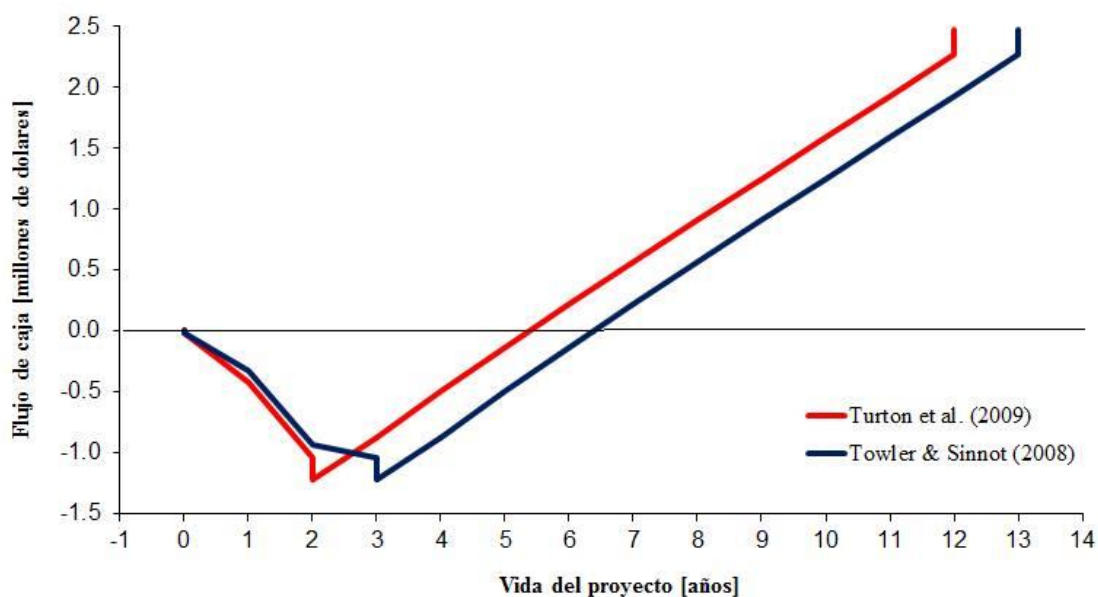


Figura 32. Flujo de caja del proyecto

Turton et al. (2009) recomienda que el desembolso total del capital fijo de inversión se de los primeros dos años de inicio del proyecto (40% 1 año y 60% en el 2 año) con lo cual se recupera el monto a los 5.2 años, a su vez Towler & Sinnott (2008) proponen que el desembolso total se

de a los 3 años de iniciado el proyecto (30% 1 año, 60% en el 2 año y 10% en el 3 año), con lo que se recupera la inversion a los 5.4 años como se muestra en la Figura 32. De lo anterior se puede inferir que la recuperacion de la inversion en cualquiera de los casos planteados es posible poco despuesde de 3 años de inicio de operación de la planta.

Un parametro que permite observar si se cumple el objetivo de maximizar la inversión es el valor presente neto (VPN), que para este proyecto tiene un valor de \$1'310,000 a una tasa de interes del 5%, al ser positivo y considerablemente mayor a cero se deduce que la inversion es rentable (Tasa interna de retorno 24.16%), genera ganancias y el proyecto podria continuar a una siguiente fase de evaluacion.

4.4 SENSIBILIDAD DEL PROYECTO

La variación en los factores y en los supuestos usados para realizar el análisis de costos descrito anteriormente, conllevan a cambios en el desempeño económico (por ejemplo, el flujo de caja) de todo el proyecto. Por lo tanto es importante observar las implicaciones de la variación de algunos de estos factores en la rentabilidad del proyecto planteado. La Tabla 25 muestra los resultados del análisis de sensibilidad mediante la variación de 5 factores principales por la prolongación de $\pm 30\%$ del costo base de cada uno.

Tabla 25. Análisis de sensibilidad para el valor presente neto

Parámetro	Costo base (CB) USD	Valor presente neto (millones USD)		Variación ± (%)
		CB -30%	CB +30%	
Precio materia prima	10/tn	1.88	0.75	43.5
Precio del carbón activado	2.53/kg	-2.31	4.93	276.3
Capacidad de producción	3 ton/día	-1.74	4.36	232.8
Capital total de inversión	1,221,981	1.87	0.75	42.7
Costo total de manufactura	2,117,019	4.28	-1.66	226.7

De la Tabla 25 se nota que la variación en el precio de la materia prima, perturba el valor presente neto del proyecto, pero no afecta la rentabilidad del proyecto, ya que en ambos casos sigue siendo mayor que cero. Por el contrario el precio del carbono activado produce el mayor efecto en el VPN de la propuesta ($\pm 276\%$), esto posiblemente por que es el único medio de ingresos de la planta. Cuando el precio del producto es \$1,77/kg el VPN es negativo, por lo cual a estas condiciones el proyecto es inviable. Por su parte la capacidad de producción afecta significativamente la rentabilidad del proyecto, cuando la producción de carbono activado es de 3,9 tn/día el valor del VPN aumenta a \$4'930,000, pero si la producción disminuye a poco más de 2 tn/día la propuesta no es rentable. La variación del capital total de inversión no influye en la rentabilidad del proyecto, ya que para las variaciones realizadas el VPN es mayor a cero. A diferencia de una disminución del 30% en el costo total de manufactura, la cual hace el proyecto inviable.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados de esta investigación confirman que es posible la producción de carbón activado con características aceptables, a partir de hueso de palma africana (endocarpio del fruto de palma de aceite) mediante la activación física en una sola etapa de calentamiento, proceso que permite ahorrar en tiempos de operación y costos generales, en comparación al proceso convencional de activación física en dos etapas.

Se realizaron isotermas de adsorción de azul de metileno las cuales se ajustaron mejor al modelo BET y permitieron estimar el área superficial específica de los carbones activados obtenidos. Al comparar con algunos carbones activados comerciales del mismo tamaño granulométrico, los carbones activados obtenidos con vapor de agua y temperatura de activación mayor a 800°C presentaron mejores características respecto al área superficial específica y número de azul de metileno. Por otra parte, la energía de adsorción media calculada usando el modelo de isoterma de Dubinin-Raduskevich permitió determinar que la adsorción de azul de metileno posiblemente se dio de manera física, proceso que es poco selectivo y reversible.

A través del análisis de varianza (ANOVA) del modelo experimental ²³ propuesto en este estudio se determinó que la temperatura de activación y el tipo de gas activante, así como su sinergismo fueron las variables más influyentes sobre el rendimiento y área superficial específica de los carbones activados obtenidos. A temperaturas de activación altas (900°C), las reacciones de activación y los procesos de transferencia de masa y calor se vieron favorecidos; el tamaño de la molécula y la reactividad del vapor de agua influyeron positivamente en el área superficial y negativamente en el rendimiento del carbón activado.

Con respecto al tiempo de activación, este produjo efectos considerables en el rendimiento del carbón activado. A temperaturas altas (900°C), el tiempo influyó significativamente en el área superficial cuando la activación física fue con CO₂ (obteniéndose el doble de área superficial a 2h con respecto a 1h); con vapor de agua el tiempo no fue significativo ya que a 900°C-2h la pérdida de carbono fijo fue tan grande (92.6%), que posiblemente se produjo un colapso de la estructura porosa definida a tiempos menores.

Usando la metodología de superficie de respuesta y la optimización multirespuesta se concluye que las condiciones de operación favorables para la producción de carbón activado evaluada en este estudio, son las siguientes: vapor de agua como gas activante, temperatura de activación 900°C, tiempo de activación 1h, tasa de calentamiento 10°C/min, flujo de vapor de agua 0.056 mol/min y tamaños de partícula del cuesco de palma entre 0.85mm y 2mm, alcanzando áreas superficiales estimadas del orden de 952m²/g y un rendimiento del 9.5% aprox.

Los resultados del análisis de prefactibilidad económica indicaron que el proyecto de una planta de producción de carbón activado por activación física en una sola etapa del cuesco de palma africana con una capacidad de producción de 3 tonCA/día resultaría factible económicamente, debido a que el valor presente neto es positivo y la tasa interna de retorno del proyecto superior a 24.16%, lo cual valida la factibilidad económica del proyecto.

A través de un análisis de sensibilidad, se determinó que el precio del carbón activado, la capacidad de producción y los costos totales de manufactura son los parámetros del análisis económico que más efecto producen sobre el VPN, llegando este último a ser negativo cuando se variaron negativamente los parámetros mencionados anteriormente, volviendo no factible el proyecto. Por ende, para posibles análisis económicos posteriores de este proyecto deben realizarse análisis más detallados para definir los parámetros que produzcan mucha incertidumbre como los anteriormente mencionados (variaciones mayores al 220% del VPN).

Dado el enfoque exploratorio de esta investigación existen muchas recomendaciones entre las cuales destacan: estudiar el efecto del flujo molar de gas activante, la tasa de calentamiento y el tamaño de partícula del cuesco de palma africana en la activación física en una sola etapa; establecer la capacidad de adsorción de otras sustancias (liquidas o gaseosas) de los carbones activados obtenidos; realizar pruebas de área superficial BET para comparar con las áreas superficiales obtenidas por el método del azul de metileno en este estudio y por último, realizar de manera experimental una comparación entre la activación física en una etapa y dos etapas a las mismas condiciones de operación para establecer las diferencias en el rendimiento y área superficial específica de los carbones activados, así como diferencias en el análisis de prefactibilidad económica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ada, K., Ergene, A., Tan, S., Yalcin, E. (2009). "Adsorption of remazol brilliant blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies". *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 637-644.
- Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A. (2008). "Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies". *Dyes and Pigments*, 76, 282-289.
- Báez, H.A. (2005). "Estudio técnico-económico de los procesos de prensado, desfibrado y sedimentación en una planta de beneficio de aceite de palma". (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Brina, R. & Battisti, A. (1987). "Determination of the specific surface area of solids by means of adsorption data". *Journal of Chemical Education*, 64(2), 175-176.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F. (2003). "The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons". *Microporous and Mesoporous Materials*, 57, 273-282.
- Chilton, N., Jack, N.L., Wayne, E.M., Ramu, M.R. (2002). "Freundlich adsorption isotherms of agricultural by product based powdered activated carbons in a geosmin-water system". *Bioresource Technology*, 85(2), 131-135.
- Cortes, V.J. (2009). "Carbón". Cataluña, España: Universidad de Sevilla.
- Couper, J.R. (2003). "Process Engineering Economics". New York, Estados Unidos: Marcel Dekker.
- Deniz, F. (2014). "Optimization of biosorptive removal of dye from aqueous system by cone shell of Calabrian pine". *The Scientific World Journal*, 2014, 1-10.

- Devnarain, P.B., Arnold, D.R., Davis, S.B. (2002). "Production of activated carbon from South African sugar cane bagasse". Process South African Sugarcane Technology Association, 76, 477–489.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera, J., Sanchez, M. (2007). "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous - A review". Journal of Environmental Management, 85(4), 833-846.
- Dubinin, M.M. & Radushkevich, L.V. (1947). "The equation of the characteristic curve of activated charcoal. Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, 55, 331.
- Ebadi, A., Mohammadzadeh, J.S.S., Khudiev, A. (2009). "What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?". Adsorption, 15, 65-73.
- El-Hendawy, A.A., Samra, S.E., Girgis, B.S. (2001). "Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 180(3), 209-221.
- FEDEPALMA. (2015, 22 de septiembre). "Producción nacional de aceite de palma alcanza cifra record de un millón 200 mil toneladas". Recuperado de <http://web.fedepalma.org/produccion-aceite-palma>.
- Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2002). "Activated carbon technology". Nuclear Plant Journal, 20(5), 7.
- Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". Chemical Engineering Journal, 156, 2-10.
- Galán, J. (2013). "Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos". (Tesis de doctorado). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- García, J.A., Cárdenas, M.M., Yáñez, E.E. (2010). "Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia". PALMAS, 31(2), 41-48.

- García, V.K. & Machado, R.A. (2011). “Diseño preliminar de una planta para la obtención de carbón activado”. (Tesis de pregrado). Universidad de Oriente, Puerto La Cruz, Venezuela.
- Giles, C., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). “A system of classification of solution absorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”. *Journal Chemical Society*, 3973-3993.
- Girgis, B.S., Yunis, S.S., Soliman, A.M. (2002). “Characteristics of activated carbon from peanut hull in relation to conditions of preparation”. *Materials Letters*, 57(1), 164-172.
- Gómez, A., Rincón, S., Klose, W. (2008). “Pirólisis de Biomasa: Cuesco de Palma de Aceite”. Kassel, Alemania: Kassel University Press GmbH.
- Gómez, A., Rincón, S., Klose, W. (2010). “Carbón Activado de Cuesco de Palma: Estudio de Termogravimetría y Estructura”. Kassel, Alemania: Kassel University Press GmbH.
- Gonzalez, J.F., Roman, S., Encinar, J.M., Martinez, G. (2009). “Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 134–141.
- Goyal, M., Singh, S., Bansal, R.C. (2004). “Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons”. *Carbon Science*, 5(4), 170-179.
- Guo, Z., Liu, X., Huang, H. (2015). “Kinetics and thermodynamics of reserpine adsorption onto strong acidic cationic exchange fiber”. *PLoS ONE*, 10(9).
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. (2008). “Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology”. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 324-332.
- ICIS (2005, 2 de Diciembre). “Chemical profile activated carbon”. Recuperado de <http://icis.com/resources/news/2005/12/02/544570/chemical-profile-activated-carbon/>.
- Inel, O., Tümsük, F. (2000). “The measurement of surface areas of some silicates by solution adsorption”. *Turkish Journal of Chemistry*, 24, 9-19.

- Jiménez, J. & González, D.F. (2014). “Producción de carbón activado química y físicamente a escala laboratorio a partir de carbón mineral y su aplicación en la adsorción de oro de soluciones cianuradas sintéticas”. (Tesis de pregrado). Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.
- Kadir, S.A., Matali, S., Mohamad, N.F., Rani, N.H.A. (2014). “Preparation of activated carbon from oil palm empty fruit bunch (EFB) by steam activation using response surface methodology”. *International Journal of Materials Science and Applications*, 3(5), 159-163.
- Kannan, N. & Sundaram, M.M. (2001). “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study”. *Dyes and Pigments*, 51, 25-40.
- Kopp, O.C. (1997). “Coal properties and their influence on air activation”. *Carbon*, 35(12), 1765-1779.
- Langmuir, I. (1918). “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”. *Journal American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Levenspiel, O. (2004). “Ingeniería de las Reacciones Químicas”. México: Limusa Wiley.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., Xia, H. (2008). “Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars”. *Industrial Crops and Products*, 28, 190–198.
- Lua, A.C. & Guo, J. (2000). “Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal”. *Carbon*, 38, 1089-1097.
- Lua, A.C., Yang, T., Guo, J. (2004). “Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells”. *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, 72(2), 279-287.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006). “Activated Carbon”. Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 0080444636.

- Martínez, J.M.M. (1990). “Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones”. Universidad de Alicante. ISBN: 8486809339.
- Martínez, G. (Octubre, 2013). “Panorama de la agroindustria palmera-retos y oportunidades”, *La agroindustria de la palma de aceite: un negocio sostenible e inclusivo*. Seminario llevado a cabo por FEDEPALMA, APE y la Universidad de la Sabana, Bogotá, Colombia.
- Medina, P.D. & López, A.M. (2011). “Análisis crítico del diseño experimental 2k sobre casos aplicados”. *Scientia Et Technica*, 17(47), 101-106.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Bjornbom, E., Zanzi, R., Budinova, T., Petrov, N. (2001). “Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass”. *Fuel Processing Technology*, 70(1), 53-61.
- Moussavi, G. & Khosravi, R. (2011). “The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste”. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(10), 2182-2189.
- Ofomaja, A.E., Naidoo, E.B., Modise, S.J. (2010). “Biosorption of copper (II) and lead (II) onto potassium hydroxide treated pine cone powder”. *Journal of Environmental Management*, 91(8), 1674-1685.
- Ospina, V.M., Buitrago, R., Lopez, D.P. (2014). “Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera”. *Tecno Logicas*, 17(32), 75-84.
- Peters, M.S., & Timmerhaus, K.D. (1991). “Plant Design and Economics for Chemical Engineers”. New York, Estados Unidos: McGraw-Hill.
- Potgieter, J.H. (1991). “Adsorption of methylene blue on activated carbon: An experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms”. *Journal of Chemical Education*, 68(4), 349-350.
- Samiey, B. & Adollahi, J.S. (2015). “A new approach for analysis of adsorption from liquid phase: A critical review”. *Journal Pollution Effects & Control*, 3(2), 1-9.

- Savova, D., Apak, E., Ekinici, E., Yardim, F., Petrov, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V. (2001) "Biomass conversion to carbon adsorbates and gas". *Biomass and Bioenergy*, 21(2), 133-142.
- Shabanzadeh, A. (2012). "Production of activated carbon within the indirect gasification process". (Tesis de maestria). Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suecia.
- Silla, H. (2003). "Chemical Process Engineering: Design and Economics". New York, Estados Unidos: Marcel Dekker.
- Sumathi, S., Bhatia, S., Lee, K.T., Mohamed, A.R. (2009). "Optimization of microporous palm shell activated carbon production for flue gas desulphurization: Experimental and statistical studies". *Bioresource Technology*, 100(4), 1614-1621.
- Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A. (2009). "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes". Boston, Estados Unidos: Prentice Hall.
- Towler, G. & Sinnott, R. (2008). "Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design". San Diego, Estados Unidos: Elsevier.
- Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Zanariah, C.W. (2015). "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Zapata, Z., Rojas, D.A., Arenas, E., Chejne, F., Londoño, C., Pérez, J.D. (2005). "Producción de carbón activado a partir de carbón subituminoso en reactores de lecho fluidizado por proceso autotérmico". *Dyna*, 147, 47-56.